



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE CONSTANTES DE REPARTO
POR CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO EN
PRESENCIA DE MECANISMOS SIMULTANEOS DE RETENCION

T E S I S

QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE
QUIMICO
PRESENTA

JOSE IGNACIO ULACIA FRESNEDO

MEXICO, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Para la realización de este trabajo se requirió de:

518 hojas de papel bond de 36 Kg, una cinta para máquina de escribir, 5 hojillas de corrector, 28 cenas forzadas, 2378 horas de sano esparcimiento, 6 columnas cromatográficas, una jeringa de 1 μ l, 4 regaños por llegar demasiado tarde a casa, un frasco de vitaminas (que aún no las acabo), 56 horas de búsqueda bibliográfica, 45 horas de frustración bien merecidas, 9 septa, 5 crisoles de porcelana y 5 de fierro, 8 cajas de galletas, 3 peleas con la novia, 8 revisiones de tesis con 5 transcripciones, 119 horas de discusiones muy fructíferas, 57 desveladas, mucho apoyo moral, 1256 horas de una " chacotiza " interminable, muchísimos acentos y correcciones de lenguaje, 8 refrescos, 100 g de Chromosorb P, una limpieza del cromatógrafo de gases, 36 tanques de gasolina, 139 personas interesadas en la fecha del examen, 4 viajes, medio mililitro en total de algunos alcoholes, 840 horas de trámites escolares, 15 libros y 32 referencias bibliográficas, el préstamo de varias calculadoras, no se cuantos recordatorios debidos al despiste, aproximadamente un año y medio de mi vida estudiantil y una infinidad de apoyo y comprensión.

Por esto y mucho más, agradezco a todas las personas que contribuyeron directa o indirectamente a la realización de esta tesis.

José Ignacio Ulacia Fresneda

Agosto de 1983

- 0.0 INDICE

- 1.0 Prólogo
- 2.0 Introducción
 - 2.1 Cromatografía
 - 2.2 Revisión histórica
 - 2.2.1 Revisión general
 - 2.2.2 Modelos de retención
 - 2.3 Modelo de retención de Wilson
 - 2.4 Isotermas no lineales
 - 2.5 Adsorción
 - 2.6 Influencia de la forma de las isotermas sobre el perfil del pico cromatográfico
 - 2.7 Teoría general de la retención
 - 2.8 Mecanismos simultáneos de retención
 - 2.9 Modelos propuestos
 - 2.9.1 Modelo de Conder
 - 2.9.2 Modelo de Martire-Riedl
 - 2.9.3 Modelo de Liao-Martire

- 3.0 Método propuesto
 - 3.1 Hipótesis de trabajo
 - 3.2 Construcción del modelo
 - 3.3 Observaciones
 - 3.4 Comparación

4.0 Parte experimental

4.1 Materiales, equipo y reactivos

4.2 Columnas

4.3 Temperatura

4.4 Presión

4.5 Flujos

4.6 Tiempo muerto

4.7 Alcoholes

4.8 Confiabilidad del método

4.9 Ecuaciones

5.0 Resultados y discusión

5.1 Columnas

5.2 Temperatura

5.3 Presión

5.4 Flujos

5.5 Tiempo muerto

5.5.1 Tiempo muerto proporcionado por el metano

5.5.2 Series homólogas

5.6 Alcoholes

5.6.1 Método CONPAC

5.6.2 Método de Conder

5.6.3 Comparaciones

5.7 Confiabilidad del método CONPAC

5.7.1 Linealidad de la isoterma de reparto

5.7.2 Ajuste de CONPAC a datos experimentales

- 5.7.3 Consistencia de resultados
- 5.7.4 Columna sin fase líquida
- 5.7.5 Reducción del area de adsorción
- 5.7.6 Observaciones

5.8 Estudios posteriores

- 5.8.1 Areas y energías de adsorción
- 5.8.2 Constantes a dilución finita
- 5.8.3 Tiempos muertos específicos

6.0 Conclusiones

7.0 Bibliografía

A.1 Programa de cálculo (CONPAC)

A.2 Análisis de propagación de errores

A.3 Lista de variables

1.0 Prólogo

En este trabajo se introduce un nuevo método de cálculo para la determinación de constantes de partición mediante la utilización de la cromatografía gas-líquido.

Se pretende eliminar las desventajas que presentan las técnicas hasta ahora propuestas y reducir al máximo las posibles fuentes de error debidas al criterio subjetivo del investigador, procurando así obtener una técnica más confiable.

Esta determinación es bastante complicada ya que por lo general, en un sistema cromatográfico se presentan varios mecanismos simultáneamente en la retención.

La adquisición de información y su procesamiento, se llevó a cabo mediante la utilización de una microcomputadora, diseñándose expreso el método de cálculo. La utilización de este método sin la ayuda de equipo automático sería bastante compleja debido a que la cantidad de información que es necesario manejar es elevada.

Se ha escogido el sistema escualano-alcoholes para permitir la comparación de los resultados obtenidos por este método contra el método propuesto por Conder (11) para el mismo sistema.

La importancia de la determinación de constantes de reparto estriba en que con base en ellas se pueden calcular una gran cantidad de parámetros fisicoquímicos como coeficientes de actividad, entalpias de solución y constantes de complejación, entre otros.

2.0 Introducción

2.1 Cromatografía.-

En general, la cromatografía es una técnica que permite la separación de sustancias que se encuentran en una mezcla. Se desconoce la fecha de su aparición pero las primeras referencias datan de mediados del siglo pasado. En las últimas décadas el desarrollo ha sido considerable y hoy en día es una de las herramientas más poderosas en el análisis químico. La técnica se ha diversificado y presenta varias modalidades tales como: la cromatografía en papel, la cromatografía en capa fina, la cromatografía en columna, la cromatografía de gases y la cromatografía de líquidos de alta eficiencia.

Aun cuando su uso más difundido es como una herramienta de análisis, también se han hecho esfuerzos para utilizarla en la determinación de algunas propiedades termodinámicas. En este sentido puede ofrecer algunas ventajas gracias a las pequeñas cantidades de muestra que son necesarias y que, al ser un método de separación en sí misma, no requiere de muestras de alta pureza.

2.2 Revisión histórica.-

2.2.1 Revisión general.-

En esta sección se presentará una breve revisión histórica del desarrollo de la cromatografía (1)(2).

En 1834, Runge empieza a utilizar papel y tela para la separación de mezclas de colorantes y extractos vegetales.

En 1878 se utiliza una cinta de papel como herramienta para el análisis de pigmentos, hidrocarburos, leches y cervezas. Este trabajo fué efectuado por Goppelsroeder.

De 1897 a 1903, Day introduce la cromatografía en columna para la separación de muestras del petróleo a través de una columna empacada con tierra de fuller.

En 1906, Tswett logra separar los pigmentos de los cloroplastos mediante la utilización de una columna empacada con carbonato de calcio y éter etílico como eluyente. Reconoce además los principios fundamentales involucrados, sus posibilidades como técnica general de separación y acuña el término " cromatografía ".

En 1931 se logra la separación de las Xantofilas de la yema de hevo mediante la cromatografía líquido-sólido.

A partir de 1940 se produce un desarrollo rápido tanto en en las aplicaciones cromatográficas al análisis cualitativo y cuantitativo como en las aplicaciones no analíticas.

En 1940, Wilson presenta el primer estudio teórico sobre la cromatografía. En este estudio se consideran equilibrios rápidos, isotermas de adsorción lineales y de manera cualitativa, se consideran los fenómenos de difusión, la relación de adsorciones del soluto y las isotermas no lineales.

En 1941, Tiselius desarrolla la cromatografía líquida y presenta técnicas como el análisis frontal, análisis por elución y el desarrollo por desplazamiento. En 1948 recibe el premio Nobel por sus trabajos en electroforesis y análisis por adsorción. También en este mismo año Martín y Synge presentan el primer

modelo que puede describir la eficiencia de las columnas cromatográficas. A su vez desarrollan la cromatografía líquido-líquido y por sus trabajos, reciben el premio Nobel en 1952.

En 1944, se desarrolla la cromatografía en papel y en 1946 Claesson introduce la cromatografía líquido-sólido con análisis frontal y análisis por desplazamiento.

En 1949, Martin contribuye al establecimiento de la relación entre la retención y los parámetros termodinámicos de las constantes de equilibrio.

En 1952, James y Martin introducen la cromatografía gas-líquido.

En 1955, Glueckauf presenta la primera ecuación que relaciona la altura equivalente de un plato teórico en función del tamaño de partícula, la difusión debida al empacado y la difusión de película debida al intercambio de iones.

En 1956, van Deemter y colaboradores desarrollan la teoría de velocidad (rate theory) por medio de una distribución gaussiana.

En este mismo año se empiezan a formular teorías para la determinación de las constantes de reparto. A partir de entonces se diversifica la postulación de nuevos modelos y la literatura que surge en este campo es considerable (4).

En 1965, Giddings revisa y extiende las teorías cromatográficas y en 1968, Conder y Purnell proporcionan un estudio detallado de los fenómenos asociados con la retención.

Gracias al desarrollo teórico y tecnológico surgen nuevas técnicas como la cromatografía de gases en columnas capilares, sugerida por Martin en 1956 y desarrollada teórica y práctica-

mente por Golay en 1958 y la cromatografía líquida de alta eficiencia en los años comprendidos de 1965 a 1969 por varios autores (5).

2.2.2 Modelos de retención.-

Los modelos de retención propuestos inicialmente podían explicar satisfactoriamente el comportamiento de la mayoría de los sistemas cromatográficos, pero en muchos casos los resultados obtenidos eran incongruentes y en algunos casos contradictorios. Esta falta de consistencia se debía a que los modelos propuestos consideraban isoterms lineales y que tanto el soluto como el disolvente se comportaban de manera ideal en la columna, y no se consideraba la presencia de mecanismos simultáneos de retención.

Posteriormente se empezaron a estudiar los diferentes factores que influyen en el proceso cromatográfico y se estudiaron las formas de las isoterms para determinar en qué rangos se podía formular un modelo más congruente.

El estudio formulado por Conder y Purnell (5)(7) relaciona el volumen de retención de una zona de concentración constante con respecto al gradiente de distribución de la isoterma, incluyen a su vez un término que relaciona la presión del gas a la entrada y a la salida de la columna y consideran factores debidos al incremento de fracción mol de soluto en la fase móvil debidos al decremento de la presión. Así mismo desarrollan ecuaciones para los casos de dilución infinita, consideran la no idealidad del gas portador y dan límites de presión para

la aplicación del modelo.

Basados en la teoría general de la retención, algunos investigadores dieron interpretaciones de los resultados obtenidos y desarrollaron varios métodos de cálculo para la constante de reparto. Son de interés para este trabajo los estudios realizados en el campo de la cromatografía gas-líquido (8)(9)(10).

Conder (11) propone un método que fue probado por Cadogan y colaboradores (12) y posteriormente utilizado para la determinación de constantes de complejación (13).

Viendo las desventajas que introducía el método de Conder, Martire y Riedl (14), Liao y Martire (15) y otros (16), proponen métodos que corrigen las fuentes de error de las técnicas anteriores y procuran que sus algoritmos de cálculo matemático se realicen de una manera más rápida y con una cantidad menor de trabajo experimental.

Posteriormente se han hecho muchos trabajos tanto en el campo de las aplicaciones de la cromatografía de gases al análisis cualitativo y cuantitativo como en las aplicaciones no analíticas.

Sabemos de antemano que en esta revisión falta una infinidad de trabajos y nombres de investigadores que dieron un impulso considerable al desarrollo de la cromatografía pero sería superfluo el listarlas en su totalidad. Para un estudio más detallado de el desarrollo de la cromatografía en general; se puede recurrir a algunas revisiones bastante extensas (2)(3) y en cuanto a las aplicaciones no analíticas a la revisión reali-

zada por Laub y Pecksok (17).

A pesar de las ventajas que, sobre los métodos estáticos, presenta la cromatografía como herramienta para la determinación de parámetros termodinámicos, la falta de modelos de cálculo que permitan obtener valores confiables con poco trabajo experimental ha impedido que se popularice en este campo.

En este trabajo se presenta un modelo que permite reducir considerablemente la cantidad de trabajo experimental sin que las aproximaciones realizadas involucren errores debidos al criterio del investigador. Con ésto se pretende que las ventajas que presentan los métodos dinámicos de determinación, y en especial la cromatografía, sean utilizados racionalmente.

Entre las aplicaciones no analíticas de la cromatografía podemos mencionar las siguientes (17):

- a) La determinación de constantes de partición.
- b) La determinación de coeficientes de actividad.
- c) La determinación de constantes de complejación.
- d) El cálculo de entalpías de adsorción y solución.
- e) La determinación de coeficientes viriales.
- f) El cálculo de constantes de velocidad de reacción.
- g) La determinación de constantes de difusión.
- h) La determinación de áreas de adsorción.

2.3 Modelo de retención de Wilson (18).-

Debido a que este modelo permite visualizar los fenómenos

de retención de una manera sencilla, creemos que es necesario incluirlo para un mejor entendimiento del tratamiento posterior.

Se propone que un soluto " S " se encuentra repartido entre una fase móvil y una fase estacionaria de acuerdo con el siguiente equilibrio:



Llamemos " c " a la concentración de soluto en fase móvil y " q " a la concentración de soluto en fase estacionaria, y definamos a la constante de retención del sistema como:

$$K = \frac{q}{c} \quad (2.1)$$

El parámetro fundamental que mide la retención en un sistema cromatográfico es el volumen de retención " V_R " que está definido como el volumen de fase móvil que tiene que fluir a través de la columna para que eluya el soluto. Este parámetro se puede calcular fácilmente mediante la utilización del tiempo de retención " t_R " y el flujo volumétrico de fase móvil " F " de la columna mediante la siguiente expresión:

$$V_R = t_R F \quad (2.2)$$

Si un soluto, en su paso por la columna, no se retiene, se

obtendrá un volumen de retención que corresponde al volumen libre, no empacado, del sistema. Este volumen se conoce como volumen muerto " V_m " y se puede calcular con el tiempo de retención de este soluto, al que se llama tiempo muerto " t_m ".

Para que un soluto avance por la columna cromatográfica se tiene que encontrar en la fase móvil. Definamos al factor de capacidad como la cantidad de soluto que se encuentra en fase estacionaria entre la cantidad de soluto que se encuentra en fase móvil.

$$k' = \frac{n_e}{n_m} = \frac{q \phi_e}{c V_m} = K \frac{\phi_e}{V_m} \quad (2.3)$$

donde ϕ_e es una propiedad extensiva del sistema considerado, por ejemplo, es el volumen de fase estacionaria en el caso de un mecanismo de partición ó el area de adsorción por gramo de soporte en el caso de adsorción.

La velocidad de migración promedio del soluto " v_s " queda expresada como:

$$v_s = \frac{v}{(1 + k')} \quad (2.4)$$

donde " v " es la velocidad promedio del gas portador.

Podemos observar que si no existe retención del soluto en el sistema, el valor del factor de capacidad será cero y éste viajará a la misma velocidad que la fase móvil. Por lo que el factor de capacidad del soluto en el sistema quedará impuesto por las características del sistema y las condiciones de trabajo.

Como la velocidad del soluto está relacionada con el tiempo de retención y la longitud de la columna " L " por medio de la expresión 2.5 :

$$v_s = \frac{L}{t_r} \quad (2.5)$$

que substituida en la ecuación 2.2 y en la 2.4 se obtiene:

$$V_r = V_m (1 + k') \quad (2.6)$$

y con el factor de capacidad de la ecuación 2.3 , llegamos a la expresión final que nos relaciona el volumen de retención con la constante de retención del sistema:

$$V_r = V_m + \beta_B K \quad (2.7)$$

Podemos observar que el volumen de retención del soluto será más grande cuanto mayor sea la constante de retención del sistema ó mayor sea la propiedad extensiva de la fase estacionaria del sistema.

En este modelo se considera una isoterma lineal correspondiente al mecanismo de retención involucrado, o sea que K es una constante en la ecuación 2.7. Si existe una reacción secundaria sobre el sistema, ésta constante corresponderá a una constante condicional que describe el comportamiento general del sistema involucrado. Por lo que, si se varia el porcentaje del agente

reaccionante secundario en la fase estacionaria, se puede calcular la constante correspondiente al equilibrio secundario.

Este tratamiento ha sido propuesto y utilizado por varios investigadores para calcular constantes de complejación (8)(13).

2.4 Isotermas no lineales.-

La no linealidad de las isotermas se puede deber a una infinidad de factores, entre ellos tenemos a la limitación en la capacidad del sistema para contener el soluto en una de las fases. Este es el caso más común y se presenta principalmente en los fenómenos de adsorción.

