

00577-
les.
2



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MODELO DE EFICIENCIA
EN COLUMNAS CAPILARES

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN QUIMICA ANALITICA

PRESENTA :

FRANCISCO ROJO CALLEJAS

00577
1984

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D.F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

INDICE

I INTRODUCCION 1

II TEORIA DE LA EFICIENCIA 3

 II.1 El balance de materia en la columna. El método de los momentos estadísticos y el plato teórico. 3

 II.2 La aditividad de varianzas y las contribuciones externas al ensanchamiento. 7

 II.3 Las series homólogas de compuestos y el plato teórico. El plato teórico efectivo límite. 13

III PROCEDIMIENTOS Y CONCEPTOS USADOS PARA LA EVALUACION EXPERIMENTAL DE COLUMNAS CAPILARES. 26

 III.1 Técnicas experimentales y criterios cuantitativos. 26

 III.2 El modelo ABT de Kaizer, razón y sinrazón. 28

IV PROPOSICION DE TRABAJO 33

 IV.1 Planteamiento teórico. El plato teórico efectivo límite, las contribuciones externas y el ancho del pico a la mitad de la altura. 33

 IV.2 Las variables independientes y el diseño experimental. 34

V PARTE EXPERIMENTAL 37

VI RESULTADOS Y DISCUSION 48

VII CONCLUSIONES Y COMENTARIOS. 60

VIII APENDICES 63

IX BIBLIOGRAFIA 94

INTRODUCCION

Las técnicas de separación de desarrollo más reciente son la cromatografía líquida de alta eficiencia y la cromatografía en fase vapor en columnas capilares de vidrio. Al compararlas con las técnicas que les precedieron se caracterizan por ser más inertes al separar compuestos de análisis difícil, por poseer una mayor eficiencia y, consecuentemente, por lograrse una mejor resolución y permitir separaciones más rápidas.

La importancia de estas técnicas resalta por el vasto campo de aplicación que han encontrado en las áreas prioritarias del desarrollo científico y técnico, como son la de energéticos, medicina, contaminación ambiental y análisis de alimentos (1), en las cuales han rendido frutos por su capacidad para permitir el análisis de mezclas complejas con muy alta resolución. Como ejemplo baste mencionar que en la actualidad la cromatografía en fase vapor en columnas capilares es la técnica más usada para el estudio de trazas de contaminantes orgánicos en el medio ambiente y para analizar directamente (sin tratamiento previo) muestras de materia viva, una de estas últimas aplicaciones es la de los llamados "perfiles metabólicos" para el estudio clínico de los seres vivientes (1). También es necesario indicar que las columnas capilares son el compañero ideal para el acoplamiento de la C.F.V. y la espectrometría de masas, que es sin lugar a dudas una de las herramientas analíticas de mayor poder en la actualidad.

Para evaluar con sentido crítico cualquier nuevo desarrollo de las técnicas cromatográficas se necesitan criterios cuantitativos que determinen la calidad del sistema ante problemas gene-

rales o evalúen su utilidad en casos particulares. Para que estos criterios resulten válidos deben estar sólidamente fundamentados y ser aplicados dentro de sus límites reales. Este proceso debe ir más allá de la simple inserción de algunos cálculos semicuantitativos (e.g. 2), pues así la metodología de las separaciones cromatográficas podrá llevar un progreso ordenado, lo cual debe de ser mucho más fértil y por consiguiente no conducir a cometer errores serios que provoquen interpretaciones y conclusiones falsas (p. ej. 3).

Dada la importancia de estas técnicas y ya que su ventaja principal radica en la calidad del sistema cromatográfico en conjunto, el estudio cuantitativo de los diferentes elementos que lo constituyen es fundamental. Esta necesidad motivó el trabajo aquí presentado, el cual trata de separar y cuantificar las contribuciones de los diferentes elementos de un sistema cromatográfico con columnas capilares, tal y como Kaiser (3) originalmente sugirió, pero corrigiendo los errores conceptuales del mismo e introduciendo los conceptos necesarios.

II

TEORIA DE LA EFICIENCIA

El criterio básico de evaluación de un sistema cromatográfico es la eficiencia del mismo, que es el tema de discusión del presente capítulo. En la primera sección se estudia la eficiencia de la columna cromatográfica y se plantea el modelo del plato teórico, que permite la evaluación de esta eficiencia. En la segunda sección se discuten las contribuciones externas a la pérdida de eficiencia, las que básicamente se clasifican en 1) el método de introducción de la muestra al sistema, 2) el sistema de introducción mismo, 3) el sistema de detección y los de amplificación y registro, y 4) las conexiones entre los diferentes elementos del sistema; de esta manera es posible plantear el estudio del sistema cromatográfico en conjunto. Finalmente en la tercera sección se presenta un concepto nuevo, el modelo del plato teórico efectivo límite, el cual es fundamental para la metodología de trabajo que aquí se propone.

II.1 EL BALANCE DE MATERIA EN LA COLUMNA, EL METODO DE LOS MOMENTOS ESTADISTICOS Y EL PLATO TEORICO.

El desarrollo de la cromatografía ha sido explosivo en los últimos años, sin embargo, el aspecto teórico de la misma ha evolucionado poco y solo dentro de dos escuelas de trabajo diferentes. Se han propuesto los modelos de la retención cromatográfica (4,5) y la teoría de la difusión o del ensanchamiento de bandas (6,7); Ambos modelos intentan describir el fenómeno cromatográfico usando diferentes simplificaciones.

Es conveniente efectuar el balance de materia en una columna cromatográfica en forma diferencial. Para una columna capilar (fig. II.1.a) en un elemento diferencial de la misma de espesor d_l por el que atraviesa un elemento diferencial de volumen de fase móvil dV de concentración media \bar{C} a una velocidad promedio \bar{V} ocurren simultáneamente los siguientes fenómenos:

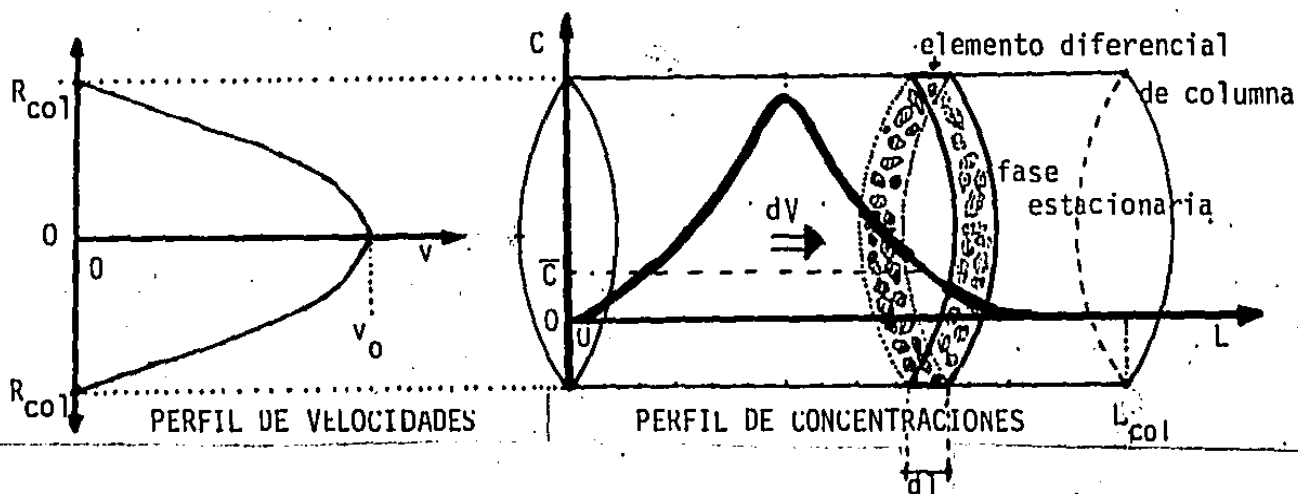
- 1) Al tener la columna una película irregular de fase estacionaria de espesor medio d_f y una fracción (x) del área de las paredes descubierta ocurrirá transferencia de masa en las interfases fase móvil/fase estacionaria, fase estacionaria/pared y fase móvil/pared, las que pueden o no ocurrir en forma instantánea, aún más, la adsorción sobre las paredes puede ser irreversible.
- 2) Difusión radial del soluto desde el seno de la fase móvil hacia las paredes, provocada por el gradiente de concentraciones que se origina en el intercambio de materia en las interfases.
- 3) Difusión axial del soluto debido a la diferencia de concentraciones entre el elemento dV y los elementos contiguos.
- 4) Cuando la columna está doblada, el gas acarreador que circula por la parte interna de esta curvatura recorre una trayectoria menor que el que circula por la parte más lejana de la curvatura, lo que provoca una difusión axial.
- 5) Difusión del soluto en el seno de la fase estacionaria, por el gradiente de concentraciones existente entre la interfase y el seno mismo de la fase.
- 6) Los flujos de fase móvil en cromatografía son generalmente laminares, lo que implica que el perfil radial de velocidades sea parabólico. Al avanzar entonces el centro del elemento dV más rápido que el resto del mismo, alcanza más pronto la zona externa

de los elementos que le precedieron, lo que provoca un mezclado axial entre ellos.

7) Aumento de volumen del elemento dV debido a la caída de presión en su paso por dl .

FIGURA II.I.A.

Análisis de un elemento diferencial de una columna capilar



El involucrar todos los fenómenos mencionados nos conduciría a una ecuación diferencial parcial no homogénea con valores iniciales (a $t=0$) y valores a la frontera (en $L=0, L_{col}$) cuya complejidad descartaría la posibilidad de una solución analítica. Como consecuencia, los modelos que predicen el perfil de una banda cromatográfica, desde el original de Wilson (4), hasta el más completo, planteado por Conder (5), involucran únicamente el equilibrio entre fases y fenómenos simples como la caída de presión y la no idealidad de soluciones y gases. Si se quieren tomar en cuenta los demás efectos el método de estudio cambiará, al no poder obtener una ecuación analítica del perfil cromatográfico se ha optado por utilizar una serie de parámetros que describan las propiedades de dicho perfil, en particular la retención, el ensan

chamiento y la distorsión de la banda del soluto. Esta metodología se origina en los trabajos de Martin y Synge (6) al adaptar el modelo del plato teórico de la destilación fraccionada a la extracción a contracorriente y extrapolar el mismo a la cromatografía.

Matemáticamente este modelo se expresa por la ecuación (8):

$$H = L \frac{\mu^2}{(\mu_1')^2} = L \left(\frac{\sigma}{t_r} \right)^2 \dots \text{II.1.1}$$

en la que H = altura de plato teórico, la longitud de columna equivalente a una unidad de transferencia,

L = longitud total de la columna,

$\mu_1' = t_r = \int C t dt / \int C dt$ = primer momento relativo = centroide de masa de la banda de soluto = tiempo de retención del máximo de la banda de soluto (si esta banda es simétrica).