A diluciones bajas el soluto se retiene de manera regular en fase estacionaria, pero a concentraciones un poco más elevadas la fase no se encuentra libre de soluto y existen interacciones entre él y la fase. Cuando las concentraciones son en extremo elevadas, la fase se satura y no permite que una mayor cantidad de soluto se retenga. En estas condiciones decimos que la fase llegó a su capacidad máxima y el sistema se desviará de la idealidad.

La limitación en la capacidad del sistema se puede presentar en una infinidad de mecanismos de retención como es la saturación de los sitios activos en el caso de la adsorción ó el límite de solubilidad del soluto en el caso de la partición.

2.5 Adsorción.-

Los fenómenos de adsorción se pueden presentar en cualquier tipo de superficie y se deben principalmente a fuerzas de atrac-

ción de moléculas de soluto entre las dos fases. Los factores que influyen principalmente sobre la adsorción son temperatura y la presión de vapor del soluto.

La relación entre la cantidad de soluto adsorbida por el adsorbente y la concentración de soluto en la otra fase, en equilibrio a una temperatura dada, se denomina isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción pueden tener varias formas (figura 2.1) dependiendo de la cantidad de soluto que pueda retener la superficie y de la cantidad de sitios activos disponibles. Se puede construir un modelo que relacione la cantidad de soluto adsorbido en función de la concentración del mismo en la otra fase considerando una cantidad finita de sitios activos en la superficie. Al desarrollar este modelo se puede concluir que existe una concentración de soluto en la cual se saturan todos los sitios activos y no se adsorbe más soluto (19).

Se presentan tres tipos principales de isotermas:

- a) Isotermas lineales.
- b) Isotermas convexas llamadas del tipo Langmuir.
- c) Isotermas cóncavas llamadas anti Langmuir.

a) Isotermas lineales.-

Estas isotermas se pueden representar por medio de una relación lineal entre la concentración de soluto en fase estacionaria y el incremento de concentración de fase móvil. Experimentalmente estas isotermas se pueden representar

matemáticamente por la ecuación 2.8 (figura 2.1.a):

$$K = \frac{q}{c} \quad (2.8)$$

b) Isotermas tipo Langmuir.-

Este tipo de isotermas se presenta debido a la capacidad limitada de la fase estacionaria, en una monocapa con la ecuación de Freundlich (figura 2.1.b):

$$q = A c^{1/b} \quad b > 1 \quad (2.9)$$

ó la ecuación de Langmuir:

$$q = \frac{b c}{(1 + b c)} \quad (2.10)$$

c) Isotermas tipo antiLangmuir.-

Estas isotermas no son frecuentes en la naturaleza y por lo general se encuentran asociadas con mecanismos de adsorción en multicapas. Estas isotermas se pueden representar por medio de la ecuación de BET (19). Esta ecuación nos relaciona cualquier tipo de adsorción en multicapas y en general se puede aplicar a cualquier mecanismo de adsorción debido a una aglomeración de partículas en la superficie del adsorbente. Su expresión matemática es la siguiente (figura 2.1.c):

$$\frac{p}{V_a (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) p}{V_m C p_0} \quad (2.11)$$

en donde:

V_a	volumen de gas adsorbido (STP)
P	presión de equilibrio del soluto
P_0	presión de saturación
C	constante (energía de adsorción)

De las isothermas arriba presentadas la que se presenta más comunmente en cromatografía de gases es la isoterma del tipo Langmuir.

2.6 Influencia de la forma de las isothermas sobre el perfil del pico cromatográfico.-

Las isothermas de reparto como las de adsorción tienen una influencia extremadamente marcada sobre la forma del pico cromatográfico. En la figura 2.1 se presentan los tres tipos de isothermas y el perfil cromatográfico que se obtiene con cada una de ellas.

En el caso de la isoterma lineal (fig. 2.1,a) los picos de elución que se presentan son picos simétricos de forma gaussiana.

Para una isoterma convexa (fig. 2.1.b) el perfil del pico está sesgado hacia la parte posterior. Esto se debe a que el valor de la constante disminuye al incrementar la concentración de soluto, lo que produce que a bajas concentraciones el soluto prefiera encontrarse en fase estacionaria y en altas concentraciones en fase móvil. El fenómeno producirá una deformación del pico hacia la " cola " donde el soluto prefiere encontrarse en fase estacionaria.

FIGURA 2.1.a

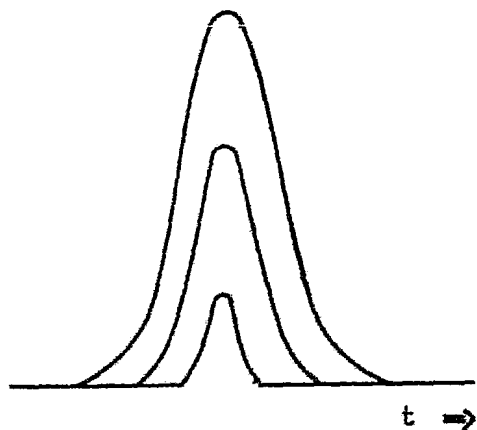
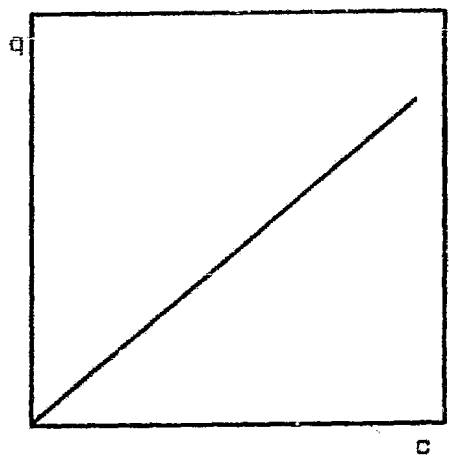


FIGURA 2.1.b

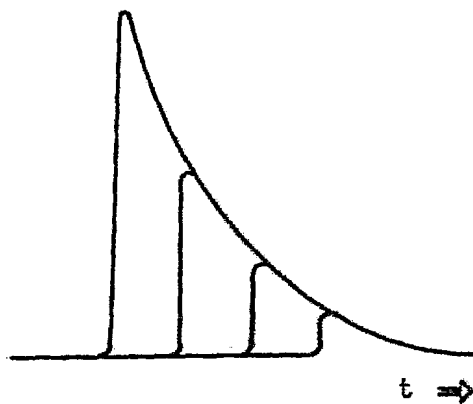
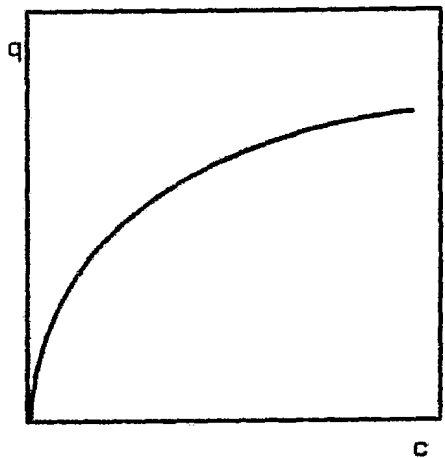
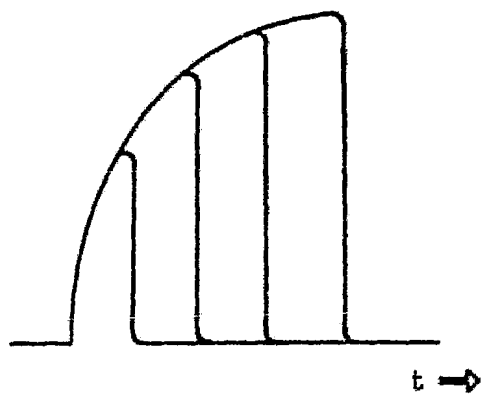
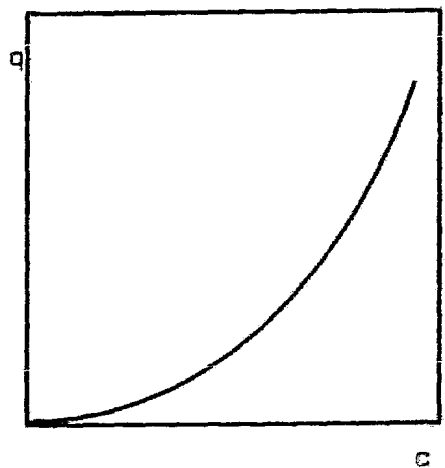


FIGURA 2.1.c



Isotermas con sus respectivos picos de elución

Por último, para una isoterma cóncava (fig. 2.1.c), el valor de la constante cambia hacia una relación mayor cuando se incrementa la concentración de soluto en fase móvil lo que producirá que el frente del pico sea cabeceado mientras que la cola esté bien definida.

Después de analizar la influencia de la forma del pico en función de la forma de las isothermas, observamos que en vez de considerar a la constante de retención en la forma descrita por la ecuación 2.1 tenemos que redefinir el concepto de constante de retención de la forma:

$$K = \left(\frac{\partial q}{\partial c} \right)_c \quad (2.12)$$

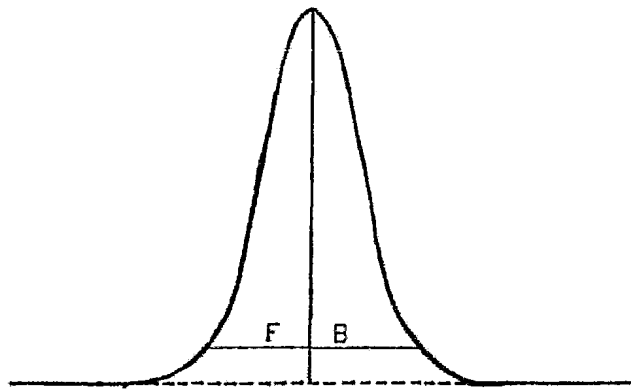
ya que se presenta un valor diferente de la constante para cada concentración de soluto en fase móvil.

Para poder evaluar la asimetría de los picos cromatográficos se define el " factor de asimetría " de la siguiente manera:

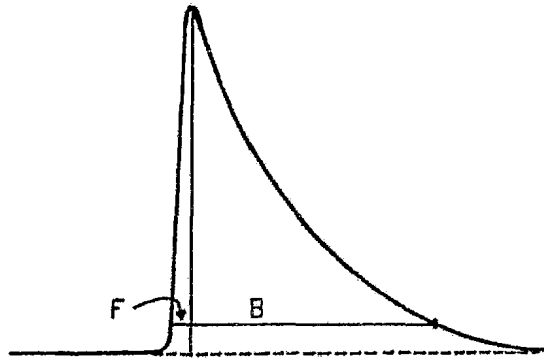
$$\eta = \frac{F}{B} \quad (2.13)$$

donde " F " y " B " son las distancias anteriores y posteriores de la base del pico cromatográfico medidas a la décima parte inferior de la altura máxima del pico, como se observa en la figura 2.2 (20).

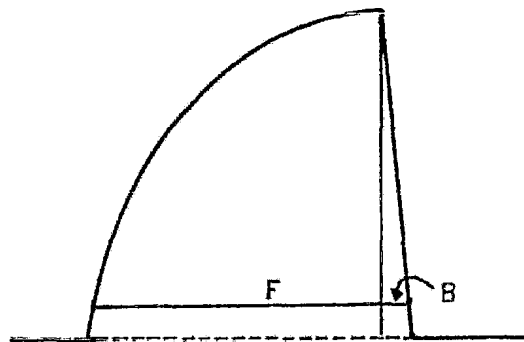
Se considera que un pico es simétrico si el valor de η se encuentra comprendido entre 0.9 y 1.1 , cabeceado si es mayor a 1.1 y coleado si es menor a 0.9.



simetria en un pico simétrico



simetria en un pico coleado



simetria en un pico cabeceado

FIGURA 2.2

2.7 Teoría general de la retención.-

Aparte de la no linealidad de las isotermas, se presentan otros fenómenos que modifican las condiciones de elución del soluto. Entre ellas tenemos la variación de la presión y la variación de la velocidad de migración del soluto en la columna. Estos efectos se pueden explicar por medio de la ley de Darcy (21) que nos relaciona la velocidad lineal de la fase móvil en función de la presión a lo largo de la columna:

$$u = - \frac{k \, dP}{n \, dL} \quad (2.14)$$

siendo:

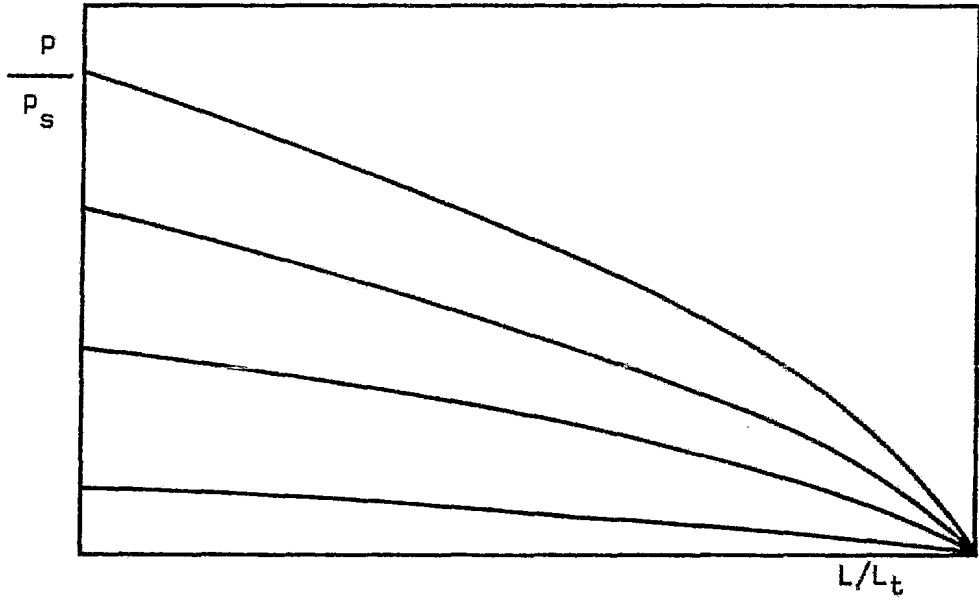
u	la velocidad lineal
dP	la diferencial de presión
dL	la diferencial de longitud
n	la viscosidad del gas
k	una constante de proporcionalidad

Sabiendo que el flujo volumétrico es una función de la velocidad lineal del gas y de la presión, se puede integrar esta ecuación bajo los límites de la presión de entrada y salida de la columna e incluir en el cálculo la longitud total de la misma:

$$\frac{L}{L_t} = \frac{p_e^2 - p^2}{p_e^2 - p_s^2} \quad (2.15)$$

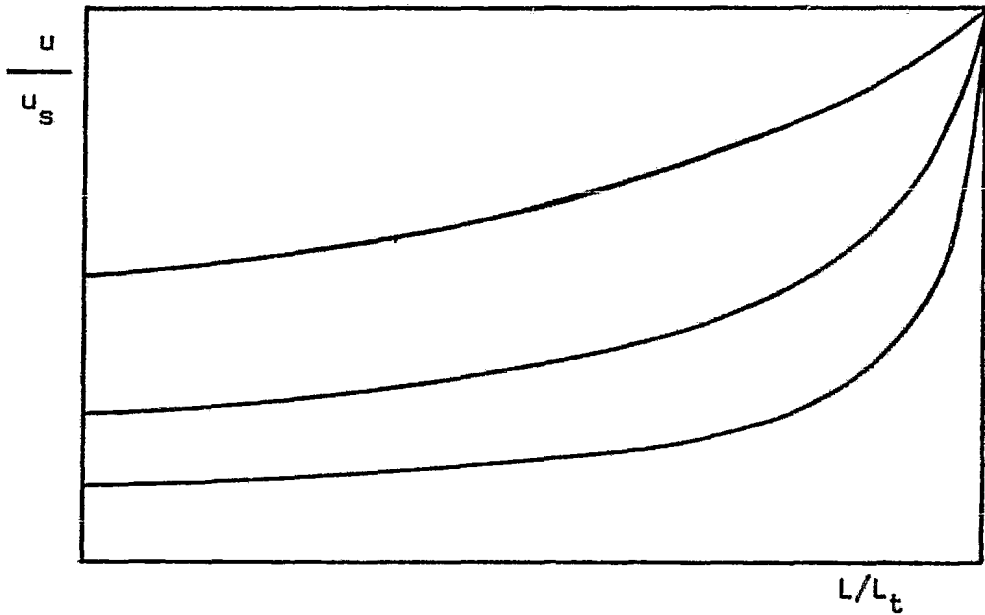
Podemos observar que la variación de la presión a lo largo de la columna no es lineal (fig. 2.3). De igual manera, y por

FIGURA 2.3



Variación de la presión en función de la longitud de la columna para diferentes valores P_e/P_s

FIGURA 2.4



Variación de la velocidad de elución en función de la longitud de la columna a varias P_e/P_s

mediante de la ecuación 2.14, se puede calcular la variación de la velocidad lineal de la fase móvil en función de la presión y de la longitud total de la columna:

$$\frac{L}{L_t} = \frac{(p_e/p_s)^2 - (u_s/u)^2}{(p_e/p_s)^2 - 1} \quad (2.16)$$

que se encuentra representada en la figura 2.4.