$\mu_2 = \sigma^2 = \int C (t - \mu_1')^2 dt / \int C dt$ = segundo momento central relativo = varianza de la banda de soluto.

La expresión analítica de la altura de plato teórico en función de los fenómenos de transferencia listados fué propuesta por Van Deemter (7). Como consecuencia de su trabajo se obtuvieron las curvas que llevan su nombre y que ya Martin y Synge (6) habían predicho cualitativamente.

Basado en esta expresión Golay (9) demostró que las columnas capilares deberían ser mas eficientes y planteó el modelo teórico que las describía aún antes de su existencia. El modelo de Golay no incluía algunos de los parámetros involucrados, por lo que fué perfeccionado posteriormente por Giddings (10,11) quién desarrolló la ecuación:

$$\hat{H}_t = L \left[\frac{\mu^2}{(\mu_1')^2} \right] = \left[2 \frac{D_g}{v_0} + \frac{11k^2 + 6k + 1}{24(1+k)^2} \frac{r^2 v_0}{D_g} \right] f_1 + \frac{2}{3} \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_f^2 v_0}{D_s} f_2 \dots \text{II.1.2}$$

Los términos de esta ecuación representan los siguientes factores

El primero ($2D_g/v_o$) la difusión axial del soluto.

El segundo ($F(k)r^2v_o/D_g$) representa la difusión radial del soluto en fase móvil desde y hacia la interfase gas/líquido.

el tercero ($F'(k)d_f^2v_o/D_g$) representa la difusión del soluto en fase estacionaria.

f_1 y f_2 son factores de corrección por el aumento de volumen de la banda debido a la caída de presión a lo largo de la columna, representados por las siguientes ecuaciones:

$$f_1 = \frac{9}{8} \frac{(P^4-1)(P^2-1)}{(P^3-1)^2} \dots \text{II.1.3} \quad f_2 = \frac{3}{2} \frac{P^2-1}{P^3-1} \dots \text{II.1.4}$$

$P = P_i/P_o \dots \text{II.1.5}$ P_i = presión a la entrada de la columna.

P_o = presión a la salida de la columna.

Usualmente la expresión del plato teórico se representa en la forma simplificada:

$$H = \left[\frac{B_o}{v_o} + C_{m,o}v_o \right] f_1 + C_s v_o f_2 \dots \text{II.1.6}$$

en la que

$$B_o = 2D_g$$

$$C_{m,o} = \frac{11k^2+6k+1}{24(1+k)^2} \frac{r^2}{D_g}$$

$$C_s = \frac{2}{3} \frac{k}{(1+k)^2} \frac{d_f}{D_s}$$

y estos términos representan los factores previamente listados.

II.2 LA ADITIVIDAD DE VARIANZAS Y LAS CONTRIBUCIONES EXTERNAS AL ENSANCHAMIENTO.

El estudio de la eficiencia en las columnas cromatográficas previamente mencionadas es, a pesar de su complejidad, experimen-

talmente incompleto debido a que sólo se analizaron los fenómenos que ocurren al interior de la columna. El resultado de un proceso cromatográfico involucra también efectos externos: el perfil inicial de la banda de soluto alimentada al sistema y el ensanchamiento de dicho perfil por fenómenos externos a la columna (p. ej. espacios vacíos en las conexiones, tiempo de respuesta del sistema de detección, etc.). El resultado final es un perfil distinto al producido únicamente por la columna.

Sternberg (12) realizó un análisis teórico sobre las contribuciones externas al ensanchamiento, basado en el tratamiento estadístico de los datos experimentales. Si consideramos a la columna, conexiones, inyector y sistema de detección como modificadores del perfil inicial y suponemos que estos son mutuamente independientes, sabemos (13) que las contribuciones individuales a la varianza son aditivas ($\sigma_t^2 = \sum \sigma_i^2$). El autor muestra que mientras que en condiciones ideales (cuando el reparto entre fases puede ser representado por una constante, K) la columna nos produce bandas de solutos con perfil de distribución normal, los efectos externos modifican el perfil de estas bandas volviéndolo asimétrico.

Para una banda de soluto con perfil normal, definido por la ecuación

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

se puede demostrar que los momentos ya definidos en II.1 se representan por las ecuaciones:

$$\mu_1 = t_r ; \mu_2 = W_{0.5}/8 \ln 2 = \sigma^2$$

donde t_r = tiempo de retención del máximo del soluto

$W_{0.5}$ = ancho de la banda a la mitad de su altura.

Con un perfil alterado estas ecuaciones dejan de ser válidas, por lo que para evaluar experimentalmente la altura de plato teórico definida por II.1.1 es necesaria una evaluación por integración numérica de los momentos, esto sólo se puede efectuar con sistemas de cómputo de gran capacidad, lo que eleva en forma considerable los costos.

Según Guiochon (14), la estimación de la varianza para un pico asimétrico usando el ancho del pico a la mitad de la altura provoca una sobreestima de la eficiencia, pero como en el trabajo experimental se requiere de un buen estimador de la capacidad de un sistema cromatográfico para separar solutos, la estimación de la eficiencia de este sistema usando el citado ancho resulta de mayor utilidad que la evaluación estricta de la eficiencia usando la ecuación II.1.1 y una integración numérica de la banda de soluto. Apoyados en esta observación y motivados por la necesidad práctica estimaremos la eficiencia de nuestros sistemas cromatográficos usando el ancho a la mitad de la altura o con la relación de área entre altura ($\sigma^2 = (A/h)^2/2\pi$) aún en los casos en que las bandas de solutos tengan un perfil asimétrico. También por ello se puede proponer que la suma de las diferentes contribuciones al ensanchamiento de las bandas de solutos, expresada por la aditividad de varianzas (13) se puede aproximar por una suma de cuadrados de las contribuciones al ancho del pico a la mitad de la altura.

En la figura II.2.3 se representa el esquema básico de un cromatógrafo de gases para columnas capilares, de éste se deduce que las diferentes contribuciones externas al ensanchamiento son básicamente:

- a) el ancho inicial de la banda de soluto, $W_{0.5, \text{inic}}$.
- b) el espacio vacío del inyector, representado por $W_{0.5, \text{iny}}$.
- c) los espacios vacíos de las conexiones de la columna al inyector y al detector ($W_{0.5, \text{con iny}}$ y $W_{0.5, \text{con det}}$).
- d) el espacio vacío del detector ($W_{0.5, \text{det}}$).
- e) los tiempos de respuesta de los sistemas de amplificación y registro ($W_{0.5, \text{reg}}$).

La contribución externa total se representa entonces por la ecuación:

$$W_{0.5, \text{ext}}^2 = W_{0.5, \text{inic}}^2 + W_{0.5, \text{iny}}^2 + W_{0.5, \text{con iny}}^2 + W_{0.5, \text{con det}}^2 + W_{0.5, \text{det}}^2 + W_{0.5, \text{reg}}^2 \dots \text{II.2.1}$$

Estas contribuciones se pueden además subdividir en dos grupos:

1.- Las que representan un tiempo de permanencia constante, que son el ancho inicial determinado por el tiempo de inyección y el ensanchamiento provocado por el tiempo de respuesta de los sistemas de amplificación y registro. La tecnología electrónica de estos últimos elementos cromatográficos se encuentra tan perfeccionada en la actualidad que su contribución relativa es prácticamente despreciable.

2.- Aquellos que representan un volumen vacío en el sistema. Cuando consideramos éstos como cámaras de mezclado perfecto (12, 15), la forma en que modifican el perfil se representa por una ecuación exponencial:

$$C = C_0 \exp(t/\tau)$$

donde τ es el tiempo de permanencia en el espacio vacío y en consecuencia la contribución al ancho del pico a la mitad de la altura de una cámara de volumen vacío V_{ev} se representa por la ecua

ción: $W_{0.5, ev} = (\ln 2) V_{ev} / F_i \dots$ II.2.2

donde F_i es el flujo total de gas a través de la cámara.

Si consideramos que de la caída total de presión en el sistema cromatográfico la mayor parte ocurre en la columna, entonces los espacios vacíos se subdividen en dos tipos, los iniciales a la presión P_i y los de salida a la presión P_o . Para relacionar éstos con el flujo a las condiciones de salida (F_o) suponemos un gas ideal y se hacen las correcciones por efecto de presión. Por otro lado el flujo total en el inyector está constituido por el de la columna (F_o) y el del divisor de flujos (F_v), y el flujo total en el detector está constituido por el de la columna y el del gas auxiliar (F_a), de manera que:

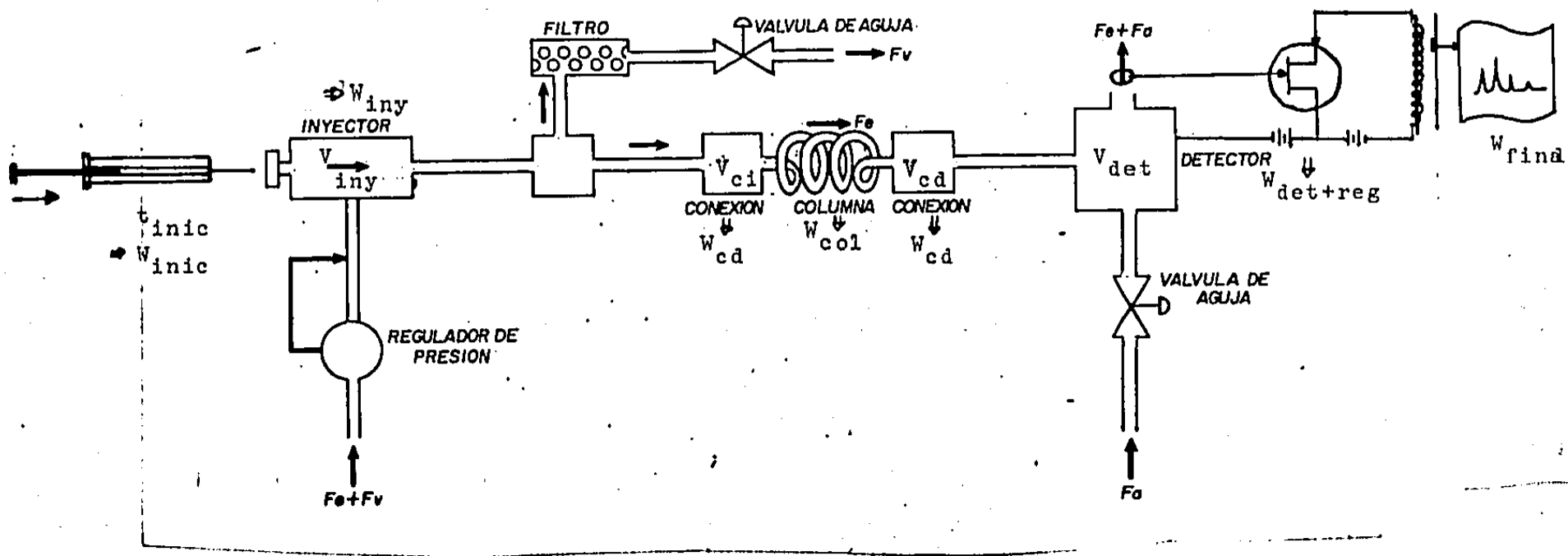
$$W_{0.5, iny} = (\ln 2) \frac{V_{iny}}{F_o + F_v} \left(\frac{P_i}{P_o} \right) \quad W_{0.5, det} = (\ln 2) \frac{V_{det}}{F_o + F_a}$$

$$W_{0.5, con iny} = (\ln 2) \frac{V_{ci}}{F_o} \left(\frac{P_i}{P_o} \right) \quad W_{0.5, con det} = (\ln 2) \frac{V_{cd}}{F_o}$$

aquí se puede observar que los espacios vacíos en la zona de inyección afectan más la eficiencia ($P_i > P_o$) que un espacio similar en la zona del detector, tanto más cuanto mayor sea la caída de presión en la columna, esta afirmación ya fué demostrada experimentalmente (15).

Con este sistema de ecuaciones se deduce que las contribuciones externas por espacios vacíos son inversamente proporcionales al flujo, en consecuencia el flujo óptimo determinado con un soluto cuya banda cromatográfica tenga una contribución externa apreciable debe de ser mayor que el flujo óptimo real de la columna, además de que las alturas de plato teórico calculadas para el sistema serán mayores que las reales de la columna sola.

FIGURA II.2.A
 ESQUEMA BASICO DE UN CROMATOGRFO DE GASES PARA COLUMNAS CAPILARES.
 MOSTRANDO LAS CONTRIBUCIONES INDEPENDIENTES AL ENSANCHAMIENTO DE
 LOS PICOS CROMATOGRFICOS.



II.3 LAS SERIES HOMOLOGAS DE COMPUESTOS Y EL PLATO TEORICO. EL PLATO TEORICO EFECTIVO LIMITE.

El análisis previamente presentado se refiere a un soluto único, lo que nos permite predecir teóricamente la varianza de la banda de dicho soluto en función de los parámetros de la columna y de los factores externos (16), sin embargo el camino inverso, o sea el evaluar cuantitativamente los factores internos y externos en función de la banda experimental de un soluto único es imposible. Resulta por ello necesario el estudio simultáneo de varios solutos. Para que tenga utilidad dicho estudio necesitamos predecir la variación de los efectos involucrados al cambiar de soluto, resulta particularmente útil la variación en una serie homóloga.

Si no tomamos en cuenta los fenómenos de adsorción extracolumna, los demás efectos físicos externos afectarán por igual a todos los solutos. Basta entonces estudiar únicamente la variación de la eficiencia de la columna para diferentes solutos.

En la ecuación del plato teórico (II.1.1) está involucrado el tiempo de permanencia del soluto en la columna (t_r), el cual no conocemos, pues experimentalmente sólo podemos determinar el tiempo de permanencia en el sistema completo, el cual es:

$$\begin{aligned} t_{r,\text{sistema}} &= t_{r,\text{columna}} + t_{m,\text{externo}} = t'_r + t_{m,\text{columna}} + t_{m,\text{ext.}} \\ &= t'_r + t_m \end{aligned}$$

como por otro lado es posible determinar experimentalmente el espacio vacío del sistema (t_m , ver cap. V.2), para evaluar realmente la eficiencia de la columna eliminando factores externos es preferible usar el concepto de plato teórico efectivo (17), que

involucra el tiempo de retención corregido ($t'_r = t_{r,\text{sistema}} - t_m$). Usando la ecuación del plato teórico (II.1.1) y la relación anterior, el plato teórico efectivo se expresa como:

$$H' = L \left(\frac{\bar{\sigma}}{t_r - t_m} \right)^2 = \left[2 \left(\frac{1+k}{k} \right)^2 \frac{D_g}{v_o} + \left(\frac{11k^2+6k+1}{24k^2} \right) \frac{r^2 v_o}{D_g} \right] f_1 + \frac{2d_f^2 v_o}{3kD_s} f_2^2 \quad \dots \text{II.3.1}$$

La variación de esta función con la velocidad de fase móvil (gráfico de Golay) tiene un mínimo, el que se calcula derivando la ecuación respecto a v_o y simplificando (18), con lo que se obtiene:

$$H'_{\min} = \left[\frac{11k^2+6k+1}{12k^2} \frac{r^2}{D_g} f_1 + \frac{2}{3} \frac{d_f^2}{kD_s} (2f_2 + y_2) \right] v_{o,\text{opt}} \quad \dots \text{II.3.2}$$

$$\text{en donde } y_2 = v_o \frac{\partial f_2}{\partial v_o} \quad \dots \text{II.3.3}$$

y $v_{o,\text{opt}}$ es la velocidad óptima del gas de arrastre, el valor en el que se encuentra el mínimo de H' , definido por:

$$v_{o,\text{opt}} = \left(\frac{B_o f_1}{C_{m,o} f_1 + C_s (f_2 + y_2)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \text{II.3.4}$$

Comunmente (17) estas ecuaciones se simplifican, aunque las aproximaciones que se suelen efectuar no son generalmente válidas (18)

$$H'_{\min} = \left(\frac{11k^2+6k+1}{3k^2} \right)^{\frac{1}{2}} r \quad \dots \text{II.3.5}$$

$$v_{o,\text{opt}} = \left(\frac{24k^2}{11k^2+6k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{D_g}{r} \quad \dots \text{II.3.6}$$

resulta interesante el estudio de la ecuación II.3.5 en función del factor de capacidad del soluto, pues la curva es asintótica. Aceptando un error máximo del 10%, para cualquier soluto con factor de capacidad mayor de 2.76 la altura del plato teórico efec-

tivo mínimo es prácticamente constante, independiente de las características del soluto e igual al valor límite

$$H_{\min}^i (k \geq 2.76) = \lim_{k \rightarrow \infty} H_{\min}^i = \left(\frac{11}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r \dots \text{II.3.7}$$

por otro lado la ecuación II.3.6 no tiende a un valor límite utilizable, sin embargo para valores de factor de capacidad mayores a la unidad la curva no presenta discontinuidades y como dentro de un rango razonable de factores de capacidad el coeficiente de difusión cambia poco (ver tabla II.3.a) entonces a este se le puede considerar constante e igual a un valor promedio \bar{D}_g . De esta manera la variación de la velocidad óptima de flujo con el factor de capacidad es similar a la del plato teórico efectivo mínimo y nuevamente, aceptando un error máximo del 10%, se encuentra que para cualquier soluto con factor de capacidad mayor de 2.48, esta velocidad se puede expresar como:

$$v_{o,\text{opt}} = \sqrt{\frac{24}{11}} \left(\frac{\bar{D}_g}{r}\right) \dots \text{II.3.8.}$$

La conclusión que se puede obtener de las dos últimas ecuaciones es que para solutos con factor de capacidad mayor de 2.76 y trabajando a la velocidad óptima media de la columna, la altura mínima del plato teórico efectivo es función únicamente del radio de la columna. De esta manera el estudio simultáneo de varios solutos nos permite separar los efectos externos de la eficiencia de la columna y evaluar ambos cuantitativamente, siempre y cuando el mecanismo de reparto entre fases sea el mismo para dichos solutos.

En muchas ocasiones, como ya se mencionó, las simplificaciones usadas no son válidas; por otro lado en la práctica siempre se trabaja a velocidades mas altas que la óptima. Por ello es ne-

cesario conocer la influencia del soluto sobre la altura del plato teórico efectivo a velocidades diferentes de la óptima, se necesita un estudio completo de la ecuación general (II.3.1). Para poder predecir de una manera cuantitativa la altura del plato teórico efectivo, es necesario el empleo de correlaciones empíricas para las variables involucradas.

TABLA II.3.a

COEFICIENTES DE DIFUSION PARA VARIOS SOLUTOS EN HELIO A 100°C
CALCULADOS CON LA ECUACION II.3.10 Y FACTOR DE CAPACIDAD EXPERIMENTAL EN UNA COLUMNA CAPILAR DE SILICA FUNDIDA DE 12m x 0.2mm DE OV 101 A 100°C.

soluto	k	D _g
acetato de amilo	0.41	0.33
hexanoato de metilo	0.88	0.31
fenol	0.90	0.41
anilina	1.19	0.35
decano	1.58	0.28
o-cresol	1.90	0.38
n-octanol	2.22	0.31
2,6 xilidina	3.77	0.29
nonanol	4.84	0.29
dodecano	5.52	0.26
tridecanol	43.08	0.24
tetradecano	19.29	0.24
dodecanoato de metilo	37.74	0.24
hexadecano	68.9	0.22

Se hará uso de las siguientes correlaciones:

A.- Factor de capacidad

De acuerdo con Groenendijk (19), la ecuación de Kováts (20) para la determinación de los índices de retención y la ecuación de Haferkamp (21) para el cálculo del espacio vacío de un sistema cromatográfico se basan en la linealidad del logaritmo del tiempo de retención corregido contra el número de átomos de carbono en una serie homóloga por el aumento en el tamaño de cadena ($R_1-(CH_2)_{n_c}-R_2$), o sea matemáticamente:

$$\log(t_r - t_m) = A + Bn_c$$

donde n_c es el número de átomos de carbono del soluto elemento de la serie homóloga.

Como a su vez el factor de capacidad se define por la ecuación:

$$k \equiv K \frac{V_1}{V_m} = \frac{V_r - V_m}{V_m} = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

y del estudio fisicoquímico del equilibrio (22) sabemos que la constante de reparto (K) se relaciona con la energía libre de reacción en la ecuación:

$$\ln K = -\Delta G^0/RT$$

al sustituir estas dos ecuaciones en la primera se obtiene que:

$$\Delta G^0 = A' + B'n_c$$

entonces podemos afirmar que para una serie homóloga la linealidad del tiempo de retención corregido contra el número de átomos de carbono del compuesto se basa en que para un equilibrio entre dos fases dadas, la contribución de un metileno ($-CH_2-$) a la energía libre de reparto del soluto es constante.

En una columna capilar si suponemos una película uniforme de fase estacionaria de espesor muy pequeño ($d_f \ll r$) podemos escribir

la ecuación

$$k = K[1-(1-d_f/r)^2]$$

y como consecuencia de las afirmaciones anteriores podemos plantear la expresión final:

$$\log k = \log\{a_0 PM_0 [1-(1-d_f/r)^2]\} - b_0 (\Delta G^0)' n_c / T \dots \text{II.3.9}$$

aquí PM_0 es el peso molecular del radical característico de la serie homóloga (el "elemento cero" de la serie $R-(CH_2)_{n_c}-H$)

$$b_0 = 2.3/R \quad (R = 2 \text{ cal/mol}^\circ\text{K})$$

a_0 es una variable empírica que depende de la polaridad relativa de la fase estacionaria y de la del radical característico de la serie ($a_0 = 1$ para compuestos apolares)

$(\Delta G^0)'$ (cal/mol) es la contribución de un metileno a la energía libre de reparto y también depende de la fase estacionaria pero idealmente permanece constante para cualquier serie homóloga.