Con base en estos resultados, Conder y Purnell (7) propusieron una teoría general de la retención que considera los siguientes aspectos para la migración del soluto en una zona de igual concentración:

- a) La no idealidad del gas portador
- b) La no linealidad de las isoterma
- c) La variación de la presión a lo largo del sistema
- d) La variación de la velocidad del soluto

y obtienen la siguiente ecuación que se puede aplicar a todos los sistemas cromatográficos:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial L} \right)_c = v_g + v_l \frac{(1-y)}{(1-y)(\partial C/\partial c)} \left(\frac{\partial q}{\partial c} \right)_p \quad (2.17)$$

donde:

- v volumen de elución
- v_g volumen de espacio intersticial
- v_l volumen de fase estacionaria

y la fracción mol de soluto en fase móvil
 C moles totales de fase móvil
 (soluto más gas portador).

La integración de esta ecuación es bastante difícil, por lo que los autores efectúan una serie de aproximaciones para un sistema de cromatografía gas-líquido y desarrollan un tratamiento matemático completo, del que obtienen una ecuación matemática simplificada:

$$V_r^{\circ} = V_m^{\circ} + V_1 (1 - a_j y_0) \left(\frac{\partial q}{\partial c} \right)_p \quad (2.18)$$

donde:

V_r° volumen de retención específico
 V_m° volumen muerto específico
 V_1 volumen de fase estacionaria
 a factor de corrección debida a la no idealidad del gas portador
 j factor de compresibilidad de James-Martin
 y_0 fracción de soluto en fase gaseosa

La relación $(1 - y)$ representa los efectos de adsorción, mientras que el término $(a_j y_0)$ surge debido al incremento de la fracción mol de soluto en fase vapor a una concentración dada, debido a las imperfecciones de la solución gaseosa. El factor de James-Martin hace una corrección a las condiciones medias de operación de la columna.

En general este modelo se puede aplicar en los casos donde la diferencia de presiones de la entrada y la salida de la columna no sea muy elevada. Para poder utilizar el método a presiones más elevadas se tiene que modificar complicando el análisis matemático de una manera considerable.

2.8 Mecanismos simultáneos de retención.-

En el tratamiento hasta ahora presentado sólo se ha considerado la interacción de un mecanismo de retención con el soluto. Pero en la realidad existen varios mecanismos de retención que se presentan simultáneamente en la elución de un soluto por la columna. Este hecho no permite el cálculo directo de las constantes de partición debido a que se tiene que aislar de una constante global que involucra todos los mecanismos de retención.

Para afrontar este problema se puede considerar que la contribución al tiempo de retención de cada uno de los mecanismos es independiente. Este tratamiento fue propuesto por Conder (11) y de acuerdo con este modelo el volumen de retención es la suma de cada uno de los volúmenes de retención independientemente:

$$V_r^{\circ} = V_m^{\circ} + V_L^{\circ} + V_A^{\circ} + V_I^{\circ} + \dots \quad (2.19)$$

que de acuerdo con la teoría general de la retención se puede escribir como:

$$V_r^{\circ} = V_m^{\circ} + (1 - a_{jy_0}) \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^j q_i}{\partial c} \right) \phi_i \quad (2.20)$$

donde:

- q_i concentración de soluto debida a cada mecanismo de retención
- ϕ_i propiedad extensiva relacionada con cada mecanismo (volumen, area)

2.9 Modelos propuestos.-

En esta sección se pretende dar un resumen de los métodos propuestos para el cálculo de constantes de reparto y al final del mismo se presenta una comparación entre todos ellos.

2.9.1 Modelo de Conder (11)(12).-

Las aproximaciones que se hacen en la formulación de este modelo para la eliminación de los fenómenos de retención causados por los diferentes mecanismos de retención son los siguientes:

- a) En un sistema cromatográfico las interacciones más fuertes entre soluto, soporte y fase líquida son:
 - i.- Reparto gas-líquido
 - ii.- Adsorción gas-sólido
 - iii.- Adsorción gas-líquido
- b) Las interacciones debidas a cada mecanismo de retención son independientes entre si.
- c) La equivalencia entre dos sistemas diferentes para un mismo soluto está dada por:

$$\frac{h_j}{h_o} = \frac{V_{Lj}}{V_{Lo}} \quad (2.21)$$

donde:

h_j	altura del pico en el sistema j
h_0	altura del pico en el sistema de referencia
V_{Lj}	volumen de retención en el sistema j
V_{L0}	volumen de retención en el sistema de referencia

El método consiste en la inyección del mismo soluto en diferentes columnas que contengan una cantidad diferente de fase estacionaria.

De los resultados obtenidos se puede construir una gráfica de volumen de retención corregido en función del recíproco del volumen de fase líquida de cada columna para diferentes valores de la relación altura de pico - volumen de retención de acuerdo con la ecuación 2.21. Así, al dividir la ecuación 2.19 entre el volumen de fase líquida se obtiene:

$$\frac{V'_R}{V_L} = K_L + \frac{(K'_I A_I + K'_S A_S)}{V_L} \quad (2.22)$$

que tiene la forma de una línea recta con la pendiente de $(K'_I A_I + K'_S A_S)$, correspondiente a la interacción de la adsorción gas-sólido y adsorción gas-líquido, y ordenada al origen K_L , que corresponde al valor de la constante de reparto.

Para minimizar la incertidumbre sobre el valor de la extrapolación, se escogen diferentes valores en la relación 2.21 y se construye una familia de curvas que deben tener el mismo

valor para la extrapolación. Hay que notar que el valor de la constante calculada será el de la relación h/V_r para una dilución infinita.

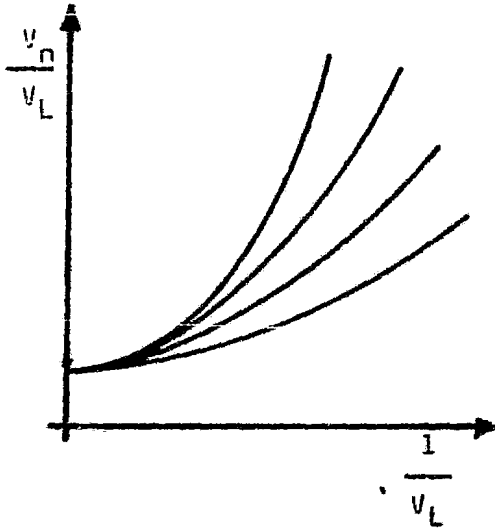
Ya que el término correspondiente a la pendiente de la ecuación 2.22 se trabajan constantes aparentes, este término no es constante para los diferentes valores de concentración y se obtienen curvas como las representadas en la figura 2.5; en consecuencia existe una incertidumbre debida a la subjetividad de la persona que hace la determinación.

2.9.2 Modelo de Martire-Riedl (14).-

En este modelo se hace la misma aproximación que en la ecuación 2.19 y se considera además que las colas de los picos son comunes para todo el intervalo de elución.

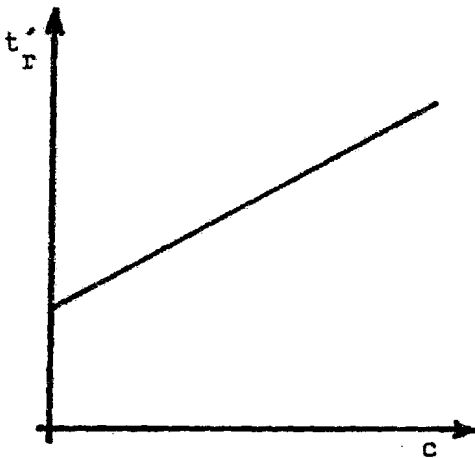
El método se basa en la inyección sucesiva de diferentes cantidades de soluto, registrándose los diferentes tiempos de retención. Posteriormente se grafica el tiempo de retención en función de la cantidad de soluto inyectado y la gráfica se extrapola a cantidad de soluto inyectado nula, lo que nos proporciona el tiempo de retención a dilución infinita, y con este valor se puede obtener el valor de la constante de reparto (fig. 2.6).

Las incertidumbres que introduce este método se deben a que las colas de los picos no son comunes cuando nos acercamos a la altura máxima (1)(17). También se pueden presentar problemas de saturación de la fase estacionaria cuando se inyecta una cantidad elevada de soluto, esto puede incrementar el tiempo de retención.



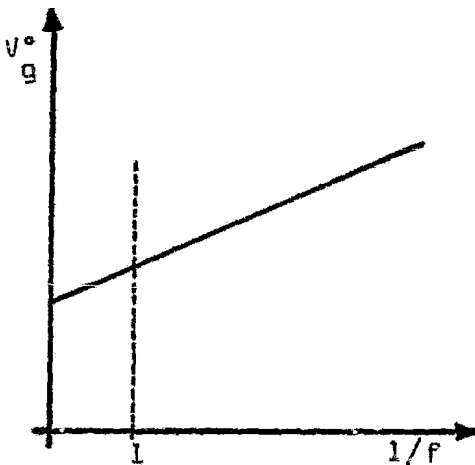
GRAFICA 2.5

Método de Conder.- se representa gráficamente el volumen de retención entre la cantidad de fase líquida en función del recíproco de la cantidad de fase líquida.



GRAFICA 2.6

Método de Martire-Riedl.- se representa gráficamente el tiempo de retención corregido en función de la cantidad de soluto inyectado.



GRAFICA 2.7

Método de Liao-Martire.- se representa gráficamente el volumen de retención específico en función del recíproco de la fracción de fase en la columna.

2.9.3 Modelo de Liao-Martire.

Estos autores proponen los mismos mecanismos de retención que Conder. Utilizan además varias columnas, pero el tratamiento de la información es diferente. Para linealizar la ecuación 2.22 del modelo de Conder, se trabaja con volúmenes de retención específicos; así la ecuación se transforma en:

$$V_g^{\circ} = \frac{K_L 273.2}{\rho_L T} + \frac{273.2 (K_I A_I + K_S A_S)}{(f) T} \quad (2.23)$$

donde:

V_g°	Volumen de retención específico corregido
ρ_L	Densidad de la fase líquida
T	Temperatura
f	Fracción en peso, fase líquida-soporte

Una gráfica de V_g° en función del recíproco de la fracción en peso de la fase líquida nos produce una línea recta, que extrapolada a $1/(f) = 1$, donde los efectos de adsorción son despreciables, nos permite calcular la constante de reparto (fig. 2.7).

Con este método las variaciones en la respuesta del detector, las características particulares de las columnas, los flujos y la temperatura en cada una de las determinaciones nos producirán errores que influyen en la precisión de la determinación, por lo que es indispensable controlar perfectamente cada uno de estos parámetros.

En la tabla 2.8 se presentan en forma comparativa las ventajas y desventajas de estos métodos. Debido a la considerable cantidad de trabajo experimental la cantidad de información que se maneja es escasa, lo que propicia que los resultados sean poco confiables, con esto no se implica que las hipótesis sean falsas. Hay que considerar así mismo que la incertidumbre sobre una extrapolación es función de la cantidad de puntos que se esté considerando (22).

	Método		
	Conder	M-R	L-M
Número de picos en cada columna	uno	varios	uno
Consistencia en condiciones de operación del detector y registrador	todas las columnas	una columna	todas las columnas
Extrapolación	no lineal	lineal	lineal
Tiempo de cálculo	Intermedio	más largo	más corto
Efectos superficiales que complican el análisis	Gas-líquido Gas-sólido	Gas-líquido	ninguno
Fuente de error principal	Extrapolación	medición del area y altura del pico	ninguna obvia
Columnas	Sil-o-Cel HMDS-silan	Chrom W DMCS-silan	Chrom W DMCS-silan
# columnas	4	2	4
Detector	conductividad	conductividad	conductividad

TABLA 2.8

Comparación de los tres métodos reportados en la literatura, Estos valores se recopilaron de varias fuentes de información (12)(14)(15).

3.0 Método propuesto

En este estudio se pretende introducir un método que simplifique de manera apreciable el trabajo experimental y que a su vez reduzca la posibilidad de cometer errores considerables en el cálculo. En lo sucesivo se referirá a este método como " CONPAC " (CONstantes de PARTición por Cromatografía).

3.1 Hipótesis de trabajo.-

Para mejorar los métodos discutidos anteriormente se proponen las siguientes hipótesis:

- a) La isoterma de reparto es lineal en un intervalo de concentraciones cercano a la dilución infinita.

De acuerdo con la ley de Henry existe un intervalo de linealidad en la isoterma de partición en las cercanías de la dilución infinita. Es decir, que si se trabaja en un rango de concentraciones cercano a la dilución infinita se puede aproximar la isoterma de partición a una línea recta que pasa por el origen. Existe otro estado de referencia termodinámico expresado por la ley de Raoult. Este se aplica cuando se toma como referencia el disolvente puro, en este caso el soluto queda descrito por la ley de Henry. La ley de Henry se aproxima a la ley de Raoult cuando el sistema se comporta idealmente, siendo lineal para todo el intervalo de concentraciones (27).

b) Las isothermas de adsorción se pueden aproximar por medio de funciones del tipo a las isothermas de Freundlich o Langmuir.

Como se vio en la sección 2.5 las ecuaciones que representan a las isothermas convexas son la isoterma de Freundlich (ecuación 2.9) y la isoterma de Langmuir (ecuación 2.10).

Matemáticamente y en cuanto a la aplicación a la teoría de la retención, la ecuación que más nos interesa es la isoterma de Freundlich, ya que se puede manejar de una manera más sencilla. Sabemos que esta ecuación se obtuvo en sus inicios de una manera muy empírica y se distingue por el hecho de poder ajustar datos experimentales de una manera muy confiable. En adelante, se desarrollará el modelo CONPAC con la ecuación de Freundlich exclusivamente.

c) Los mecanismos de retención son independientes entre si.

Como primera aproximación podemos decir que los mecanismos de partición deben de ser independientes de los mecanismos de adsorción. Ya que los mecanismos de partición involucran una transferencia de masa en el sistema debida a la solubilidad del soluto en la fase líquida y la adsorción se debe a interacciones moleculares por fuerzas de van der Waals ó interacciones dipolo-dipolo, podemos decir que estos mecanismos se deben comportar de una manera independiente.

Al reunir estas hipótesis se puede concluir que mientras exista una diferencia apreciable entre las isothermas de adsorción y las isothermas de partición, se podrá calcular la constante de partición. Como podemos observar en la figura 3.1 la isoterma de adsorción llega a una saturación cuando se acaban los sitios activos en la superficie del soporte (considerando una monocapa), en este punto el valor de la constante de adsorción es cero y la única contribución a la retención será la proporcionada por la partición. La isoterma de partición puede no ser lineal a concentraciones elevadas, pero se busca que en el intervalo de trabajo sí lo sea, realizando los experimentos a concentraciones bajas. Así cuando se extrapola a fracción mol igual a uno se elimina la contribución de la isoterma de adsorción y sólo se tiene la contribución de la isoterma de partición. La constante calculada estará referida al comportamiento de Henry.