B.- Coeficiente de difusión en fase gaseosa.

Para este parámetro la modificación de Fuller sobre la correlación de Chapman y Enskog (23, p. 3-233) resulta particularmente aplicable

$$D_g = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{(1/PM_a) + (1/PM_b)}}{P_0 [(\Sigma v_a)^{1/3} + (\Sigma v_b)^{1/3}]^2} \dots \text{II.3.10}$$

PM_a y PM_b son los pesos moleculares del gas de arrastre y del soluto. Para este último sabemos que

$$PM_b = PM_{b,0} + 14n_c \dots \text{II.3.11}$$

$PM_{b,0}$ es el peso molecular del radical característico de la serie homóloga.

Σv_a y Σv_b son los volúmenes atómicos de difusión del gas de arrastre y del soluto, los que se encuentran en la tabla 3-310 de (23), de la misma se deduce que para el soluto:

$$\Sigma v_b = (\Sigma v)_0 + 20.46n_c \dots \text{II.3.12}$$

$(\Sigma v)_0$ para cada serie homóloga se puede calcular con los datos proporcionados en la misma tabla.

C.- Coeficiente de difusión en fase estacionaria.

Usaremos la correlación de Wilke y Chang (23, p. 3-234), (24, p. 515)

$$D_1 = 7.4 \times 10^{-8} (PM_s)^{1/2} T / (\mu_s^{0.6} V_b^{0.6})$$

en esta expresión PM_s es el peso molecular de la fase estacionaria, T es la temperatura de operación, V_b es el volumen molar del soluto a su temperatura de ebullición, el que nuevamente se estima de tablas (23, tabla 3-306), para una serie homóloga resulta:

$$V_b = V_{b,0} + 22.2n_c$$

μ_s es la viscosidad de la fase estacionaria, de información experimental se sabe que en general para cualquier compuesto su viscosidad es del orden de 0.3 centipoise a la temperatura de ebullición del mismo, por lo que la variación de la viscosidad de la fase con la temperatura se puede escribir como (25):

$$\mu_s = 0.3 \exp[PM_s (1/T - 1/T_{b,s})]$$

donde PM_s es el peso molecular de la fase estacionaria y $T_{b,s}$ es la temperatura de ebullición de la misma,

usando estas ecuaciones llegamos a la expresión final:

$$D_1 = \frac{7.4 \times 10^{-8} T \sqrt{PM_s}}{0.3(V_{b,0} + 22.2n_c)} \exp[PM_s (1/T_{b,s} - 1/T)] \dots \text{II.3,13}$$

D.- Caída de Presión.

Esta puede ser determinada con exactitud (25) en un tubo capilar con flujo laminar isotérmico; cambiando variables y despejando su expresión es:

$$P = \frac{P_1}{P_0} = \sqrt{1 + 2.526 \times 10^{-6} \frac{L \mu_g v_0}{r^2 P_0}} \quad \dots \text{II.3.14}$$

aquí L y r son la longitud y radio de la columna en centímetros, P_1 y P_0 son la presión a la entrada y la salida en atmósferas, v_0 es la velocidad del gas de arrastre a la presión de salida en cm/seg y μ_g es la viscosidad del gas de arrastre, el valor de esta última puede predecirse mediante la ecuación (23):

$$\mu_g = \mu_0 \left[\frac{T_0 + C}{T + C} \right] \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad \dots \text{II.3.15}$$

en ella μ_0 es la viscosidad del gas a la temperatura de referencia T_0 .

E.- Otros parámetros.

Con la definición del factor de corrección f_2 (II.1.4) y la ecuación para la caída de presión (II.3.14), se puede deducir que la variación de f_2 con la velocidad es:

$$\frac{\partial f_2}{\partial v_0} = \frac{f_2}{v_0} - \frac{f_2^2}{v_0^2} P$$

por lo que finalmente el factor de corrección y_2 se expresa por la ecuación:

$$y_2 = f_2 - f_2^2 P \quad \dots \text{II.3.16}$$

Teniendo ahora todas las relaciones necesarias podemos predecir la variación de la altura del plato teórico efectivo con el soluto en diferentes condiciones. Para que la predicción tenga validez general es necesario abarcar lo mas ampliamente posible toda la gama de posibilidades. Hay que seleccionar cuáles variables son significativas y qué valores se les asignarán.

Para predecir la variación de una manera representativa es preferible analizarla en función del factor de capacidad (k) de

de una manera similar al estudio de la ecuación simplificada, pero para diferentes series homólogas de polaridad variada, como las que se muestran en la tabla II.3.b.

Para que las diferencias entre las series homólogas sean más notorias es preferible seleccionar una fase estacionaria polar, para ello supondremos una fase con un peso molecular promedio de 5000g/mol, temperatura de ebullición de 400°C y para la polaridad usaremos los datos experimentales de una columna de carbowax 20M en la que se obtuvieron los valores del parámetro a_0 (ec.II.3.9) experimentales listados en la tabla II.3.b y una contribución de metilenos a la energía libre $b_0(\Delta G_0)' = 100^\circ\text{K}$.

Es necesario trabajar en un rango amplio de posibilidades de tal manera que se cambie la proporción entre las contribuciones de difusión axial y radial, usaremos $v_0 = (5, 25, 125)\text{cm/seg}$.

Para que la variación relativa de los términos anteriores sea más notoria, en esta predicción teórica usaremos un gas de arrastre pesado (nitrógeno), si bien por las mismas razones (17) este no resulte aconsejable en el trabajo experimental. Los datos necesarios para los gases más comúnmente usados se encuentran en la tabla II.3.c.

Es necesario variar la proporción relativa entre la difusión en fase estacionaria y la difusión en fase móvil, esta última es altamente dependiente de la temperatura (ec.II.3.13), por lo que se abarcará un rango amplio de la misma, desde temperaturas cercanas a la ambiente hasta temperaturas cercanas al punto de ebullición de la fase estacionaria [$T = (30, 120, 210, 300)^\circ\text{C} = (303, 393, 483, 573)^\circ\text{K}$]. Para que esta variación sea más notoria, y por lo mismo, para que las diferencias con la ecuación simplificada sean

más apreciables es necesario suponer una columna de diámetro pequeño con una película gruesa de fase estacionaria. Usaremos un caso límite en que $r = 0.01\text{cm}$ y $d_f = 8 \times 10^{-5}\text{cm}$.

Finalmente, suponiendo una columna de longitud moderada ($L = 2000\text{cm}$) y presión ambiente $P_0 = 1\text{atm}$ se obtuvo la predicción teórica de la figura II.3.1, la que se elaboró con el programa mostrado en el apéndice 1.

De la figura se puede concluir que en general cuando el factor de capacidad es grande ($k \geq 6$ si aceptamos un error máximo del 10%) la eficiencia de la columna puede ser considerada independiente del soluto, cuando menos dentro de una serie homóloga y siempre que el fenómeno de reparto entre fases sea el único involucrado (no se tomaron en cuenta equilibrios simultáneos de adsorción); además la variación para diferentes series homólogas será pequeña. En otras palabras, se demuestra que se puede hablar de un plato teórico efectivo límite y de una curva de Van Deemter límite que nos describa la variación de la altura de dicho plato con el flujo de fase móvil. El valor mínimo de la altura del plato teórico efectivo límite (H'_{\min}) caracteriza la columna independientemente del soluto inyectado.

TABLA II, 3, b

PROPIEDADES DE ALGUNAS SERIES HOMOLOGAS.

serie	PM_0 (g/mol)	a_0 (mol/g)	$(V_b)_0$ (ml/mol)	$(\Sigma v)_0$ ($\frac{ml}{mol}$)
hidrocarburos	2	1	29,6	24,42
esteres metilicos	60	0,5	84,8	71,86
cetonas	32	2	59,2	50,36
alcoholes	18	3	37,0	29,9
ácidos grasos	46	-	68,4	51,88
alquil bencenos	78	-	118,2	92,66
n-aminas	17	-	43,8	32,09
acetatos	60	1,2	84,8	71,86

TABLA II, 3, c

PROPIEDADES DE LOS GASES DE ARRASTRE,

gas	PM_a ($\frac{g}{mol}$)	μ_0 (centipoise)	T_0 ($^{\circ}K$)	C ($^{\circ}K$)	$(\Sigma v)_a$ (ml/mol)
hidrógeno	2	0,0165	555,5	72	7,07
helio	4	0,0391	555,5	124	2,88
nitrógeno	28	0,0350	555,5	111	17,9

FIGURA II.3.1

Variación teórica de la altura del plato teórico efectivo con el factor de capacidad del soluto en diferentes condiciones.

———— hidrocarburos
..... esterés metílicos
----- cetonas
-.-.-.- alcohóles

nota: figura en la siguiente página.

III

PROCEDIMIENTOS Y CONCEPTOS USADOS PARA LA EVALUACION EXPERIMENTAL DE COLUMNAS CAPILARES.

En este capítulo se bosquejan las técnicas mas comunes. En la primera parte se resumen los elementos usados para el análisis experimental y se describen los principales parámetros cuantitativos. En la segunda sección se analiza la proposición de Kaiser(3) para poder determinar en forma separada las contribuciones externas y las de la columna al ensanchamiento de los picos cromatográficos, propuesta que ha sido criticada ampliamente por otros autores, pero sin que se haya propuesto una alternativa del mismo.

III.1 TECNICAS EXPERIMENTALES Y CRITERIOS CUANTITATIVOS

El éxito de las columnas capilares radica en que éstas son capaces de separar mezclas complejas, que a las columnas clásicas empacadas les resultan difíciles, sin embargo para lograr tales separaciones es necesario obtener la mayor eficiencia posible reduciendo al mínimo los efectos indeseables (a los que son mucho más sensibles), tales como la adsorción en sitios activos y espacios vacíos. Es por esto que se requiere de una metodología para evaluar las columnas capilares y así obtener criterios cuantitativos de calidad y poder predecir, al menos cualitativamente, los problemas que se puedan presentar.

Para evaluar las columnas capilares y clasificar de manera semicuantitativa sus posibles defectos se ha desarrollado la técnica de las mezclas de prueba (2,26-30). Estas mezclas están generalmente constituidas por los siguientes compuestos:

- a) Tres o cuatro componentes de una serie homóloga relativamente inertes (hidrocarburos ó ésteres metílicos de ácidos grasos) cubriendo un rango amplio de factores de capacidad (puntos de ebullición), para con ellos obtener el valor de altura mínima del plato teórico efectivo que la columna es capaz de proporcionar o bien otra variable relacionada con el mismo.
- b) Naftaleno u otra especie altamente adsorbida en sitios metálicos expuestos.
- c) Una cetona (p. ej. 2-octanona), para con ella verificar la adsorción en sitios activos que actúan como ácidos de Lewis.
- d) El 1-octanol u otro alcohol que permita detectar la presencia de grupos silóxano de la superficie de vidrio expuesta.
- e) El carácter ácido o básico de la columna se determina con una mezcla de un ácido y una base similares, generalmente el 2,6dimetilfenol y la 2,6dimetilanilina.

Se han desarrollado varios parámetros empíricos para cuantificar la calidad de una columna, baste con sólo mencionarlos.

- 1.- Los modelos del plato teórico y el plato teórico efectivo previamente mencionados.
- 2.- El número de separación o Trenzahl, definido como (17)

$$TZ = \frac{t_{r,1} - t_{r,2}}{W_{0.5,1} + W_{0.5,2}} - 1$$

en donde 1 y 2 son dos elementos de una serie homóloga cuya única diferencia es el aumento de un metileno.

- 3.- El número efectivo de picos (EPN) (17) definido de manera similar al Trenzahl, pero usando el ancho del pico en la línea base en lugar de a la mitad de la altura.
- 4.- La eficiencia de recubrimiento (CE) definida como:

$$CE = \frac{H_{\min, \text{teórica}}^i}{H_{\min, \text{experimental}}^i} \times 100$$

resulta necesario recalcar que la ecuación simplificada comunmente usada para la altura mínima del plato teórico efectivo es aplicable solamente cuando la difusión en fase estacionaria es mucho menor que la que hay en fase gaseosa y en la práctica no siempre se cumple esto, por lo que es deseable usar siempre la ecuación completa (II.3.2), de lo contrario se obtendrán absurdos como los reportados en (28) de eficiencias mayores al 100%.

Todos estos parámetros se pueden relacionar finalmente con la altura del plato teórico efectivo, como se puede demostrar fácilmente, por lo que este será el único que usaremos en nuestro trabajo.

III.2 EL MODELO ABT DE KAISER, RAZON Y SINRAZON.

Todas las técnicas experimentales y los criterios cuantitativos usados rutinariamente (III.1) evalúan el sistema cromatográfico de una manera global, ninguno de ellos es capaz de separar y cuantificar cada uno de los efectos externos de la eficiencia intrínseca de la columna; resulta entonces necesario desarrollar una metodología experimental que nos permita separarlos y así poder evaluarlos. Por esta razón y basado en evidencias experimentales Kaiser propuso en 1977 el llamado "modelo ABT" (3), el cual descansa en la siguiente hipótesis:

El ancho total de un pico cromatográfico es la suma de todas las contribuciones independientes. Matemáticamente esta hipótesis se expresa con la ecuación:

$$W_{0.5, \text{total}} = b_0 + W_{0.5, \text{columna}}$$

en donde b_0 es la suma de las diferentes contribuciones externas al ancho (una constante del sistema) y $W_{0.5, \text{columna}}$ representa el ensanchamiento del pico provocado exclusivamente por la columna. Como ya se demostró (II.3) este ensanchamiento está relacionado con el plato teórico efectivo límite (llamado " H_{real} " por Kaiser), el cual evalúa la columna independientemente del soluto inyectado. Substituyendo la definición de dicho plato en la expresión de la hipótesis de trabajo resulta que el modelo de Kaiser se reduce a la expresión:

$$W_{0.5, \text{total}} = b_0 + \sqrt{8(\ln 2) H_{\text{real}} / L} (t_r - t_m) \dots \text{III.2.1}$$

al graficar empleando esta relación el ancho experimental de los picos contra el tiempo de retención corregido de los mismos se obtiene una recta, cuya pendiente está relacionada con la eficiencia de la columna y la ordenada al origen nos proporciona la contribución de los parámetros externos al ensanchamiento de las bandas.

Conceptualmente este modelo es falso, puesto que para un pico cromatográfico que tenga una distribución normal (ideal) el ancho del pico representa la desviación estándar del mismo ($W_{0.5} = \sqrt{8 \ln 2} \sigma$) y para contribuciones independientes (ver II.2) las varianzas (σ^2) son aditivas que no las desviaciones estándar, es por esto que la ecuación debe plantearse con los cuadrados de los anchos. Este error fué acremente criticado por varios autores (31-34) y si bien Kaiser ha defendido su punto de vista (35-37) aduciendo que experimentalmente "nunca" se obtienen picos con distribución normal, la realidad es que al límite ideal (que es siempre el buscado) se acercan a dicha distribución y por ello el modelo

contradice el concepto estadístico de aditividad de varianzas.

Por lo general la contribución externa es mucho menor que el ensanchamiento provocado por la columna, debido a ello al graficar resultados experimentales se obtiene aproximadamente una recta

$$W_{0.5} = W_{0.5, \text{externo}} + k\sqrt{H} t_r'$$

pues la desviación de la misma respecto a los puntos experimentales, definida como

$$\begin{aligned} \% \text{Desviación} &= 100 \left[\frac{W_{0.5, \text{recta}} - W_{0.5, \text{experimental}}}{W_{0.5, \text{experimental}}} \right] = \\ &= 100 \left(\frac{W_{0.5, \text{recta}} - W_{0.5, \text{real}}}{W_{0.5, \text{real}}} \right) \end{aligned}$$

y que se puede calcular con la ecuación

$$\% \text{Desviación} = 100 \left[\frac{W_{0.5, \text{externo}}}{W_{0.5, \text{total}}} - 1 + \sqrt{1 - \left(\frac{W_{0.5, \text{externo}}}{W_{0.5, \text{total}}} \right)^2} \right]$$

...III.2.2

es pequeña, tal como se observa en la figura III.2.1. En los casos en que la contribución externa es apreciable la desviación será grande.

Cuando se obtiene una recta con coeficiente de correlación cercano a la unidad, empleando este modelo no significa que los valores de la contribución externa, así como el de altura de plato teórico efectivo obtenidos sean cercanos a los reales. Para conocer la magnitud de los errores cometidos plantearemos el siguiente análisis:

Suponemos tener la información de un número infinito de picos experimentales cuyo ensanchamiento está descrito por la aditividad de varianzas y por el plato teórico efectivo límite (ver IV.1)

$$W_t^2 = W_{\text{externo}}^2 + k \bar{H}' (t_r - t_m)^2$$

al estimar los valores de la contribución externa y el plato teórico efectivo límite con el modelo de Kaiser (b_0 y H_{real}) aplicándolo a dos picos separados un tiempo dt_r , se puede demostrar que los errores cometidos son:

$$\begin{aligned} \%Error(W_{0.5, \text{externo}})]_{t_r} &= 100 \left(\frac{W_{0.5, \text{externo}} - b_0}{W_{0.5, \text{externo}}} \right) = \\ &= 100 \left(1 - \frac{W_{\text{externo}}}{W_{\text{total}}} \right) \dots \text{III.2.3} \end{aligned}$$

$$\%Error(\bar{H}')]_{t_r} = 100 \left(\frac{\bar{H}' - H_{\text{real}}}{\bar{H}'} \right) = 100 \left(\frac{W_{\text{externo}}}{W_{\text{total}}} \right)^2 \dots \text{III.2.4}$$

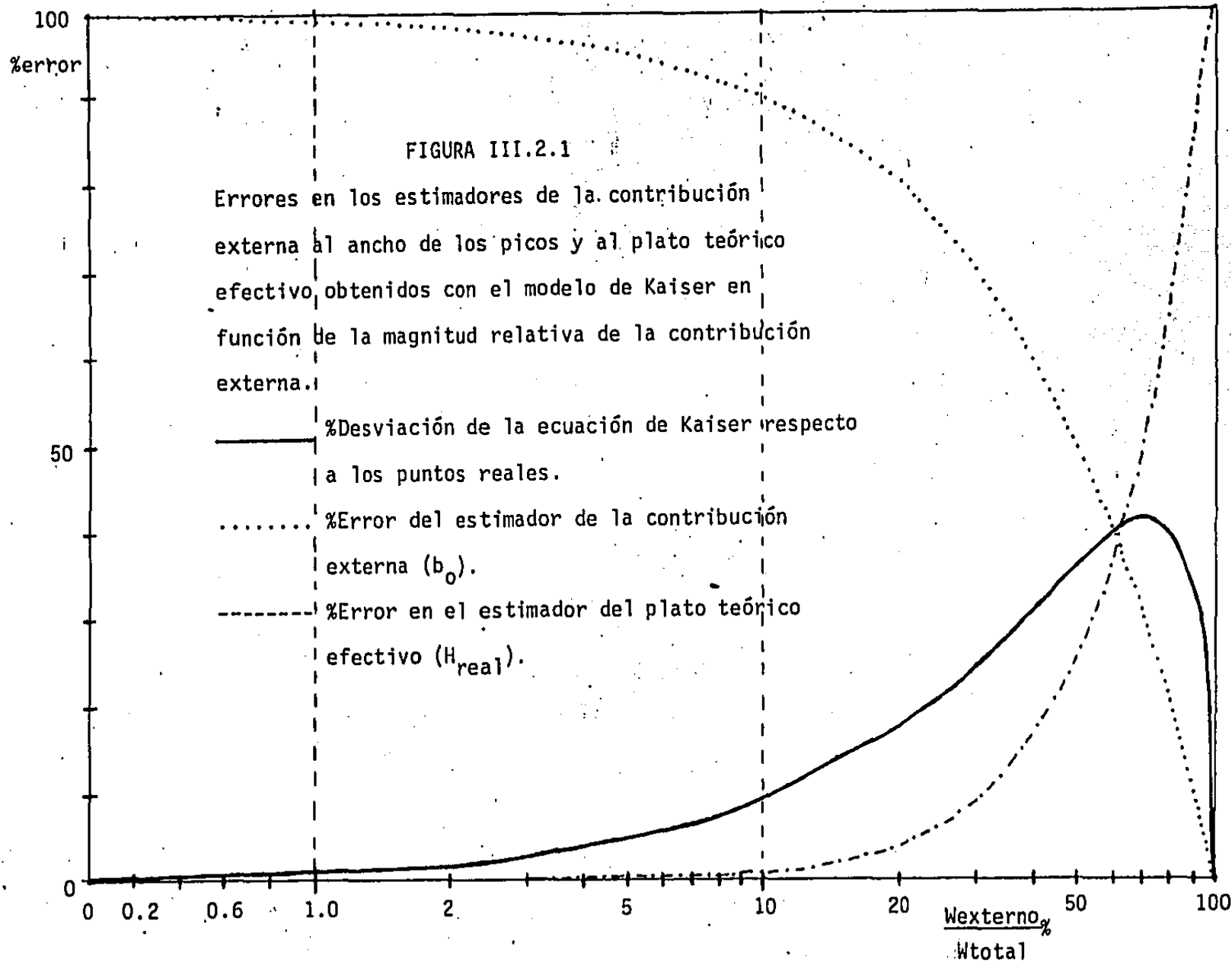
cuando se usan dos picos separados por una distancia Δt_r apreciable los errores se calculan con:

$$\%Error]_{t_{r1}, t_{r2}} = \sqrt{(\%Error]_{t_{r1}})(\%Error]_{t_{r2}})}$$

las gráficas que se obtienen de estas ecuaciones se muestran en la figura III.2.1, de la que se puede concluir lo siguiente:

En el caso general, en que la contribución externa es pequeña, la desviación de los puntos experimentales respecto a la recta propuesta también resulta pequeña. En ese caso se tiene un buen estimador de la eficiencia de la columna, pero el error cometido en el estimador de la contribución externa es muy grande, se subestima dicho valor. Si la contribución externa es apreciable entonces la recta no se ajusta bien a los resultados experimentales.