3.2 Construcción del modelo. -

Considerando la teoría general de la retención podemos listar todos los mecanismos que contribuyen de manera apreciable a la retención. Fundamentalmente estos mecanismos son los siguientes:

- a) Partición
- b) Adsorción en la interfase gas-sólido
- c) Adsorción en la interfase gas-líquido
- d) Adsorción en la interfase líquido-sólido

La expresión de la cantidad de soluto se transforma en:

$$n_t = n_c + n_L + n_I + n_S + n_M + \dots \quad (3.1)$$

donde " n " representa la cantidad de moles repartida en cada uno de los mecanismos antes citados. Transformando esta expresión a concentraciones llegamos a :

$$n_t = q_t \phi_t = c V_m + q_L V_L + q_S A_S + q_I A_I + q_M A_M + \dots \quad (3.2)$$

añ derivar parcialmente con respecto a la cantidad de soluto en la fase móvil obtenemos una expresión difícil de resolver, por lo que se puede hacer la siguiente aproximación:

Supongamos que todos los mecanismos de retención diferentes a la partición se pueden representar por medio de una función exponencial de la forma de la isoterma de Freundlich. Esta aproximación no es un mal modelo debido a que los mecanismos que más influyen a la retención después de la partición son mecanismos de adsorción, principalmente. Además podemos suponer que la adsorción gas-sólido es la interacción que influye de manera determinante en la retención. La aproximación se reduce a:

$$(q_I A_I + q_S A_S + q_M A_M + \dots) = A c^{1/b} ; \quad b > 1 \quad (3.3)$$

de aquí la expresión 3.2 se transforma en :

$$n_t = c V_m + q_L V_L + A c^{1/b} \quad (3.4)$$

Al sacar la derivada parcial con respecto a la concentra-

ción en fase móvil se obtiene la expresión general de volumen de retención, a la cual se le tiene que agregar el término correspondiente a las correcciones debidas a la no idealidad del gas de arrastre y las aproximaciones de la variación de velocidad del soluto en la columna, mismas que se hicieron en el análisis de la teoría general de la retención (sección 2.7). La expresión que se obtiene es:

$$V_R^* = V_m^* + (1 - a_j y_o) (K_L V_L + B c^{-1/e}) \quad (3.5)$$

donde:

$$e = \frac{b}{b - 1} \quad ; \quad B = \frac{A}{b}$$

En las condiciones normales de operación en cromatografía de gases, trabajando con nitrógeno y a bajas presiones, el término $(1 - a_j y_o)$ es aproximadamente igual a la unidad.

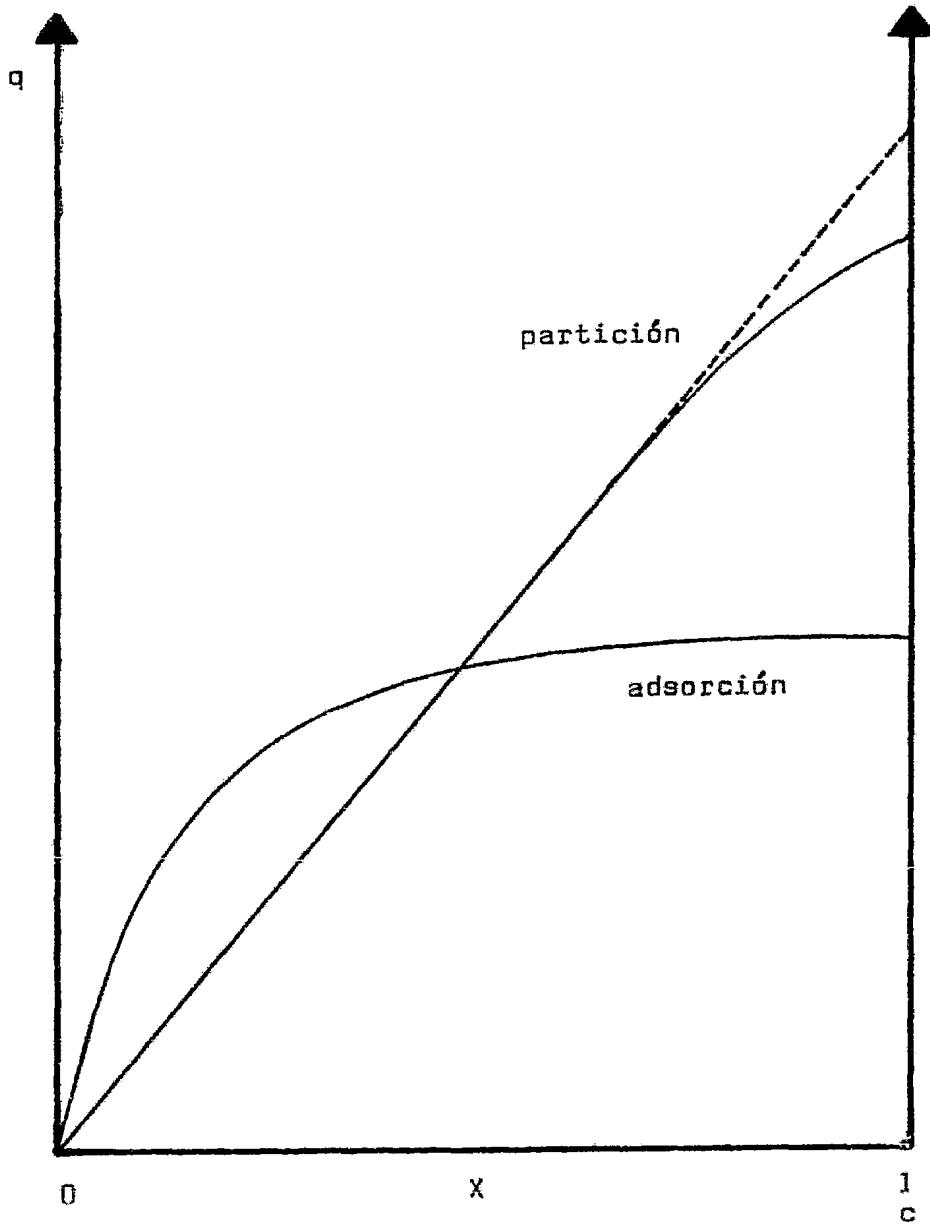
La expresión 3.5 tiene la forma de una línea recta cuando se representa gráficamente el volumen de retención corregido en función del recíproco de la concentración de soluto en fase móvil. El volumen de retención corregido se puede calcular mediante el tiempo de retención corregido del soluto en cuestión y el flujo volumétrico del gas de arrastre.

$$V_R' = F (t_R - t_m) = F t_R' \quad (3.6)$$

donde:

V_R' Volumen de retención corregido

GRAFICA 3.1



En esta gráfica se ve la forma de las isotermas de adsorción y reparto. Notese el cambio del valor de la pendiente en función de la concentración.

F	Flujo volumétrico
t_r	Tiempo de retención
t_m	Tiempo muerto
t'_r	Tiempo de retención corregido

La concentración de soluto en fase móvil es proporcional a la altura del pico cromatográfico e inversamente proporcional al tiempo de retención. La constante de proporcionalidad, D, es dependiente del factor de respuesta del detector al soluto inyectado.

$$c = D \frac{h}{t_r} \quad (3.7)$$

donde:

D	Constante de proporcionalidad (factor de respuesta del detector)
h	Altura del pico cromatográfico

Así, si construimos una gráfica de t'_r en función de h/t_r y por iteración, buscamos el valor del exponente que linealice mejor esta expresión, se puede extrapolar la función obtenida hasta el origen y así encontrar el valor de la constante de partición del sistema.

Hay que hacer notar que el valor al que se está extrapolando es de " concentración infinita " de soluto en fase móvil, con cantidades pequeñas de soluto, lo que nos proporciona un comportamiento descrito por la ley de Henry.

3.3 Observaciones.-

La ecuación 3.5 presenta varias características que nos pueden servir para evaluar la confiabilidad de la determinación de constantes:

- a) Debido a que todos los mecanismos de retención diferentes a la partición se agrupan en un término no lineal, se puede calcular la constante de partición de un sistema utilizando exclusivamente una columna cromatográfica.
- b) Si se utiliza una columna sin fase líquida los valores obtenidos en la extrapolación tienen que ser consistentemente iguales a cero.
- c) Si se compara el término no lineal de la ecuación 3.5 con una isoterma de Freundlich, el coeficiente B tiene que ser proporcional al área disponible para la adsorción, por lo que se tiene que notar un decremento de esta magnitud al incrementar la cantidad de fase líquida en las columnas.

Aunque el método parece prometedor existen algunos puntos que debemos tener presentes ya que pueden limitar la aplicación del método CONPAC .

- a) No todos los sistemas en cromatografía presentan picos asimétricos coleados en los cuales sus isotermas de adsorción se puedan ajustar con la ecuación de Freundlich.
- b) Pueden existir mecanismos de retención que independientemente influyan de manera más importante que la partición o la

adsorción.

- c) Si existen mecanismos diferentes a la partición que contribuyan a la retención en magnitud parecida, es posible que la aproximación realizada con la ecuación 3.3 no sea válida, debido a que la suma de dos exponenciales no produce una nueva exponencial.
- d) Existen sistemas que no se pueden determinar por medio de la cromatografía de gases debido a las limitaciones de la técnica o del equipo utilizado.

Muchas de estas desventajas se pueden corregir mediante la buena elección del equipo y reactivos utilizados. Así, algunos problemas se pueden resolver cambiando el soporte ó las condiciones de operación del sistema.

3.4 Comparación.-

Una manera de ratificar los datos obtenidos por medio del modelo propuesto es la comparación directa con los que se obtengan por los métodos que se han probado con anterioridad. Para fines de un cálculo sencillo se escogió el propuesto por Conder (11) descrito en la sección 2.9.1 . Aunque este método presenta varios inconvenientes, es el que más se presta a trabajar con la información que se adquiere en nuestro estudio y los valores obtenidos con el método de Conder sólo serán una indicación de la magnitud de la constante de partición calculada. De ser posible estos datos pueden dar una confirmación definitiva.

4.0 Parte experimental

4.1 Materiales, equipo y reactivos.-

Escualano	Analabs		
Chromosorb P 60/80	Johns-Manville Products		
Cloroformo	J.T. Baker		
2-metil-1-propanol	Polyscience Corp.	Qual. grade	
2-metil-2-propanol	" "	Quant. grade	
1-pentanol	" "	" "	
2-pentanol	" "	" "	
3-pentanol	" "	" "	
2-metil-1-butanol	" "	" "	
2-metil-2-butanol	" "	" "	
3-metil-1-butanol	" "	" "	
Nitrógeno a presión	INFRA		
Aire a presión	INFRA		
Hidrógeno a presión	INFRA		
Cromatógrafo de gases	VARIAN Aerograph 1440-020 con detector de ionización de llama.		
Integrador	SPECTRAPHYSICS SP 4100		
Termopar	VARIAN Aerograph (hierro-constantan)		
Jeringa	Hamilton microliter # 7001 de 1 μ l		
Medidor de flujo	Hewlett-Packard 0101-0113 de 100 ml		
Columnas	Cobre de 6.35 mm (1/4 in) D.E. 4.5 mm D.I. por 150 cm de longitud.		

4.2 Columnas. -

Se prepararon cinco columnas con: 20%, 15%, 10%, 5% y 1% (p/p) de escualano en Chromosorb P 60/80 por los métodos usuales (23). Para la impregnación de la fase estacionaria sobre el soporte se disolvió el escualano en la cantidad mínima de cloroformo suficiente para mojar todo el soporte sin que se produjera un exceso de disolvente. Se dejó evaporar el disolvente hasta que el soporte no tuviera olor y se empacaron las columnas en el tubo de cobre. Se dejaron acondicionar una noche a 95 °C con un flujo de nitrógeno de 100 ml por minuto.

Para la evaluación de cada columna, se trazaron curvas de van Deemter en las que se representa gráficamente la altura equivalente de un plato teórico en función del flujo volumétrico de fase móvil. Se utilizó el heptano como soluto de referencia. Para comprobar la uniformidad de empacado, se inyectó una serie homóloga de hidrocarburos n-C₇ a n-C₁₂ .

La determinación de fase líquida, después de haber concluido con las inyecciones de solutos, se llevó a cabo mediante la técnica descrita por Petsev (24). Haciendo el cálculo con la diferencia de pesos entre el empaque extraído de la columna y una muestra de soporte sin impregnar sometidos al siguiente proceso: Las muestras se meten a un horno a 100 °C por una hora para eliminar la humedad y posteriormente se meten a calcinar en una mufla a 600 °C por dos horas. La determinación se hizo por triplicado para cada columna.

4.3 Control de temperatura.-

La temperatura del horno se determinó con un termopar de hierro-constantan. Para considerar una temperatura de referencia se utilizó un baño de agua-hielo donde se introdujo la punta fría del termopar. Las temperaturas tanto del inyector como del detector se determinaron con los termopares del cromatógrafo, previamente calibrados. La temperatura ambiente se midió con un termómetro de mercurio calibrado en décimas de grado centígrado.

Para verificar la estabilidad del horno a corto y largo plazo se hizo un estudio de la variación de la temperatura con respecto al tiempo. A corto plazo se hicieron determinaciones por períodos de 10 a 15 minutos, mientras que a largo plazo las determinaciones se consideraban en el transcurso de un día.

4.4 Presión.-

La presión atmosférica se determinó con un barómetro de columna de mercurio mientras que la presión en la cabeza de la columna se midió a nivel del inyector con un manómetro diferencial de mercurio.

Se hicieron estudios previos sobre la estabilidad de las presiones; la presión atmosférica se determinó periódicamente durante el día en un lapso de dos días y la presión en la cabeza de la columna, de inyección a inyección.

4.5 Flujo.-

La medición de flujos de nitrógeno, aire e hidrógeno se hizo mediante un medidor de flujo de burbuja de jabón. Los

flujos de aire y de hidrógeno se determinaron en la salida de la válvula de control de flujo mientras que el nitrógeno se determinó en la salida del jet del detector.

La estabilidad de flujos se determinó durante el lapso de un día mientras se hacían las inyecciones.

4.6 Tiempo muerto.-

La determinación del tiempo muerto se llevó a cabo con el tiempo de retención del metano, inyectándose por quintuplicado después de alterar las condiciones del sistema (cambio de temperatura, columna, etc...) y se sacó un promedio de estas lecturas. Para transformar el tiempo muerto en volumen muerto se utilizó el valor de flujo volumétrico en la columna, de acuerdo con la ecuación 4.1 y 4.2 . También se estimó este valor por medio de la relación existente entre el logaritmo del tiempo de retención corregido en función del número de átomos de carbono en una serie homóloga, como lo sugiere Parcher y Johnson (26).

4.7 Alcoholes.-

Los volúmenes de alcoholes inyectados en cada experimento dependen de la cantidad máxima inyectable, tal que no se sature el sistema de detección, detector e integrador, por lo que para un alcohol de bajo factor de capacidad se inyectó una menor cantidad que para un alcohol de alto factor de capacidad. El rango de volumen inyectado se encuentra entre $0.1 \mu\text{l}$ y $1.0 \mu\text{l}$.

4.8 Confiabilidad del método.-

Para determinar la confiabilidad del método CONPAC se hicieron varios experimentos que nos ayudan a comprobar las hipótesis propuestas en la formulación del modelo (sección 3.0)

- a) Linealidad de las isothermas de reparto: Para comprobar que la isoterma de reparto es lineal en el intervalo de trabajo, se inyectaron diferentes cantidades de alcoholes en el rango de 0.01 μ l a 10 μ l.
- b) Consistencia interna de los resultados: Para comprobar que el ajuste realizado por el método es el mismo de inyección a inyección, se hicieron replicas elegidas al azar a diferentes condiciones de trabajo y se compararon los resultados obtenidos en todos los casos.
- c) Columna sin fase: Se preparó una columna sin fase líquida y se repitieron todos los experimentos realizados con las columnas que contenían escualano. El propósito de este experimento es la comprobación de la hipótesis 3.3.b según la cual los valores que se deben de obtener sean consistentemente iguales a cero.

La comparación de los resultados en las columnas de diferente porcentaje de fase estacionaria nos sirven para dos fines, primero para aplicar el método de Conder y en segundo lugar para comprobar la consistencia interna de los resultados obtenidos por CONPAC , al variar el porcentaje de fase líquida en la columna.

4.9 Ecuaciones.-

En el procesamiento de la información se necesitan hacer varias correcciones debidas al equipo de medición y condiciones de operación del sistema. De las parejas de datos, altura del pico y tiempo de retención, se hacen las siguientes correcciones

- a) Transformación del tiempo de retención en tiempo de retención corregido, por medio de la ecuación 4.1
- b) Conversión del tiempo de retención corregido a volumen de retención corregido en las condiciones medias de operación de la columna, con la ecuación 4.2 .
- c) Cálculo de la presión de vapor del agua, debido a que afecta la medición del flujo de fase móvil con el medidor de burbuja de jabón, con la ecuación 4.3 .

$$t'_r = t_r - t_m \quad (4.1)$$

$$V'_r = F \frac{p - p_w}{p} \frac{T_c}{T_m} \frac{3}{2} \frac{(p_i / p_o)^2 - 1}{(p_i / p_o)^3 - 1} t'_r \quad (4.2)$$

$$p_w = p_o \exp \left[- \frac{H_v}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.3)$$

donde:

t_r	tiempo de retención
t'_r	tiempo de retención corregido
t_m	tiempo muerto
V'_r	Volumen de retención específico

F	flujo volumétrico
P	presión atmosférica
P_w	presión de vapor del agua
P_i	presión en el nivel del inyector
P_o	presión en la salida de la columna
T_c	temperatura de la columna
T_m	temperatura ambiente
R	constante universal de los gases
H_v	entalpía de vaporización del agua
T_o	temperatura de referencia
T_l	temperatura de medida.