En conclusión, puesto que el modelo fué desarrollado para poder evaluar las contribuciones externas y ya que el estimador que de éstas se obtiene tiene por lo común un error muy grande, el modelo no tiene la utilidad práctica que su autor postula.



IV

PROPOSICION DE TRABAJO

Si bien el modelo de Kaiser es incorrecto, la motivación original sigue teniendo la misma validez, se necesita de una metodología experimental que nos permita evaluar cuantitativamente la eficiencia de la columna y las contribuciones externas, pues los estudios hechos hasta ahora sobre el tema (II.2) se reducen únicamente al aspecto teórico. Esto es pues lo que motiva el presente trabajo.

IV.1 PLANTEAMIENTO TEORICO. EL PLATO TEORICO EFECTIVO LIMITE, LAS CONTRIBUCIONES EXTERNAS Y EL ANCHO DEL PICO A LA MITAD DE LA ALTURA.

Para un pico cromatográfico que siga una distribución normal el ancho del pico a la mitad de la altura está relacionado con la varianza del mismo (38)

$$W_{0,5}^2 = 8(\ln 2) \sigma^2$$

por otro lado, como las varianzas son aditivas (3) se puede proponer

$$W_{0,5, \text{total}}^2 = W_{0,5, \text{externo}}^2 + W_{0,5, \text{columna}}^2$$

en esta ecuación la contribución externa la constituyen los espacios vacíos del sistema, los tiempos de respuesta de los sistemas de detección, amplificación y registro y el ancho inicial de la banda inyectada.

Se demostró (II.3) que se puede hablar de una altura del plato teórico efectivo límite y que para cualquier soluto con factor de capacidad suficientemente grande ($k \geq 2.76$) este parámetro des-

cribe la eficiencia de la columna, por lo que introduciendo este modelo en la ecuación propuesta se obtiene:

$$W_{0.5, total}^2 = W_{0.5, externo}^2 + \frac{8(\ln 2)}{L} H' (t_r - t_{m, total})^2 \dots IV.1$$

para que esta ecuación sea válida es necesario que los equilibrios simultáneos de reparto y adsorción en la columna sean de la misma magnitud relativa para los diferentes solutos, por lo que resulta ventajosa su aplicación al estudio de las series homólogas. De esta manera, al graficar el cuadrado del ancho de los picos en función del cuadrado del tiempo de retención corregido se obtiene una recta, la pendiente nos permite evaluar la eficiencia de la columna para la serie homóloga en estudio y la ordenada al origen nos proporciona el cuadrado de la contribución externa al ensanchamiento. La ecuación es válida y resulta aplicable a cualquier condición de trabajo cromatográfico (columnas empacadas, cromatografía de líquidos de alta eficiencia, columnas capilares, etc.) en que se pueda analizar una serie homóloga en aumento de metileno (de esta manera se puede determinar también el espacio vacío total del sistema, $t_{m, total}$).

Si bien esta proposición es estrictamente válida sólo con picos con distribución normal es indudable que con picos asimétricos sigue existiendo una relación entre el cuadrado del ancho y la varianza, por lo que tiene mayor validez que la proposición de Kaiser aún en casos de picos muy asimétricos.

IV.2 LAS VARIABLES INDEPENDIENTES Y EL DISEÑO EXPERIMENTAL

Para demostrar la validez del método es necesario probar básicamente dos afirmaciones:

1° Que aún cuando el pico sea asimétrico, pues "experimentalmente

nunca se obtienen picos que sigan una distribución normal" (36), el ancho del pico a la mitad de la altura es un estimador aceptable de la desviación estándar del mismo y que en consecuencia el cuadrado de este ancho es igual al cuadrado de la suma de las contribuciones externas y la de la columna. Para probar ésto se necesita aplicar el modelo a condiciones de trabajo en que se varíe la proporción de las contribuciones externas y de la columna, este trabajo ya fué realizado experimentalmente por Franken (31) al objetar el modelo de Kaiser, por lo que únicamente haremos uso de los resultados por él obtenidos aplicándoles el modelo aquí propuesto.

2° Que se puede hablar de una altura de plato teórico efectivo límite y de un mínimo en la misma, independientes ambos del soluto, cuando menos dentro de las series homólogas. Si no existen equilibrios simultáneos de adsorción la altura de este plato debe de ser similar para series homólogas de diferentes polaridades.

La interacción que existe entre las variables usadas al proponer este modelo (II.3) nos obligó a usar un diseño de cuadros limitado básicamente por la disponibilidad experimental del laboratorio. El experimento se realizó en dos etapas; en la primera se usó un cromatógrafo de diseño antiguo y consecuentemente con contribuciones externas grandes (Varian modelo 2700) con columnas metálicas recubiertas en el laboratorio y sin ninguna desactivación previa; En la segunda etapa se usó un cromatógrafo de diseño reciente (Hewlett Packard modelo 5880A) en el que se han minimizado las contribuciones externas, se usó con éste una columna comercial de sílica fundida cuyo fabricante (Hewlett Packard) garantiza una alta eficiencia con una superficie muy inerte.

De esta manera se someterá el modelo a situaciones extremas, en la primera se maximizan todos los efectos que causan asimetría de los picos cromatográficos (contribuciones externas y equilibrios simultáneos de adsorción) y en la segunda se prueba en situaciones en que todos los parámetros han sido optimizados.

V

PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente se disponía de un cromatógrafo Varian modelo 2700 equipado con detector de ionización de flama y un inyector capilar Varian modelo 101 del tipo de división de flujos, este inyector está elaborado básicamente con tubo capilar de acero inoxidable de 0.5mm de diámetro interno, las conexiones al inyector y detector son del mismo material. Se tiene además un suministro de gas auxiliar al detector ("make up").

Además de la instalación del inyector y de las conexiones capilares, incluyendo la de gas auxiliar, se instaló una válvula de diafragma para controlar la presión a la entrada de la columna (y con ello el flujo en la misma) en sustitución de la válvula diferencial de flujo original que no tiene la estabilidad suficiente para el trabajo con columnas capilares y una válvula de aguja para controlar la relación de flujos en el inyector, todo ello siguiendo el esquema generalmente propuesto (17, p. 72) y que se muestra en la figura V.a.

La segunda etapa se realizó en un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5880A equipado con detector de ionización de flama e inyector capilar de tipo múltiple, totalmente de vidrio; con fines comparativos se usó en el modo de división de flujos. En este cromatógrafo los extremos de la columna llegan hasta el inyector y el detector, por lo que las conexiones del divisor de flujos y de gas auxiliar no contribuyen al espacio vacío en la trayectoria del soluto y en consecuencia se eliminan las contribuciones al ensanchamiento debidas a las conexiones inyector/columna y columna/detector, con lo que la eficiencia aumenta considerablemente.

El control de flujos de este cromatógrafo es del tipo alterno (17, p. 73) con válvula diferencial de flujo para controlar el flujo total y válvula de diafragma inversa para controlar la presión a la entrada de la columna.

En la primera etapa se estudiaron las siguientes variables:

- a) Polaridad de la fase.- se usaron tres columnas, la primera de escualano de 50m de largo, la segunda de Carbowax 20M de 10m y la tercera de OV 1 también de 10m.
- b) Temperatura de operación.- únicamente se modificó con la primera columna, el estudio se realizó a T=79, 88 y 97 °C.
- c) Polaridad de la serie homóloga.- se estudiaron cuatro series homólogas con los siguientes compuestos:
 - n-hidrocarburos: desde hexano hasta pentadecano
 - n-alcoholes: desde etanol hasta pentanol
 - n-acetatos: desde acetato de metilo hasta acetato de amilo.
 - n-ésteres metílicos: desde hexanoato de metilo hasta dodecanoato de metilo.
- d) Flujo de gas de arrastre.- 0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.6 y 4.8 ml/min, medidos con un medidor de burbuja y un cronómetro.
- e) Gas de arrastre: se usó exclusivamente helio por razones de tiempo, ya que los flujos necesarios con nitrógeno son mucho menores y consecuentemente multiplican el tiempo total del trabajo.
- f) Otras variables.- se dejaron fijas además la relación de división de flujos (1/100) y el volumen inyectado de muestra en aprox. 0.1 µl. Todas las inyecciones se efectuaron por triplicado con una jeringa Hamilton modelo 7001N de 1 µl de volumen total.

Se inyectaron también por triplicado aproximadamente 10 µl de metano con una jeringa para gases, para así tener un estimador

del tiempo muerto.

En la segunda etapa las variables estudiadas fueron las siguientes:

- a) Polaridad de la serie homóloga.- las mismas mezclas de la primera etapa, excepto la de hidrocarburos que contenía desde n-decano hasta n-nonadecano. Se inyectó además una mezcla que contenía fenol, anilina, 2-octanona, ortocresol, n-octanol y 2,6 xilidina.
- b) Flujo de gas de arrastre.- 0.25, 0.50, 0.75 y 1.0 ml/min.
- c) Otras variables.- se fijó la temperatura en 100°C y se usó como gas de arrastre helio, con un flujo total (columna+divisor) de 105 ml/min. Se inyectó también 0.1µl de cada mezcla, pero éstas eran soluciones al 0.1% en volumen de cada soluto.

Las mezclas de hidrocarburos y de ésteres metílicos de ácidos grasos fueron elaboradas con estándares para cromatografía distribuidos por Polyscience Corporation (PSC); las de alcoholes y acetatos lo fueron con reactivos grados técnico y RA distribuidos por las compañías E. Merck, J.T. Baker y Fluka A.G., los cuales se emplearon sin ser purificados.

La determinación de los flujos con el medidor de burbuja se efectuó a temperatura y presión ambiente ($t=23^{\circ}\text{C}$, $P_0=585\text{mm Hg}$).

Para poder usar nuestro modelo se necesita de un buen estimador del tiempo muerto, comunmente se usan dos técnicas para obtenerlo:

- a) Inyectando un soluto que no se retenga como nitrógeno (39).
- b) Usando la correlación:

$$\log(t_r - t_m) = A + Bn_c \dots V.1$$

la cual se puede optimizar variando el tiempo muerto hasta obtener el mejor ajuste de puntos sobre una recta, de una forma iterativa

similar a la propuesta por Guardino (40). No usaremos el esquema de cálculo por el mostrado, pues cuando el tiempo muerto supuesto inicialmente es mayor que el valor real, el sistema converge a un valor erróneo. En su lugar proponemos el diagrama mostrado en las figuras V.c y V.d.

Parcher (41) analizó los resultados obtenidos por ambos métodos y obtuvo valores confiables, si bien llegó a dos conclusiones falsas: propuso que para la linealización es preferible usar los elementos mas pequeños de la serie homóloga y que si esta contenía al metano se le asignara al mismo un número arbitrario de carbonos $n_c = 0.5$. El motivo del error es simple, la recta usada se basa en que el cambio de energía libre de transferencia de solutos al agregar un metileno ($-\text{CH}_2-$) a los mismos es constante (sección II.3) y esta afirmación sólo es válida para los miembros de la serie homóloga con un número de carbonos grande. En los elementos pequeños de la serie se tiene una desviación. En las condiciones experimentales del autor esta desviación provocó que el metano coincidiera con $n_c = 0.5$, pero no se tienen bases que permitieran afirmar que en otras condiciones se tuviera la misma desviación; por lo que ambas conclusiones carecen de fundamento.

Jennings (17) propone también el uso del frente del metano, el cual es un valor fácil de obtener con el detector de ionización de flama.

En nuestro trabajo experimental haremos uso de la proposición de Jennings y del ajuste a la correlación de Guardino con las cuatro series homólogas por estudiar.

Para el trazado experimental de la curva de Van Deemter límite (la que describe la variación de la altura del plato teórico

efectivo límite) es necesario conocer la velocidad media de fase móvil en la columna, definida por la relación:

$$v = L_{col} / t_{m,col} \dots V.2$$

Experimentalmente podemos obtener dos estimadores de la misma, el primero usando el tiempo muerto total del sistema previamente determinado y despreciando los espacios vacíos externos frente al de la columna.

$$t_{m,col} = t_{m,total} \dots V.3$$

El segundo estimador se obtiene usando el flujo en la columna medido a la salida (F_0), con este flujo corregido a la temperatura de operación de la columna y el área transversal se obtiene la velocidad a la salida de la columna, al aplicar el factor de corrección de James y Martin (ec. II.1.4) se obtiene la velocidad media en la columna (17, ec. 4.5).

$$v = \frac{L}{t_m} = (F_0) \left]_{T_{amb}} \frac{f_2}{\pi r^2} \left(\frac{T_{col}}{T_{amb}} \right) \dots V.4$$

Esta ecuación se pudo aplicar directamente en el caso del cromatógrafo HP5880A, sin embargo, con el Varian 2700 la determinación del flujo se tuvo que efectuar, por limitaciones experimentales, con la columna operando a temperatura ambiente, al cambiar a la temperatura de trabajo cambia la permeabilidad de la columna y este cambio se puede predecir por la ecuación de flujo volumétrico isotérmico (ec. II.3.14) y por el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un gas (ec. II.3.15). Todos los términos permanecen constantes al cambiar la temperatura, excepto la viscosidad y la velocidad, que son inversamente proporcionales, con lo que se deduce la ecuación:

$$F_o]_T = F_o]_{T_{amb}} \left(\frac{T_{amb}}{T} \right)^{3/2} \left(\frac{T+C}{T_{amb}+C} \right) \dots V.5$$

En las ecuaciones anteriores T y T_{amb} son temperaturas absolutas y C es una constante que depende del gas de arrastre (tabla II.3.c). Esta ecuación permite predecir la variación del flujo volumétrico con la temperatura de trabajo cuando éste flujo se controla con una válvula de diafragma ($P_i = cte.$), en consecuencia la velocidad de flujo está dada por la relación:

$$v = \frac{L}{t_m} = F_o]_{T_{amb}} \frac{f_2}{\pi r^2} \left(\frac{T_{amb}}{T} \right)^{3/2} \left(\frac{T+C}{T_{amb}+C} \right) \dots V.6$$

La ecuación V.4 se aplicó en los resultados de los experimentos con el cromatógrafo HP5880A y la ecuación V.6 a los resultados del Varian 2700. Es necesario aclarar que la diferencia entre ambas radica en que $(F_o]_{T_{amb}}$ es el flujo volumétrico a la salida de la columna, medido a las condiciones ambientales pero con la columna a la temperatura de trabajo. Por el contrario, $F_o]_T$ es el flujo volumétrico a la salida de la columna cuando ésta está a temperatura ambiente.

Con el cromatógrafo Varian 2700 la señal de salida del sistema de detección se alimentó a un integrador computarizado Spectra Physics modelo SP4100, el cual nos proporciona directamente el tiempo de retención, altura y área de los picos. En sus registros internos almacena el tiempo transcurrido entre el máximo del pico y el momento en que la zona descendente del mismo alcanza la mitad de la señal máxima, si el pico es simétrico esto es la mitad del ancho a la mitad de la altura.

Por otra parte, para un pico con distribución normal (38)

$$W_{0.5} = 0.9394(\text{Area/Altura}) \dots V.7$$

se tienen entonces dos estimadores del ancho, entre más simétrico sea el pico la similitud de ellos será mayor y mientras mas severa sea la asimetría el primer estimador será mayor que el segundo. El programa para que en cada inyección obtengamos directamente el tiempo de retención y los dos estimadores del ancho se muestra en el apéndice 2, una vez alimentado este programa al integrador el procedimiento de uso es automático.

El cromatógrafo HP5880A tiene acoplada una microcomputadora, esta reporta automáticamente el ancho de los picos calculado con la ecuación V.7.

Las regresiones para el método de Kaiser y el propuesto, así como la regresión iterativa para calcular el tiempo muerto se efectuaron con una computadora Burrough's modelo B-7700, haciendo uso del programa que se muestra en el apéndice 3.