En la ecuación 4.3 se utilizaron los siguientes valores:

$$H_v = 5304 \text{ cal/mol} \quad ; \quad P_o = 12.79 \text{ mmHg}$$

$$T_o = 288 \text{ }^\circ\text{K} \quad ; \quad R = 1.987 \text{ cal/mol }^\circ\text{K}$$

En el apéndice I se encuentra el programa desarrollado para el cálculo de la constante de reparto por el método CONPAC.

5.0 Resultados y discusión

5.1 Columnas.-

En la tabla 5.1 se encuentran los datos de preparación de las columnas, así como los resultados obtenidos en la determinación de la fase líquida. Se indica, además, la cantidad total de empaque en cada columna.

De acuerdo con los trabajos de Petsev y colaboradores (24), la manera más precisa para determinar la cantidad de fase líquida en una columna es el método de evaporación. Conocer este valor con certeza es importante, ya que es la variable que introduce la mayor incertidumbre sobre la determinación (17), tal como se muestra en el análisis de propagación de errores que se encuentra en el apéndice II.

Los resultados de la evaluación de la eficiencia de las columnas con n-heptano se encuentran en la tabla 5.2 y en la figura 5.3. Se observa que todas las columnas presentan la misma eficiencia en las condiciones estudiadas, esto nos indica que no hay diferencias apreciables en las características de empaquetado. Es conveniente indicar que a pesar de las diferencias del factor de capacidad para el n-heptano entre las columnas (4 veces), en todas el flujo óptimo se encuentra alrededor de 30 ml/min, es por esta razón que se eligió este flujo para el resto de los experimentos. También se observó que en todos los casos los hidrocarburos n-C₇ a n-C₁₂ presentan perfiles simétricos. Esto nos confirma que la asimetría observada para los alcoholes se

debe a la forma de las isotermas de adsorción y no a otros factores como la geometría del sistema.

5.2 Temperatura.-

A corto plazo, la variación máxima de temperatura del horno en el intervalo de trabajo (de 50 °C a 70 °C) fue de 0.2 °C lo que nos hizo suponer que no había una variación importante de temperatura durante la elución del soluto. A largo plazo la variación fué mayor y se obtuvo un valor de 0.5 °C máximo. Considerando esta variación se decidió tomar la temperatura después de la inyección de una serie de alcoholes. Los valores obtenidos se encuentran reportados en la tabla 5.4.

Para efectuar el análisis de propagación de errores sobre la temperatura se consideró que la variación de temperatura se comporta como una variable aleatoria de una población normal. Por lo tanto el 99.7 % de la población se encuentra comprendido en el intervalo $\pm 3\sigma$ alrededor de la media. Así, podemos suponer que la variación máxima observada de 0.2 °C corresponde a seis veces la desviación estandar. Para obtener una magnitud sobre la temperatura se calculó un promedio de todas las determinaciones, los resultados obtenidos se encuentran reunidos en la tabla A.II.1. Las temperaturas registradas para el inyector y el detector se encuentran en la tabla 5.4 .

5.3 Presión.-

Los valores correspondientes a la variación de presión atmosférica se encuentran reportados en la tabla 5.5 . Con ellos se calculó la media, la desviación estandar y el coeficiente de

variación que se encuentran en la tabla A.II.1 .

La variación máxima registrada en la presión de la cabeza de la columna fue de 1 mmHg en un período de dos horas. La obtención de un valor representativo del orden de magnitud sobre la presión se calculó de igual manera que en el caso de la temperatura del horno. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla A.II.1 . La determinación de la presión en la cabeza de la columna se registró después de la inyección de cada serie de alcoholes y se encuentran reportados en la tabla 5.4 .

5.4 Flujos.-

Los resultados reportados en la tabla 5.6 corresponden a la medición del flujo en condiciones isotérmicas en una columna durante un día. Se comprueba que no hay una variación grande en el flujo en períodos largos, por lo que sólo se corrigió el valor después de alterar las condiciones del sistema. Los valores de flujo para cada experiencia se encuentran reportados en la tabla 5.4. Para el análisis de propagación de errores se calculó el promedio de estos valores y se tomó la desviación estandar del estudio isotérmico. Estos resultados se encuentran en la tabla A.II.1 .

Los flujos para el hidrógeno y el aire se fijaron a 30 ml/min y 300 ml/min respectivamente, y fueron corregidos al cambiar las condiciones de operación del sistema.

5.5 Tiempo muerto.-

Debido a que el detector de ionización de llama no puede detectar a los solutos que usualmente se utilizan para este fin, como son el helio, hidrógeno, aire o argón, se tiene que utilizar otra técnica que permita la evaluación.

5.5.1 Tiempo muerto proporcionado por el metano.-

El metano es detectable en un detector de ionización de llama y por su alta presión de vapor se utiliza para este fin. Así el tiempo de retención proporcionado por él se puede considerar como el tiempo muerto del sistema.

De acuerdo con estudios realizados por Parcher y Johnson (26) el metano sí se retiene en un sistema cromatográfico y sólo se puede utilizar cuando el soluto al que se quiera hacer una determinación posea un factor de capacidad mayor a 3. Para valores menores a 3 se tiene que utilizar otra técnica.

5.5.2 Series homólogas.-

Las series homólogas producen una línea recta cuando se representa gráficamente al logaritmo del tiempo de retención corregido en función del número de átomos de carbono de cada miembro de la serie. Esto nos permite evaluar el tiempo muerto buscando el valor que optimice el ajuste lineal sobre los puntos. Esta técnica se puede utilizar para todo el intervalo de tiempo de retención y se considera más precisa cuanto más pequeño sea el factor de capacidad del soluto a determinar.

Con ambos procedimientos se obtuvieron valores similares para el tiempo muerto ya que los factores de capacidad de los solutos estudiados en todos los casos fueron mayores a tres. Se decidió tomar el tiempo de retención del metano como el tiempo muerto del sistema.

La determinación del tiempo muerto se hizo sólo al comienzo de la inyección de una serie de alcoholes y se consideró constante hasta que no se modificaran las condiciones del sistema.

5.6 Alcoholes.-

Los perfiles de elución mostrados en la figura 5.7 son representativos de los encontrados para todos los alcoholes inyectados. Para los alcoholes que presentan factores de capacidad elevados se observa un ligero cabeceo debido a que al inyectar una mayor cantidad de sustancia se produce una saturación de la fase estacionaria. La cantidad de soluto inyectada en cada experimento se encuentra reportada en la tabla 5.4.

Se pudo observar que los picos, para diferente cantidad de soluto inyectada, no son comunes sino hasta un 75 % de la altura máxima,

5.6.1 Método CONPAC.-

Después de aplicar el algoritmo matemático descrito en la sección 3.2, se obtiene el valor de la ordenada al origen y corrigiendo este valor mediante el volumen de fase líquida obtenido con la masa de fase líquida y la densidad reportada a la temperatura de trabajo (12) para el escualano, que se en-

cuentran en la tabla 5.1 y 5.9 respectivamente, se llegó a los valores reportados en la tabla 5.10 .

Como podemos ver en las columnas de 20 %, 15 % y 10 % se obtienen resultados congruentes, mientras que para las columnas de 5 % y 1 % los resultados son diferentes. Esto se puede deber a que con poca fase líquida no se logra un equilibrio de partición, hecho que también ha sido observado por varios autores (12)(15)(17). Podemos concluir que sólo se pueden utilizar columnas con una cantidad de fase líquida mayor al 5 % (p/p), con el soporte utilizado.

5.6.2 Método de Conder.-

De acuerdo con el modelo de Conder, descrito en la sección 2.9.1 , al representar gráficamente los puntos de concentración equivalente de soluto en fase gas, en función del inverso de la concentración de fase líquida en la columna, por extrapolación al valor de la ordenada al origen, se obtuvieron los valores de constantes dados en la tabla 5.11. En las gráficas obtenidas (figura 5.12) se observa un comportamiento diferente al reportado (12)(15) para los solutos de alto factor de capacidad a bajas temperaturas. Se piensa que esto se debe a diferencias entre los sistemas experimentales. Cabe mencionar que aún en estos casos los valores extrapolados coinciden.

5.6.3 Comparaciones.-

En la tabla 5.11 se encuentran los valores de las constantes calculadas por el método de Conder y por CONPAC

donde para el último se calculó un promedio sobre los valores de las columnas de 20 %, 15 % y 10 % .

Los valores reportados por Cadogan et.al.(12) difieren de los obtenidos en este trabajo siguiendo la técnica descrita por Conder. Un análisis del nitrógeno utilizado mostró un contenido de humedad elevado, por lo tanto, los sistemas no son comparables, lo que nos impide utilizar los datos reportados en la bibliografía para fines de comparación.

Los valores de constantes obtenidas por ambos métodos son sensiblemente iguales, no difieren más de un 10 % en promedio (tabla 5.11). Se debe mencionar que en la mayoría de los casos el método CONPAC conduce a valores menores. Esto puede indicar la existencia de un error sistemático por defecto debido a la invalidez de alguna de nuestras hipótesis o de interpretación de nuestro procedimiento. También podría ser consecuencia de que la extrapolación en el método de Conder se ve afectada por la subjetividad del experimentador, lo que conduciría a un error personal por exceso, en este caso. Para corregir esta situación se debe someter a CONPAC a un análisis más riguroso tanto en las hipótesis como el procedimiento. Es importante insistir en que esto no anula la validez de nuestra propuesta.

Para poder comparar los resultados con los reportados en la literatura es necesario repetir esta experiencia con sistemas en las mismas condiciones.

5.7 Confiabilidad del método CONPAC .-

Para la comprobación de las hipótesis expuestas en la sección 3.3 y la reproducibilidad del método, se presentan los resultados de los experimentos descritos en la sección 4.8 .

5.7.1 Linealidad de la isoterma de reparto.-

En la tabla 5.13 se muestran los valores de las constantes calculados para el 2-metil-2-propanol a una temperatura con diversos valores de concentraciones. Podemos observar que para una cantidad de soluto inyectado mayor a $0.1 \mu\text{l}$ el valor de la constante calculado es prácticamente el mismo. A valores menores a $0.1 \mu\text{l}$ el perfil del pico no está bien definido y se piensa que los fenómenos de difusión son considerables en este rango de concentraciones. No se pudieron hacer determinaciones hacia una concentración mayor a $4 \mu\text{l}$ debido a limitaciones en el sistema de detección.

De estos resultados podemos concluir que la isoterma de reparto es lineal en un intervalo grande de concentraciones y por lo tanto la hipótesis de linealidad de la isoterma de partición queda comprobada. Así, la asimetría del pico sólo se debe a fenómenos de adsorción y no a la partición.

5.7.2 Ajuste de CONPAC a datos experimentales.-

Para verificar que el modelo CONPAC representaba de manera confiable los datos experimentales se utilizó el coeficiente de correlación (22) como estimador estadístico sobre la calidad de ajuste de una serie de datos experimentales a la función matemática.

Los resultados obtenidos sobre el coeficiente de correlación para todos los datos experimentales son mayores a 0.9999. Sólo se presentan dos casos entre más de 150 experimentos en los cuales el coeficiente de correlación fué menor a este valor.

Este hecho demuestra que la expresión 3.5 representa de manera aceptable la elución de un pico cromatográfico coaleado y se puede extraer la información necesaria para obtener la constante de partición del sistema. El modelo es suficientemente bueno para permitir el uso de menos información. Aún con 10 parejas de datos elejidos al azar se obtiene la misma calidad en el ajuste. Al reducir el número de datos a considerar, el tiempo de cómputo disminuye considerablemente. Para estudios posteriores se sugiere utilizar únicamente 50 parejas de datos.

5.7.3 Consistencia de resultados.-

En el estudio para ver la precisión de la determinación de la constante de reparto, cuando se inyectan cantidades iguales de soluto, se encontró que (tabla 5.14) los valores para los diferentes alcoholes en los diferentes días son reproducibles ya que sólo se presenta una variación del 10% sobre el valor promedio. Para la realización de esta prueba se tomaron los alcoholes, a las diferentes temperaturas, de manera aleatoria.

5.7.4 Columna sin fase líquida.-

En las experiencias para comprobar que la columna sin fase líquida producía resultados de la constante de reparto sensible-

mente iguales a cero, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 5.4 y resumidos en la tabla 5.15. Con estos datos no es posible rechazar a un nivel de significancia del 99 % la hipótesis de ordenada al origen igual a cero. Nótese que los valores son inferiores a cero, lo que puede confirmar la hipótesis de que existe un error sistemático por defecto en la extrapolación.

5.7.5 Reducción del area de adsorción.-

En la tabla 5.4 se muestran los valores de pendiente ajustada por CONPAC. Estos valores son proporcionales a la cantidad de superficie descubierta en el soporte, y de acuerdo con la sección 3.3 se tiene que notar un decremento en este valor al incrementar la cantidad de fase líquida en la columna.

En la tabla 5.16 se muestran los valores corregidos por el cambio de exponente debidos a la derivación de la ecuación 3.4 y a la manera de adquirir la información.

Como se puede observar el area de adsorción disminuye al incrementar la cantidad de fase líquida; resultado que confirma la hipótesis propuesta.

5.7.6 Observaciones.-

De acuerdo con los experimentos realizados, podemos afirmar que el modelo CONPAC es válido, se reduce de manera considerable el trabajo experimental y se obtienen resultados de una manera rápida y sencilla.

5.8 Estudios posteriores.-

Al realizar este trabajo surgieron nuevas ideas con las cuales se puede trabajar y así obtener más información mediante la utilización de este método.

5.8.1 Areas y energías de adsorción.-

En este estudio sólo se consideran isothermas de adsorción del tipo Freundlich, pero se podría construir el mismo modelo con isothermas de tipo Langmuir. La ventaja que presentaría este cambio es el hecho de que las isothermas de Freundlich son empíricas y sólo se utilizan como modelos de ajuste. Sin embargo las isothermas de Langmuir tienen una base teórica bien establecida y existen parámetros que se relacionan directamente con las areas y energías de adsorción.

Esta modificación no sería de ninguna manera una complicación ya que sólo hay que substituir la ecuación 2.10 en la aproximación efectuada en la ecuación 3.3 y continuar el mismo desarrollo. Los resultados que se pueden esperar son parecidos a los obtenidos con CONPAC pero se tiene que comprobar su validez experimentalmente.

Hay que hacer notar que el area y la energía calculados con esta modificación corresponden a un promedio de todos los mecanismos de retención diferentes a la partición.

5.8.2 Constantes a dilución finita.-

Lo que se está haciendo con CONPAC es calcular la constante de partición del sistema a dilución finita y si se considera que

se sigue la ecuación del comportamiento de Henry se dice que la constante calculada es la misma que a dilución infinita. Podemos ver en la tabla 5.17 los valores de fracción mol en los cuales se trabajó. Estos valores tan pequeños nos indican que las condiciones en las que se trabaja no deben diferir mucho de las de dilución infinita.

Para poder trazar la curva de constante de partición en función de concentración lo único que se tendría que hacer es modificar el sistema cromatográfico para la que la medición de valores se pueda registrar sin que se sature ningún equipo de detección. Por ejemplo se puede incrementar la capacidad del sistema, utilizar divisores de flujo, etc..

5.8.3 Tiempos muertos específicos.-

El tiempo muerto es una medida del volumen intersticial del sistema; al determinarlo con un soluto con un factor de capacidad aproximadamente igual a cero, el valor que se obtiene corresponde al espacio accesible a ese soluto. Para un soluto de volumen molecular diferente el volumen vacío accesible puede ser diferente. La determinación de tiempo muerto, al aplicar el método CONPAC a una columna sin fase líquida nos proporciona el volumen de tránsito efectivo para el soluto de interés.

	nominal	real	d. est.	m_t (g)	m_{f1} (g) ¹
1	20 %	19.6 %	0.12	15.513	3.051
2	15 %	14.73 %	0.077	14.440	2.127
3	10 %	9.81 %	0.053	12.538	1.230
4	5 %	4.72 %	0.088	13.012	0.613
5	1 %	1.03 %	0.11	12.708	0.131
6	0 %	- -	- -	12.763	- -

TABLA 5.1

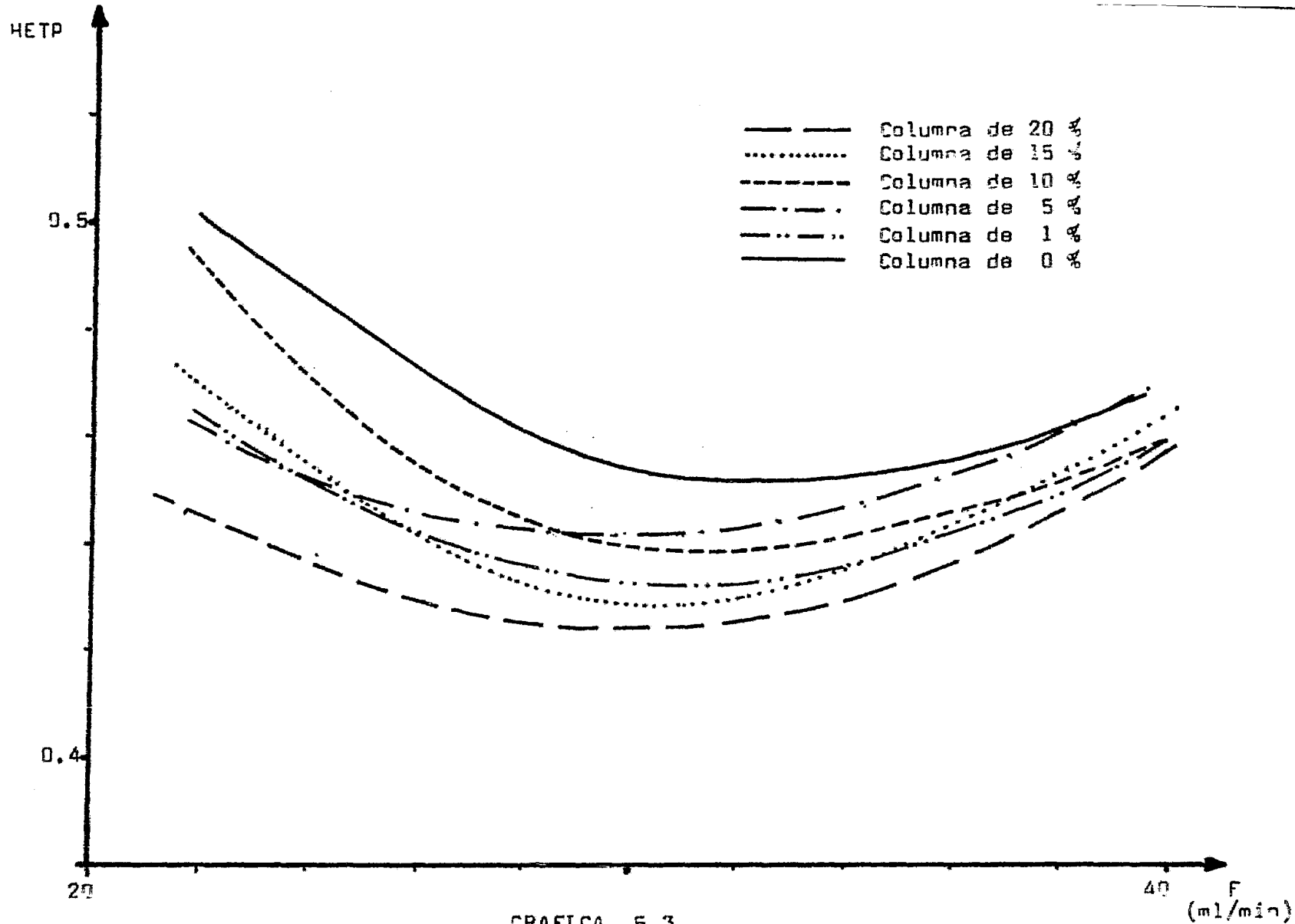
Datos del empaqueo de las columnas.

20 %		15 %		10 %	
F (ml/min)	H (mm)	F (ml/min)	H (mm)	F (ml/min)	H (mm)
67.3	0.500	37.5	0.457	53.1	0.473
43.4	0.463	34.3	0.451	39.4	0.454
34.7	0.441	31.82	0.441	34.8	0.446
30.8	0.425	29.4	0.440	31.12	0.442
29.32	0.425	24.5	0.453	28.34	0.444
23.6	0.442	18.33	0.481	22.3	0.482

5 %		1 %		0 %	
F (ml/min)	H (mm)	F (ml/min)	H (mm)	F (ml/min)	H (mm)
26.7	0.439	43.4	0.465	50.3	0.487
28.6	0.437	37.3	0.450	37.4	0.583
29.26	0.433	30.63	0.437	30.13	0.453
36.4	0.449	28.2	0.438	28.1	0.461
42.86	0.460	25.6	0.449	21.4	0.503
46.15	0.465	21.5	0.468	16.2	0.534

TABLA 5.2

Curvas de van Deemter



GRAFICA 5.3
 Curvas de van Deemter (n-heptano)

TABLA 5.4

En las tablas posteriores se muestran los valores a los cuales se hicieron las determinaciones para cada experimento con los alcoholes. Se muestran las condiciones de temperatura, presión en la cabeza de la columna (ΔP), flujo, volumen de soluto inyectado, tiempo inicial de elución, y los ajustes realizados por el programa: pendiente, ordenada al origen, exponente, y valor de la constante calculada.

A continuación se muestra un pequeño resumen de las condiciones de operación generales del sistema.

Temperatura del inyector	110 °C
Temperatura del detector	130 °C
Temperatura del horno	50.8 \pm 0.8 °C
	60.8 \pm 0.6 °C
	71 \pm 1 °C
Presión atmosférica	589.3 \pm 0.1 mm Hg
Δ Presión	179 \pm 6 mm Hg
Flujo	29.56 \pm 0.02 ml/min

2-Metil-1-Propanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t_R (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.40	447	175.92	172.97	3.4493	44.053
	60.54	171	29.851	0.30	582	196.21	234.65	2.9585	62.565
	51.47	160	29.369	0.35	789	228.98	300.57	2.7599	77.831
14.73	72.14	181	28.011	0.25	322	152.31	113.48	2.6260	41.461
	60.17	187	30.288	0.30	436	197.25	160.40	2.6831	59.704
	50.75	176	30.090	0.25	595	243.83	216.03	2.4870	80.248
9.81	70.87	176	29.326	0.25	234	196.11	71.470	2.8171	45.147
	61.62	170	30.503	0.30	306	234.18	93.741	2.8477	59.704
	50.74	173	29.880	0.30	446	395.49	105.58	3.1279	67.810
4.72	70.69	206	29.019	0.10	160	239.67	27.132	2.9607	34.366
	61.08	197	28.586	0.15	194	311.19	32.736	2.8747	41.805
	51.65	191	29.528	0.20	259	403.06	38.142	2.8751	49.120
1.03	70.15	176	29.910	0.10	99	274.97	0.133	2.9767	0.7925
	60.36	170	28.846	0.15	126	358.78	0.137	2.9067	0.8200
	50.93	173	29.254	0.20	130	416.40	4.824	2.7719	29.162
0.00	70.51	206	30.181	0.10	74	310.16	-4.119	2.7146	
	60.72	197	29.821	0.15	83	376.02	-5.973	2.7637	
	49.48	202	29.985	0.20	113	452.56	-9.231	2.8308	

TABLA 5.4 cont.

2-Metil-2-Propanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t_R (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.20	228	91.21	88.858	2.8356	22.631
	60.54	171	29.851	0.25	288	119.47	113.80	3.0194	29.222
	51.47	160	29.369	0.25	369	158.49	128.77	3.2180	33.344
14.73	72.14	181	28.011	0.20	184	87.40	57.449	2.7364	21.720
	60.17	187	30.288	0.20	223	131.28	71.304	3.0954	26.266
	50.75	176	30.090	0.20	293	177.81	89.804	3.0259	33.358
9.81	70.87	176	29.326	0.20	136	112.43	34.985	3.1040	22.099
	61.62	170	30.503	0.20	163	150.79	41.831	3.2359	26.642
	50.74	173	29.880	0.20	216	243.31	46.098	3.3810	29.607
4.72	70.69	206	29.019	0.10	99	132.92	15.832	2.9265	20.053
	61.08	197	28.586	0.15	112	184.33	16.232	2.9927	20.729
	51.65	191	29.528	0.20	138	247.85	17.083	3.0683	22.000
1.03	70.15	176	29.910	0.10	70	159.74	0.512	3.0989	3.0458
	60.36	170	28.846	0.15	87	219.76	-1.989	3.1373	-11.93
	50.93	173	29.254	0.20	100	262.23	-1.791	2.9853	-10.82
0.00	70.51	206	30.181	0.10	61	206.87	0.133	2.5575	
	60.72	197	29.821	0.15	65	251.43	-3.096	2.7576	
	49.48	202	29.985	0.20	77	316.68	-6.857	2.7963	

TABLA 5.4 cont.

1-Pentanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t_r (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.90	1361	160.42	645.20	2.1370	164.32
	60.54	171	29.851	1.00	1977	151.69	955.30	1.8264	245.30
	51.47	160	29.369	1.20	2902	125.29	1293.1	1.4707	334.84
14.73	72.14	181	28.011	0.70	954	171.57	400.93	1.7920	146.48
	60.17	187	30.288	0.80	1473	154.29	663.41	1.4740	244.38
	50.75	176	30.090	1.00	2150	120.56	954.07	1.2623	345.41
9.81	70.87	176	29.326	0.70	656	267.43	269.96	2.0316	170.53
	61.62	170	30.503	0.80	921	242.86	404.12	1.5879	257.38
	50.74	173	29.880	0.80	1408	480.92	536.99	2.0403	344.89
4.72	70.69	206	29.019	0.30	396	387.66	113.11	2.5327	143.27
	61.08	197	28.586	0.40	507	425.26	186.74	1.7553	238.48
	51.65	191	29.528	0.60	765	425.20	301.60	1.2602	388.40
1.03	70.15	176	29.910	0.40	192	471.92	11.251	2.8072	66.891
	60.36	170	28.846	0.45	248	589.95	18.950	2.7021	113.59
	50.93	173	29.254	0.80	304	605.53	81.972	1.9395	495.51
0.00	70.51	206	30.181	0.40	98	499.00	-15.35	2.7610	
	60.72	197	29.821	0.45	126	590.89	-13.81	2.7766	
	49.48	202	29.985	0.50	185	738.54	-19.95	2.6678	

TABLE 5.4 cont.

2-Pentanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t _r (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.60	880	165.51	393.57	3.3536	100.24
	60.54	171	29.851	0.60	1207	179.37	563.50	2.7758	144.70
	51.47	160	29.369	0.70	1719	179.38	736.65	2.3670	190.75
14.73	72.14	181	28.011	0.40	618	141.68	245.81	2.6044	89.808
	60.17	187	30.288	0.50	892	163.72	381.12	2.2816	140.39
	50.75	176	30.090	0.70	1276	149.57	551.33	1.7703	204.80
9.81	70.87	176	29.326	0.40	426	200.85	159.52	2.7689	100.77
	61.62	170	30.503	0.50	576	228.20	230.35	2.4542	146.71
	50.74	173	29.880	0.50	841	431.06	282.44	2.9304	181.40
4.72	70.69	206	29.019	0.20	256	251.61	70.611	2.8348	89.437
	61.08	197	28.586	0.30	326	320.84	97.357	2.4300	124.33
	51.65	191	29.528	0.35	450	385.02	134.43	2.2955	173.12
1.03	70.15	176	29.910	0.20	126	304.93	9.6374	2.9425	57.297
	60.36	170	28.846	0.25	168	401.03	11.263	2.9291	67.512
	50.93	173	29.254	0.30	190	465.54	18.215	2.7778	110.11
0.00	70.51	206	30.181	0.20	74	351.47	-5.684	2.7399	
	60.72	197	29.821	0.25	91	421.83	-7.594	2.8072	
	49.48	202	29.985	0.30	118	519.26	-10.64	2.7352	

TABLA 5.4 cont.

3-Pentanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t_R (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.70	871	90.981	425.25	2.5339	108.31
	60.54	171	29.851	0.65	1250	137.25	601.97	2.8359	154.57
	51.47	160	29.369	0.90	1763	148.71	763.17	2.8342	197.62
14.73	72.14	181	28.011	0.50	627	97.310	259.65	2.3486	94.866
	60.17	187	30.288	0.55	905	122.70	395.30	2.3614	145.62
	50.75	176	30.090	0.80	1271	112.85	555.72	1.8411	206.43
9.81	70.87	176	29.326	0.50	431	149.93	173.56	2.5575	109.64
	61.62	170	30.503	0.50	585	178.11	242.17	2.5693	154.24
	50.74	173	29.880	0.50	846	355.82	307.34	3.0750	197.39
4.72	70.69	206	29.019	0.20	257	183.55	83.670	2.6044	105.98
	61.08	197	28.586	0.30	325	239.72	110.18	2.3395	140.71
	51.65	191	29.528	0.40	452	278.32	161.64	1.9997	208.16
1.03	70.15	176	29.910	0.20	117	224.39	18.221	2.6736	108.32
	60.36	170	28.846	0.30	146	320.16	19.971	2.8521	119.71
	50.93	173	29.254	0.35	176	387.77	33.343	2.4529	201.55
0.00	70.51	206	30.181	0.20	67	297.28	-7.997	2.7670	
	60.72	197	29.821	0.30	74	375.04	-5.694	2.6931	
	49.48	202	29.985	0.35	91	451.90	-5.089	2.7409	

TABLA 5.4 cont.

2-Metil-1-Butanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t _R (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.80	1086	153.32	500.08	3.1382	129.36
	60.54	171	29.369	0.80	1547	166.23	729.60	2.7041	187.35
	51.47	160	29.369	1.00	2223	149.98	976.04	2.0756	252.74
14.73	72.14	181	28.011	0.70	773	138.84	318.91	2.3667	116.52
	60.17	187	30.288	0.70	1443	146.90	504.17	2.0266	185.72
	50.75	176	30.090	1.00	1644	126.24	721.82	1.5899	268.13
9.81	70.87	176	29.326	0.70	524	211.81	208.75	2.5724	131.87
	61.62	170	37.503	0.70	723	212.91	308.51	2.0379	196.49
	50.74	173	29.880	0.70	1068	409.67	413.35	2.2671	265.48
4.72	70.69	206	29.019	0.30	313	275.35	96.575	2.7114	122.32
	61.08	197	28.586	0.40	403	338.22	137.60	2.1761	175.72
	51.65	191	29.528	0.50	577	364.98	220.06	1.5105	283.39
1.03	70.15	176	29.910	0.30	146	346.10	14.919	2.9101	88.698
	60.36	170	28.846	0.40	185	438.88	28.390	2.6584	170.17
	50.93	173	29.254	0.45	235	506.00	37.981	2.6033	229.59
0.00	70.51	206	30.181	0.30	77	396.53	-7.351	2.7448	
	60.72	197	29.821	0.40	91	475.43	-5.688	2.7478	
	49.48	202	29.985	0.45	132	596.14	-4.258	2.7072	

TABLA 5.4 cont.

2-Metil-2-Butanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t_R (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.50	558	172.04	214.30	6.7538	54.579
	60.54	171	29.851	0.55	765	126.08	351.46	3.3214	90.248
	51.47	160	29.369	0.50	1078	174.36	441.28	3.5657	114.28
14.73	72.14	181	28.011	0.30	417	70.956	169.35	2.2850	61.873
	60.17	187	30.288	0.40	594	129.35	244.48	3.1175	90.058
	50.75	176	30.090	0.50	804	148.25	331.03	2.6500	122.97
9.81	70.87	176	29.326	0.35	296	114.87	112.09	2.9101	70.810
	61.08	170	30.503	0.40	381	163.40	144.99	3.0981	92.344
	50.74	173	29.880	0.30	535	331.11	163.57	3.9030	105.06
4.72	70.69	206	29.019	0.15	182	136.83	56.056	2.7606	70.994
	61.08	197	28.586	0.20	221	193.80	67.279	2.5680	85.919
	51.65	191	29.528	0.30	292	259.15	88.561	2.5536	114.05
1.03	70.15	176	29.910	0.15	101	183.56	9.3937	3.1480	55.848
	60.36	170	28.846	0.20	114	260.82	9.0399	3.1607	54.186
	50.93	173	29.254	0.30	129	312.95	12.702	2.9796	76.782
0.00	70.51	206	30.181	0.15	50	246.14	-12.13	2.9577	
	60.72	197	29.821	0.20	53	302.37	-7.726	2.9912	
	49.48	202	29.985	0.30	82	379.66	-6.953	2.8689	

TABLA 5.4 cont.

3-Metil-1-Butanol

% fase	Temp (°C)	Presión (mmHg)	Flujo (ml/min)	V. iny. (μ l)	t_R (s)	m	b	exp	K
19.6	69.06	173	30.928	0.80	1054	189.41	479.00	2.9737	121.99
	60.54	171	29.851	0.80	1473	192.91	707.35	2.3093	181.63
	51.47	160	29.369	1.00	2125	161.78	929.26	1.9180	240.63
14.73	72.14	181	28.011	0.60	739	172.73	298.06	2.3494	108.90
	60.17	187	30.288	0.75	1081	180.72	471.23	1.9259	173.59
	50.75	176	30.090	1.00	1563	149.24	683.50	1.4744	253.90
9.81	70.87	176	29.326	0.55	508	246.34	198.07	2.4254	125.12
	61.62	170	30.503	0.60	702	259.67	291.99	2.0340	185.97
	50.74	173	29.880	0.60	1035	471.32	381.09	2.2887	244.76
4.72	70.69	206	29.019	0.25	315	335.34	80.192	2.8640	101.57
	61.08	197	28.586	0.30	406	415.89	115.43	2.4608	147.41
	51.65	191	29.528	0.50	567	455.53	186.66	1.8878	240.39
1.03	70.15	176	29.910	0.30	157	398.45	7.9721	2.9611	47.397
	60.36	170	28.846	0.35	228	512.56	10.175	2.9347	60.988
	50.93	173	29.254	0.40	246	566.26	33.205	2.5646	200.72
0.00	70.51	206	30.181	0.30	89	431.78	-4.985	2.7542	
	60.72	197	29.821	0.35	120	519.34	-7.847	2.8259	
	49.48	202	29.985	0.40	162	655.26	-17.51	2.7292	

TABLA 5.4 cont.

P (mmHg)	hora	P (mmHg)	hora
589.2	10.14 am	589.2	11.48 am
589.1	11.25 am	589.3	12.35 am
589.4	12.30 am	589.5	14.33 pm
589.3	15.47 pm	589.4	16.52 pm
589.0	17.27 pm	589.1	18.16 pm

TABLA 5.5

Presión atmosférica de dos días (hh.mm)

	tiempo (s)	Flujo (ml/min)
1	207.1	28.97
2	206.5	29.06
3	207.0	28.99
4	206.8	29.01
5	206.4	29.07
	$\bar{X} = 206.76 \text{ s}$	$\bar{X} = 29.019 \text{ ml min}^{-1}$
	$\hat{\sigma} = 0.305 \text{ s}$	$\hat{\sigma} = 0.043 \text{ ml min}^{-1}$

TABLA 5.6

Variación del flujo volumétrico

	70 °C	60 °C	50 °C
densidad (g/cm ³)	0.7770	0.7834	0.7900

TABLA 5.9

Densidad del escualano (12).

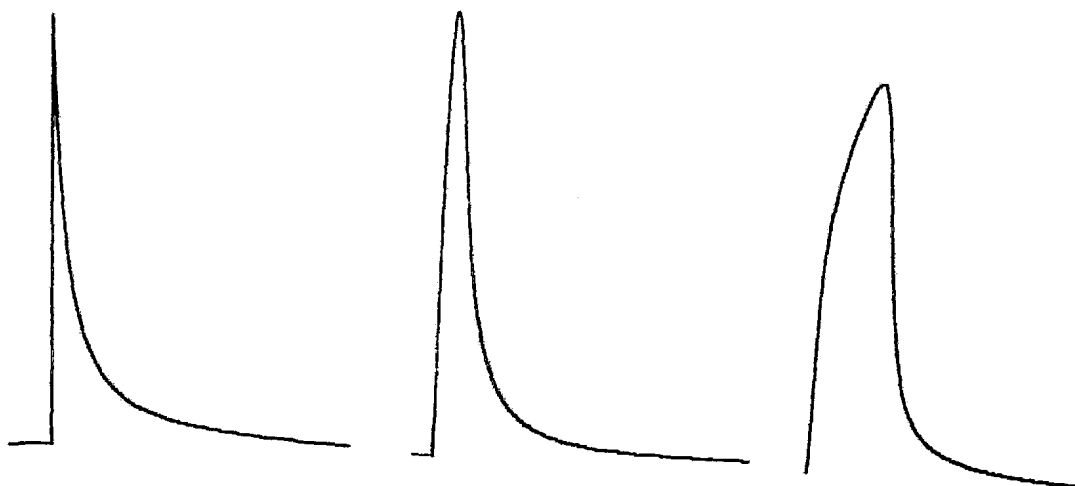


FIGURA 5.7
Perfiles de elución del 2-metil-2-propanol, 3-pentanol y
1-pentanol a 60°C

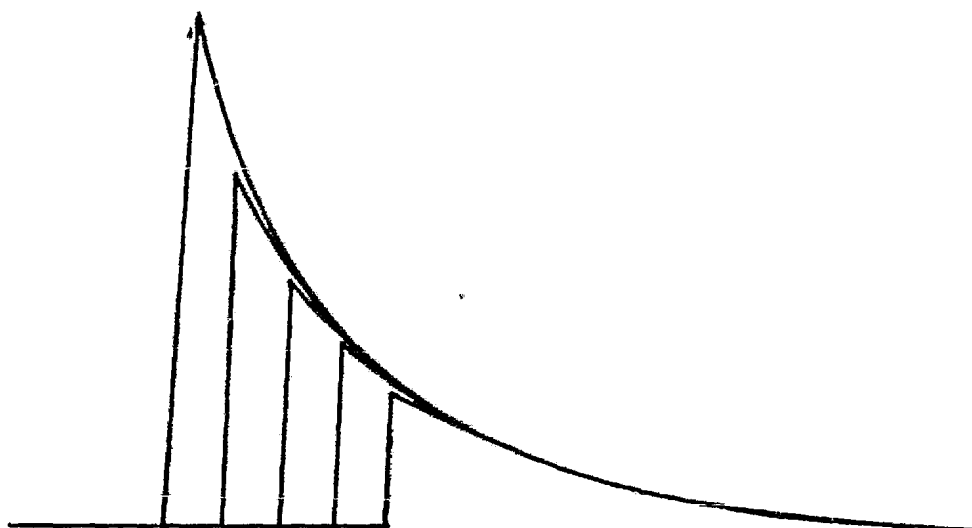


FIGURA 5.8
Perfiles a diferente concentración

TABLA 5.10

Constantes de reparto

2-metil-1-propanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	44.05	62.56	77.83
15	41.46	59.09	80.25
10	45.15	59.70	67.81
5	34.37	41.81	49.12
1	0.793	0.820	29.16

2-metil-2-propanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	22.63	29.22	33.34
15	21.72	26.27	33.36
10	22.10	26.64	29.61
5	20.05	20.73	22.00
1	3.046	-11.9	-10.8

1-pentanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	164.32	245.30	334.84
15	146.48	244.38	354.41
10	170.53	257.38	344.89
5	143.27	238.48	388.40
1	66.89	113.59	495.51

2-pentanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	100.24	144.70	190.75
15	89.81	140.40	204.80
10	100.77	146.71	181.40
5	89.44	124.33	173.12
1	57.30	67.51	110.11

3-pentanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	108.30	154.57	197.62
15	94.87	145.62	206.43
10	109.64	154.24	197.39
5	105.98	140.71	208.16
1	108.33	119.71	201.55

TABLA 5.10 (cont.)

2-metil-1-butanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	127.36	187.35	252.74
15	116.52	185.72	268.13
10	131.87	196.49	265.48
5	122.32	175.72	283.40
1	88.70	170.17	229.59

2-metil-2-butanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	54.57	90.25	114.27
15	61.87	90.06	122.97
10	70.81	92.34	105.05
5	70.99	85.92	114.05
1	55.85	54.19	76.78

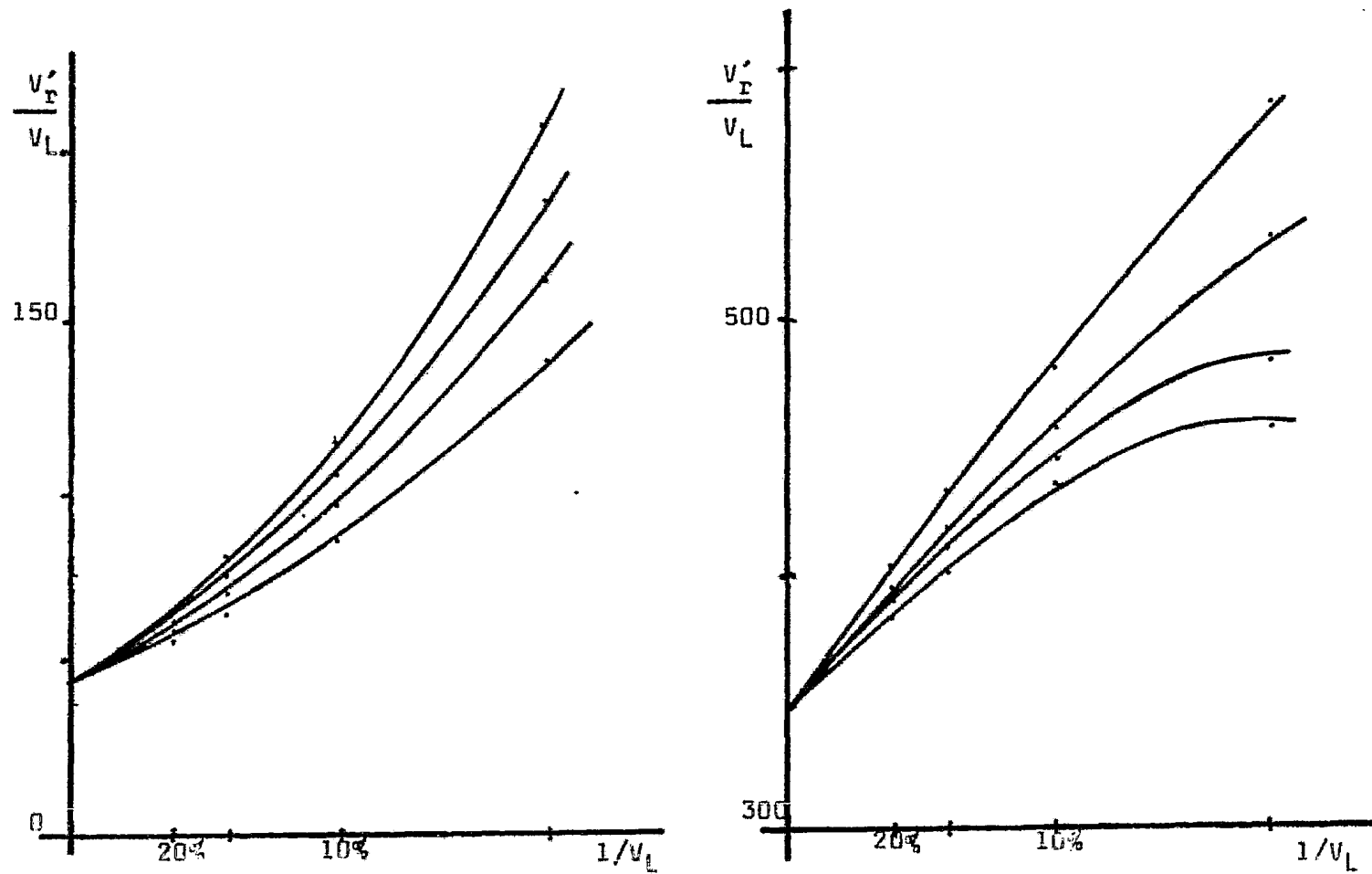
3-metil-1-butanol

% fase	70 °C	60 °C	50 °C
20	121.99	181.63	240.63
15	108.90	173.59	253.90
10	125.12	185.97	244.76
5	101.57	147.41	240.38
1	47.40	60.99	200.72

	70 °C		60 °C		50 °C	
	CONPAC	Conder	CONPAC	Conder	CONPAC	Conder
2-metil-2-propanol	22.2	32	27.4	35	33.4	46
2-metil-1-propanol	43.6	60	60.5	72	79.0	84
2-metil-2-butanol	70.9	78	90.9	106	114	125
2-pentanol	101	115	144	150	198	200
3-pentanol	109	120	154	170	201	220
3-metil-1-butanol	124	137	184	185	246	250
2-metil-1-butanol	130	150	187	210	267	265
1-pentanol	167	180	249	265	345	350

TABLA 5.11

Valores de constantes de partición con el método de Conder y con el método CONPAC



GRAFICAS 5.12

Gráficas representativas obtenidas con el método de Conder.
 para los casos del 2-metil-2-propanol a 70 °C y el 1-pentanol a 50 °C

V. iny. (1)	extrap	V. iny. (1)	extrap
10.0	----	0.4	126
8.0	----	0.2	124
4.0	128	0.1	121
2.0	128	0.05	122
1.0	128	0.02	106
0.8	127	0.01	85

TABLA 5.13

2-metil-2-propanol a 50°C en la columna de 20 %
a diferentes cantidades de soluto inyectado.

2-metil-2-butanol 343 °C ; 10 %	2-metil-2-propanol 343 °C ; 15 %	3-pentanol 333 °C ; 20 %
56.9	60.2	426
56.0	59.5	414
56.1	59.6	418

TABLA 5.14

Inyecciones de varios alcoholes en varios días

alcohol	50 °C	60 °C	70 °C
2-metil-1-propanol	- 9.2	- 6.0	- 4.1
2-metil-2-propanol	- 6.9	- 3.1	0.11
1-pentanol	- 20	- 14	- 15
2-pentanol	- 11	- 7.6	- 5.7
3-pentanol	- 5.1	- 5.7	- 8.0
2-metil-1-butanol	- 4.3	- 5.7	- 7.4
2-metil-2-butanol	- 7.0	- 7.7	- 12
3-metil-1-butanol	- 18	- 7.8	- 5.0

TABLA 5.15

Extrapolación de CONPAC en la columna sin fase.

alcohol	0%	1%	5%	10%	15%	20%
2-metil-1-propanol	492	418	362	304	248	248
2-metil-2-propanol	340	237	200	166	139	141
1-pentanol	780	731	639	528	388	300
2-pentanol	555	461	390	315	230	235
3-pentanol	465	358	297	244	170	151
2-metil-1-butanol	625	528	436	347	241	226
2-metil-2-butanol	373	270	217	177	123	204
3-metil-1-butanol	680	602	518	419	303	286

TABLA 5.16

Valores proporcionales a las areas de adsorción

alcohol columna	fracción mol ($\times 10^4$)				
	20 %	15 %	10 %	5 %	1 %
2-metil-1-propanol	4.5	6.5	11	23	110
2-metil-2-propanol	3.0	4.3	7.5	15	70
1-pentanol	10	15	25	50	230
2-pentanol	6.4	9.1	16	32	150
3-pentanol	6.4	9.1	16	32	150
2-metil-1-butanol	8.9	13	22	44	200
2-metil-2-butanol	5.1	7.3	13	25	120
3-metil-1-butanol	7.6	11	19	38	180

TABLA 5.17
Fracción mol de soluto

6.0 Conclusiones.-

Como resumen de las cualidades que presenta esta técnica podemos mencionar las siguientes:

1.- El método puede utilizar un rango amplio de cantidad de soluto inyectado, aproximadamente de 0.1 μ l a 4 μ l ó más de substancia.

2.- Los valores de constante calculados a diferente cantidad de soluto inyectado son las mismas.

3.- No se pueden utilizar columnas con una cantidad de fase líquida menor al 5% (p/p).

4.- La magnitud que influye de manera determinante sobre la incertidumbre en el valor de la constante de partición es la determinación de fase líquida en la columna.

5.- No se tienen que calibrar los sistemas de detección siempre y cuando no se saturen los mismos.

6.- Solo se tiene que controlar la temperatura y el flujo volumétrico del gas de arrastre, en una manera precisa.

El análisis de los resultados del trabajo experimental realizado, permite llegar a las conclusiones que se muestran a continuación:

a) Los resultados obtenidos en las diferentes columnas son consistentes internamente.

b) Se obtienen extrapolaciones a tiempo de retención nulo para una columna sin fase líquida.

c) El modelo ajusta de manera casi perfecta los datos experimentales.

d) Se obtiene una isoterma de reparto lineal en un rango de trabajo bastante amplio (un factor de 20 unidades).

e) La pendiente del ajuste realizado es decreciente al incrementar el porcentaje de fase líquida en las columnas.

f) Los resultados obtenidos son comparables con los del método de Conder.

Por tales motivos, podemos afirmar que las hipótesis planteadas inicialmente en este trabajo son válidas y que el procedimiento propuesto para el cálculo es apropiado para la determinación de las constantes de reparto.

Las ventajas que presenta el método CONPAC en relación con los modelos presentados en la literatura (11)(14)(15) son las siguientes:

a) Permite calcular la constante de reparto en un sistema donde se encuentran mecanismos simultáneos de retención, como la partición y la adsorción, con una cantidad mínima de trabajo experimental. Considerando que los métodos antes propuestos necesitan por lo menos cinco columnas para encontrar el valor de la constante, podemos decir que mediante la utilización del método CONPAC se reduce el trabajo experimental en una quinta parte.

b) No se necesitan condiciones especiales de operación, a diferencia de los otros métodos donde se tienen que calibrar los detectores, las columnas y se deben de seleccionar cuidadosamente los materiales empleados. Además, con el método CONPAC se puede trabajar con cualquier detector, cualquier soporte y cualquier fase líquida siempre y cuando los picos que se obtengan sean asimétricos coleados.

c) A diferencia de las técnicas estáticas de determinación de parámetros fisicoquímicos, con el método CONPAC sólo se necesitan cantidades muy pequeñas de muestra y no se requiere una pureza elevada de las mismas; esto implica que el costo de la determinación sea comparativamente bajo.

7.0 Bibliografía.-

- (1) R.L. Grob, MODERN PRACTICE OF GAS CHROMATOGRAPHY ,
John Wiley & Sons , New York (1977).
- (2) G. Zweig and J. Sherma, J. CHROMATOG. SCI., 11,279,(1973)
- (3) L.S. Ettre, ANAL. CHEM., 43,20A,(1971)
- (4) M.R. Hoare and J.H. Purnell, RESEARCH, 3,S41,(1955)
- (5) R.W. Yost, L.S. Ettre and R.D. Conlon, PRACTICAL LIQUID
CHROMATOGRAPHY, Perkin Elmer, U.S.A. (1980)
- (6) J.R. Conder, CHROMATOGRAPHIA, 7,387,(1974)
- (7) J.R. Conder and J.H. Purnell, TRANS. FARADAY SOC.,
64,1505,3100,(1968); 65,824,839,(1969)
- (8) C.L. DeLigny, J. CHROMATOGR., 114,63,(1975)
- (9) A.N. Genkin and N.A. Petrova, J. CHROMATOGR., 105,25,(1975)
- (10) A.B. Littlewood, C.S.G. Phillips and D.T. Price,
J. CHEM. SOC., 1480,(1955)
- (11) J.R. Conder, J. CHROMATOGR., 39,273,(1969)
- (12) J.R. Conder and J.H. Purnell, J. PHYS. CHEM., 73,700,(1969)
D.F. Cadogan, J.R. Conder, D.C. Locke and J.H. Purnell,
J. PHYS. CHEM., 73,708,(1969)
D.F. Cadogan and J.H. Purnell, J. PHYS. CHEM., 73,3849,
(1969)
- (13) D.F. Cadogan and J.H. Purnell, J. CHEM. SOC. (A) 2133,(1968)
- (14) D.E. Martire and P. Riedl, J. PHYS CHEM., 72,3478,(1968)
- (15) H-L. Liao and D.E. Martire, ANAL. CHEM., 44,498,(1972)
- (16) S. Capella, DETERMINACION POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR

DE CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS, tesis de maestría, UNAM, México D.F. (1979)

- (17) R.J. Laub and R.L. Pecsok, PHYSICO-CHEMICAL APPLICATIONS OF GAS CHROMATOGRAPHY, John Wiley & Sons, N.Y. (1976)
- (18) J.N. Wilson, J. AM. CHEM. SOC., 62,1583,(1940)
- (19) J. Oudar, PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACES, Blackie, Scotland (1975)
- (20) H.M. McNair and E.J. Bonelli, BASIC GAS CHROMATOGRAPHY, Varian Aerograph (1969)
- (21) M.V. Dabrio, CROMATOGRAFIA DE GASES, Ed. Alhambra (1979)
- (22) I. Miller and J. Freund, PROBABILITY AND STATISTICS FOR ENGINEERS, Prentice Hall Inc., New Jersey (1965)
- (23) W.R. Supina, THE PACKED COLUMN IN GAS CHROMATOGRAPHY, Supelco Inc., Bellefonte U.S.A. (1974)
- (24) N.D. Petsev, R.N. Nikolov and A. Kostova, J. CHROMATOGR., 93,367,(1974)
- (25) E.L. Karger, AN INTRODUCTION TO SEPARATION SCIENCE, John Wiley & Sons, New York (1973)
- (26) J.F. Parcher and D.M. Johnson, J. CHROMATOGR. SCI., 18,267,(1980)
- (27) G.W. Castellan, FISICOQUIMICA, Fondo Educativo Interamericano, México D.F. (1976)

A.1 Apéndice primero

En este apéndice se muestra el programa desarrollado para el cálculo de constantes de reparto con el método CONPAC. El programa se diseñó expresamente para utilizarlo en un integrador SPECTRAPHYSICS 4100. Si se quiere utilizar este programa en otro integrador se tendrán que hacer las modificaciones pertinentes.

```

1 REM *****
2 REM *
3 REM *           C O M P A R E           *
4 REM *
5 REM *****
6 REM
7 REM Escrito por ** JOSE IGNACIO ULACIA FRESNEDO **
8 REM           17 / VIII / 1982
9 REM
10 DIM X(250), Y(250): POKE #200C234, 0
15 ECHO0
20 Ra=1400: !: !' INVECCION: !: !
30 IF CLEV<Ra THEN 30
35 Ts=(2PEEK#C234)/10: !Ts: PLOT ON
40 POKE #C0C27C, #C0: Ra=CLEV
45 FOR I=1 TO 100: NEXT I: IF Ra<CLEV THEN Ra=CLEV: GOTO 45
46 Tt=(2PEEK#C234)/10
47 IF CLEV>(,7*Ra) THEN 47
50 FOR I=1 TO 250
52 N=INT((2PEEK#C234)/70+I)
54 FOR J=1 TO N: NEXT J
55 DISP : LEDES I
60 IF PEEK#80C27C THEN POKE #80C27C, 0 ELSE POKE #80C27C, #80
70 Ys(I)=(2PEEK#C234)/10: Xs(I)=(CLEV)-1000
75 NEXT I
80 POKE #80C27C, 0: PLOT OFF
85 IF Tc=0 OR Pc=0 OR Pi=0 OR Pl=0 THEN GOSUB 600: GOTO 90
87 IF Ta=0 OR Pf=0 THEN GOSUB 600: GOTO 90
90 GOSUB 700: REM CONDER-FURNELL
100 REM # AQUI SE HACEN LOS CAMBIOS DE VARIABLE
110 ECHO 0: LEDES "TRANSF."
114 Ct=(3/2)*(((Pi/Po)**2)-1)/(((Pi/Po)**3)-1)
115 Ct=Pl*(Tc/Ta)*((Po-Pw)/Po)*Ct
117 Ct=Ct/60
118 M=Tt-Ts
120 FOR I=1 TO 250
120 Xs(I)=(Ys(I)-N)/Xs(I): Ys(I)=Ys(I)-Tm-M
140 NEXT I
150 POKE #C0C27C, 0
160 !: GOSUB 400
200 REM SUBROUTINA DE REGRESION LINEAL
203 POKE #40C27C, #40
205 ECHO0: LEDES "REG LIN"
208 Sx=0: Sy=0: Se=0: Sr=0: Sp=0
310 FOR I=1 TO 250
315 Sx=Sx+Xs(I): Sy=Sy+Ys(I)
320 Se=Se+(Xs(I)**2): Sr=Sr+(Ys(I)**2): Sp=Sp+(Xs(I)*Ys(I))
330 NEXT I
340 Nu=250: A=Nu*Se-Sx*Sx
350 Ao=(Sy*Se-Sx*Sp)/A: Pi=(Nu*Sp-Sx*Sy)/A
355 Co=(Nu*Sp-Sx*Sy)/(SQP(A*(Nu*Sr-Sy*Sy)))
360 ! $3 Li: "-": Ls: $10. 01 ": n=: A1: ": b=: A03 ": Co=: Cc
365 ! "LA ORDENADA CORREGIDA ES:", Ct*Ao
370 ECHO0: LEDES "LISTO ? "
380 END
400 Sy=0: Sp=0
405 POKE #40C27C, #40
410 FOR I=5 TO 250 STEP 5: Sy=Sy+Ys(I)

```

```

415 Sr=St+Ys(I)**2: NEXT I
420 A=1: B=0: C=3.66: D=5.34: Ni=1
430 E=C: GOSUB 550: CC=CE: E=D: GOSUB 550: CD=CE
435 H=20
440 FOR K=1 TO N: IF CC<CD THEN GOSUB 500: GOTO 460
450 GOSUB 520
460 NEXT K
465 Ex=(A+B)/2: !*EL EXPONENTE ES: ',Ex
470 FOR I=5 TO 250 STEP 5: Kx(I)=Kx(I)**Ni: NEXT I
480 FOR I=1 TO 250: Kx(I)=Kx(I)**(1/Ex): NEXT I
490 POKE #C0C27C, 0: RETURN
500 A=C: C=D: CC=CD: D=B-0.38*(B-A): E=D
510 GOSUB 550: CD=CE: RETURN
520 B=D: D=C: CD=CC: C=0.38*(B-A)+A: E=C
530 GOSUB 550: CC=CE: RETURN
550 F=E/Ni: Sx=0: Se=0: Sp=0
555 DISP : LEDS K
560 FOR I=5 TO 250 STEP 5: Kx(I)=Kx(I)**(1/F): Sx=Sx+Kx(I)
570 Se=Se+Kx(I)*Kx(I): Sp=Sp+Kx(I)*Ys(I): NEXT I
575 Nu=50
580 CE=((Nu*Sp-Sx*Se)**2)/((Nu*Se-Sx*Sx)*(Nu*St-Sy*Sy))
590 Ni=E: RETURN
600 ECHO0
605 INPUT *FLUJO*F1: INPUT *t. HORNO*Tc: INPUT *T. AMB*Ta
610 INPUT *P. INJ*Pi: INPUT *P. ATM*Po: INPUT *% FASE*Pf
620 INPUT *T. MTO*Tm
650 Pw=12.788*EXP(-(5304*((1/Ta)-(1/288)))): RETURN
700 REM SUBROUTINA CONDER-PURNELL
705 !: ECHO0
710 INPUT *ALCOHOL*N: RESTORE (850+2*N)
730 READ A1, A2, A3: !*5.03 A1; A2; A3,
735 !, *6.01; *T. HORNO= ': Tc; *% FASE= ': Pf
740 !TAB 8 *I'; TAB 15 *H/T'; TAB 25 *ALTURA';
745 !TAB 5 *T. RET'; TAB 20 *% APROX'
750 RESTORE B50
755 FOR J=1 TO 6: READ Hc: A=1000
760 FOR I=1 TO 250: D=ABS((Kx(I)/Ys(I))-Hc)
770 IF D<A THEN B=Kx(I): C=Ys(I): A=D: Ii=I
780 NEXT I
790 !J: TAB 6 Ii; *6.01; TAB 15 Hc; TAB 25 B:
800 !*6.01; TAB 5 C; TAB 20 (A*100/Hc)
810 NEXT J
815 I=1: ! I, Kx(I), Ys(I), Kx(I)/Ys(I)
830 RETURN
850 DATA 6.4, 2.2, 1.6, .8, .4, .2
852 DATA *2-MET*, *-1-PR*, *OPOL*
854 DATA *2-MET*, *-2-PR*, *OPOL*
856 DATA * 1-P*, *ENTAN*, *OL*
858 DATA * 2-P*, *ENTAN*, *OL*
860 DATA * 3-F*, *ENTAN*, *OL*
862 DATA *2-MET*, *-1-BU*, *TOL*
864 DATA *2-MET*, *-2-BU*, *TOL*
866 DATA *3-MET*, *-1-BU*, *TOL*
2064 TB=1: CS=.5: AT=64: GOTO 2600: REM #INT INH# INJ NOR
2074 GOTO 10: REM#INJECT# ADQ. DATOS
2080 GOTO 4840

```

A.II Apéndice segundo

El cálculo de la varianza sobre la determinación de las constantes de reparto se puede hacer con la teoría de la propagación de errores:

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial A}{\partial j} \right)^2 \sigma_j^2 \quad (\text{A.II.1})$$

Para el cálculo de la constante de partición se utilizó la ecuación 3.5 que al despejar la constante permite obtener una ecuación simplificada de la forma:

$$K = \frac{E \cdot O_r}{V_L} \quad (\text{A.II.2})$$

donde:

- E coeficiente de la ecuación 4.2
- O_r ordenada al origen de la extrapolación

Cuando aplicamos la ecuación A.II.1 a la ecuación A.II.2 con los valores reportados en la tabla A.II.1 se obtienen los siguientes valores:

$$C_v^2 K = C_v^2 E + C_v^2 O_r + C_v^2 V_L \quad (\text{A.II.3})$$

$$C_{V,K}^2 = \begin{bmatrix} 0.0060 \\ 0.0052 \\ 0.0054 \\ 0.0187 \\ 0.1094 \end{bmatrix}^2 + (2.064 \times 10^3)^2 + (1.634 \times 10^4)^2$$

De aquí que la magnitud que más influye sobre la constante de partición del sistema es la determinación de la fase líquida de la columna. (los valores iniciales corresponden a la columna de 20 %; 15 %; 10%; 5% y 1% respectivamente).

TABLA A.II.1

En esta tabla se presentan los valores de valores promedio, desviaciones estandar y coeficientes de variación que se obtuvieron para las diferentes variables en el estudio. Estos valores son indispensables para el análisis de propagación de errores.

Variable	X		C.V.
Flujo (ml min ⁻¹)	29.5	4.44×10^{-2}	1.50×10^{-3}
Temperatura ambiente (°K)	291	8.33×10^{-2}	2.86×10^{-4}
Temperatura horno (°K)	333	3.33×10^{-2}	1.00×10^{-4}
Presión atmosférica (mmHg)	589	1.58×10^{-1}	2.68×10^{-4}
Presión inyector (mmHg)	768	1.67×10^{-1}	2.17×10^{-4}
Escualano (g)			
Columna de 20%	3.05	1.18×10^{-1}	6.02×10^{-2}
Columna de 15%	2.12	7.73×10^{-2}	5.21×10^{-2}
Columna de 10%	1.23	5.31×10^{-2}	5.42×10^{-2}
Columna de 5%	0.61	8.85×10^{-2}	1.87×10^{-2}
Columna de 1%	0.13	1.13×10^{-1}	1.09×10^{-1}

A.III Apéndice tercero

La lista de variables que a continuación se muestra corresponde a las variables presentadas en este trabajo de acuerdo al orden de aparición:

K	Constante de reparto
q	Concentración de soluto en fase estacionaria
c	Concentración de soluto en fase móvil
V_r	Volumen de retención
t_r	Tiempo de retención
F	Flujo volumétrico de fase móvil
k'	Factor de capacidad
n_e	Número de moles en fase estacionaria
n_m	Número de moles en fase móvil
ϕ_e	Propiedad extensiva característica
V_m	Volumen de fase móvil
v_s	Velocidad lineal del soluto
v	Velocidad promedio de la fase móvil
L	Longitud de la columna
V_a	Volumen de gas adsorbido
p	Presión de equilibrio
p_o	Presión de saturación
	Presión a la salida de la columna
C	Energía de adsorción
η	Factor de simetría

F	Distancia anterior del pico
B	Distancia posterior del pico
u	Velocidad lineal
dP	Diferencial de presión
dL	Diferencial de longitud
n	Viscosidad del gas
P _e	Presión de entrada
P _s	Presión de salida
L _t	Longitud total de la columna
V _g	Volumen de espacio libre
V _L	Volumen de fase estacionaria
y	Fracción mol de soluto en fase móvil
C	Moles totales de soluto y gas portador
V _r ^o	Volumen de retención específico
V _m ^o	Volumen muerto específico
a	Corrección debida a la no idealidad del gas
j	Factor de James-Martin
h	Altura del pico cromatográfico
K _I	Constante de adsorción gas-sólido
A _f	Area de adsorción gas-sólido
K _S	Constante de adsorción gas-líquido
A _S	Area de adsorción gas-líquido
K _L	Constante de reparto gas-líquido
V _g ^o	Volumen de retención específico
ρ _L	Densidad de la fase líquida
f	Fracción en peso de fase líquida-soporte
T	Temperatura

V'_r	Volumen de retención corregido
t_m	Tiempo muerto
t'_r	Tiempo de retención corregido
D	Factor de respuesta del detector
P_w	Presión de vapor del agua
T_c	Temperatura de la columna
T_m	Temperatura ambiente
P_i	Presión en el inyector
H_v	Entalpia de vaporización del agua
R	Constante universal de los gases
\bar{X}	Valor promedio
$\hat{\sigma}$	Desviación estandar
C_v	Coficiente de variación
E	Coficiente de la ecuación 4.2
O_r	Ordenada al origen