FIG. Va

ESQUEMA BASICO DEL CROMATOGRAFO VARIAN MODELO 2700
ADAPTADO A COLUMNAS CAPILARES

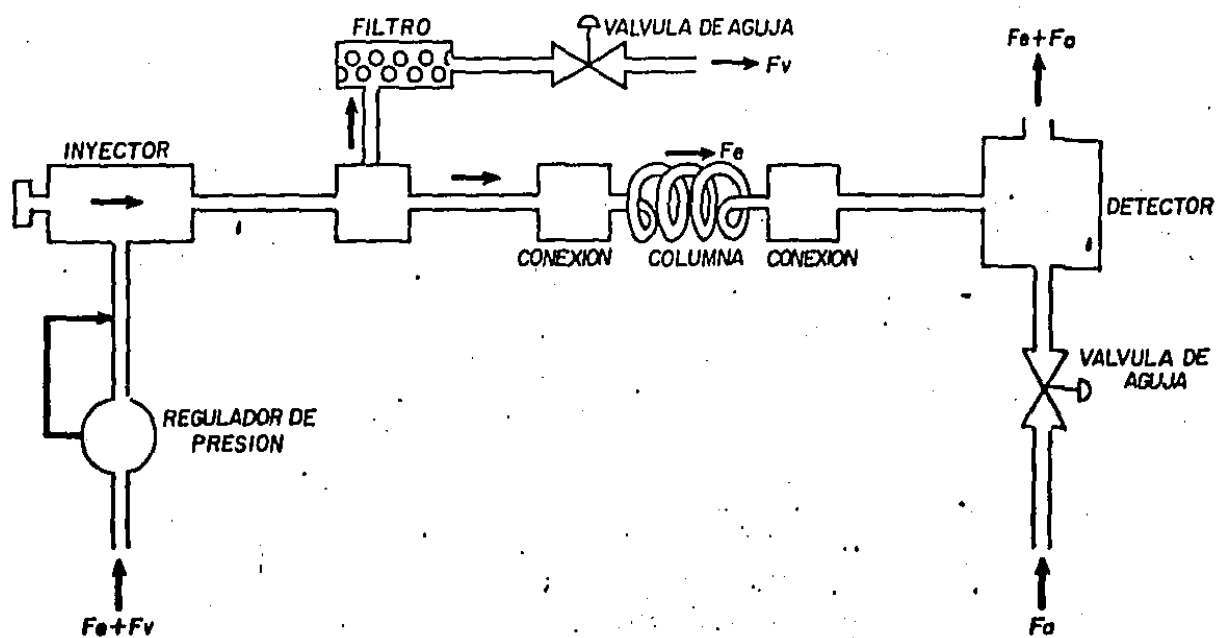


FIG. Vb

ESQUEMA BASICO DE CROMATOGRAFO HEWLETT PACKARD MOD. 5880A EN EL MODO DE DIVISION DE FLUJOS

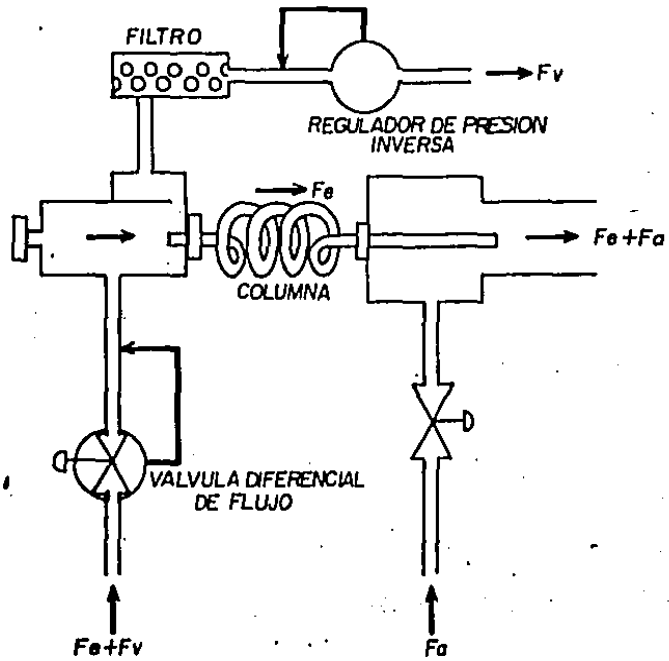


DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL CALCULO DEL ESPACIO VACIO CON UNA SERIE HOMOLOGA

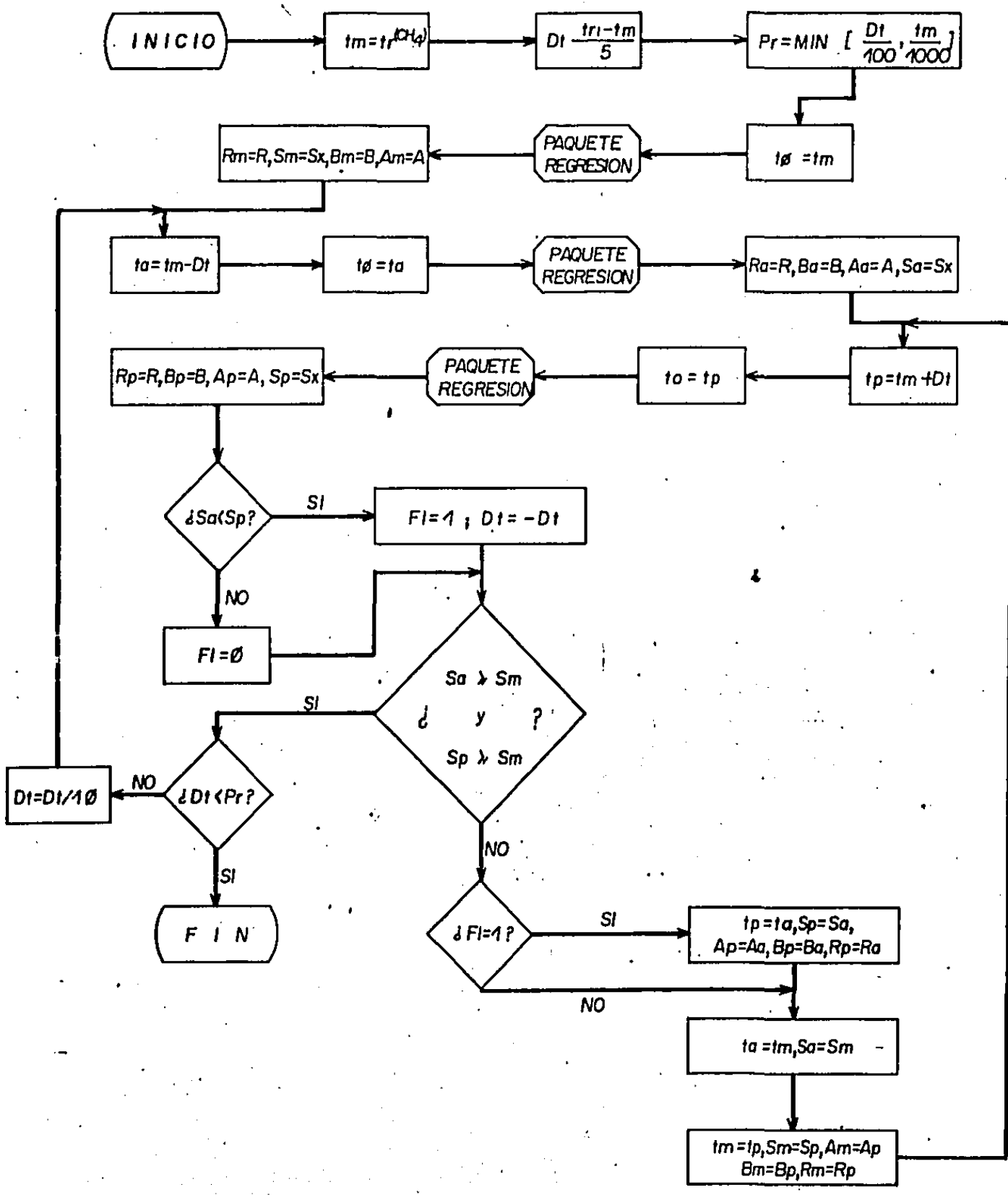
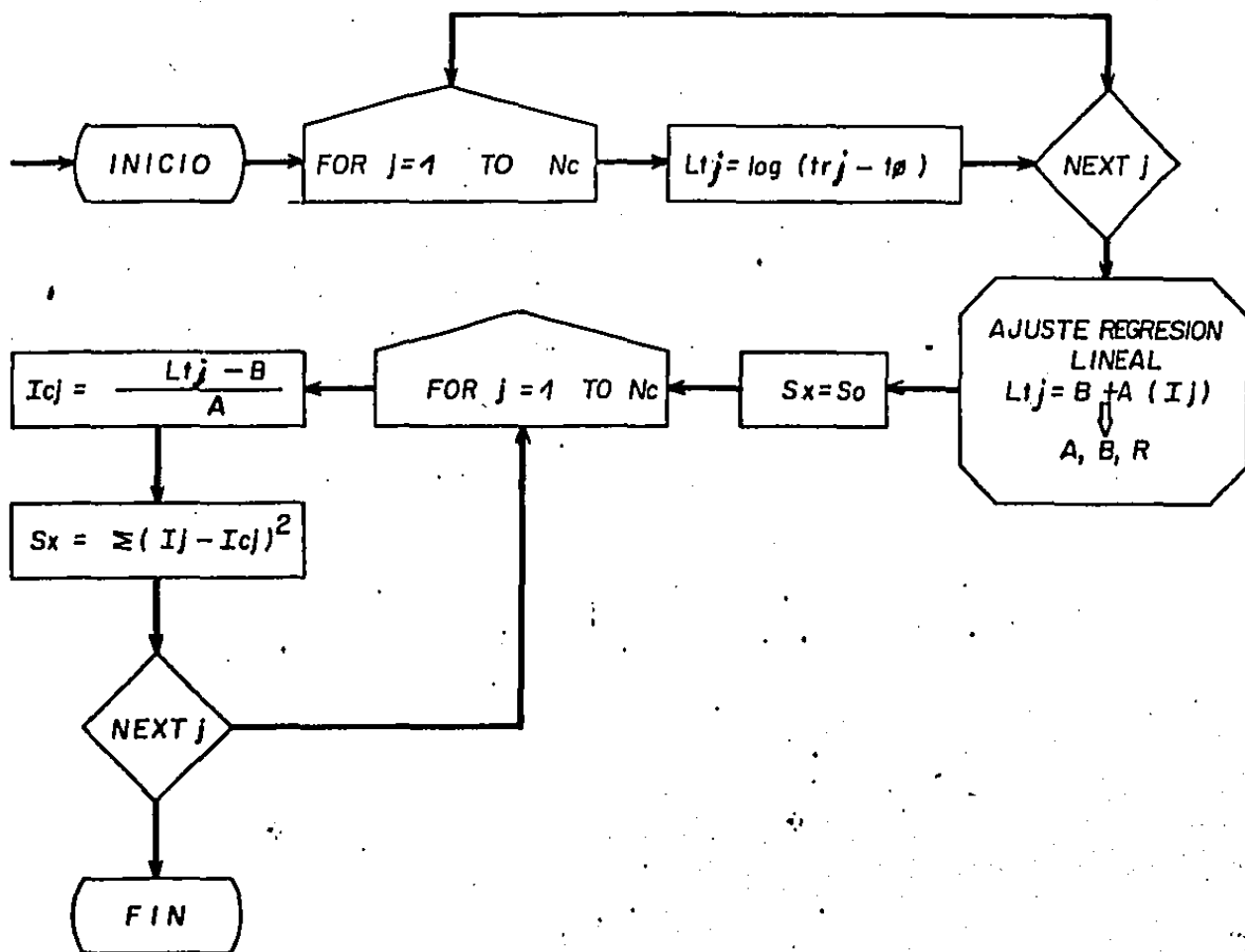


FIG. Vd
PAQUETE DE REGRESION PARA LA FIG. Vc



VI

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura VI.1 se muestra uno de los cromatogramas obtenidos en la primera parte experimental (cromatógrafo Varian 2700) y el informe del mismo; El resultado de la inyección de metano en las mismas condiciones para evaluar el tiempo muerto se muestra en la figura VI.2. En la segunda parte del experimento se obtuvieron cromatogramas como los mostrados en las figuras VI.3 y VI.4.

No se incluyen todos los cromatogramas obtenidos ya que la única información necesaria (aparte de las condiciones de trabajo) es el tiempo de retención del metano y los tiempos de retención y anchos del pico a la mitad de la altura de los solutos cromatografiados. Todas las muestras se analizaron por triplicado y en las tablas del apéndice 4 se muestran los valores promedio para cada una de las condiciones estudiadas. En las tablas del apéndice 5 se anotan los valores calculados de factor de capacidad y altura de plato teórico efectivo correspondientes.

Los valores de los parámetros característicos de los modelos en estudio se anotan en el apéndice 6, analizando estos resultados se puede observar lo siguiente:

Correlación.- como era de esperarse (secc. III.2) ambos modelos tienen una buena correlación y no se puede demostrar que exista una diferencia significativa entre la bondad de ajuste de ellos. Existen tres casos (alcoholes en columna II a 5.1 ml/min, acetatos en columna III a 0.92 ml/min y acetatos en columna IV) en los que se tiene una mala correlación; En el segundo de ellos se debe a que a flujos bajos se tiene una eficiencia baja y los solutos cromatografiados no se resuelven bien; al grado que, en algunos so-

lutos, el valor del ancho obtenido incluía los picos mal resueltos de isómeros que se tenían como impurezas en la muestra. En los otros casos se debe a que los solutos eluían muy juntos, con un factor de capacidad muy bajo y en consecuencia la incertidumbre sobre los anchos experimentales de los mismos era mayor que la diferencia de los mismos.

Contribución externa.- cuando esta se expresó en unidades de tiempo se observó que para ambos cromatógrafos era inversamente proporcional al flujo, por lo que los dos estimadores (b_0 , $W_{0.5,ext}$) se multiplicaron por el flujo correspondiente para poder expresar dicha contribución en unidades de volumen, considerándolas como contribuciones de espacios vacíos (secc. II.2), una vez hecho esto se observó que el estimador obtenido con nuestro modelo es aproximadamente constante para ambos cromatógrafos, lo que significa que el principal componente de dicha contribución son los espacios vacíos del sistema y que el tiempo de inyección y los de respuesta son despreciables. Como con ambos cromatógrafos se trabajó en condiciones similares (misma relación de división de flujos y flujo auxiliar en el detector), es válido comparar estos estimadores, el primer cromatógrafo tiene una contribución externa media $W_{0.5,ext} = 0.11 \text{ ml}$ y el segundo $W_{0.5,ext} = 0.023 \text{ ml}$, por lo que se observa que efectivamente el diseño de éste es más eficiente, sin embargo es susceptible de mejorarse, pues pudiera lograrse que la contribución externa principal fuera el ancho inicial de la banda y que la contribución de los espacios vacíos fuera despreciable, aparentemente en flujos altos ya hay competencia entre ambos factores.

En la primera parte experimental, cuando las columnas usadas

resultaban muy ineficientes para las series homólogas polares en estudio, la contribución externa se volvía despreciable, tanto que nuestro método de estudio no fué capaz de diferenciarla de ce ro.

El estimador que se obtiene con el modelo ABT (b_0) es siempre menor que el estimador de nuestro modelo, como ya se había previs to, pero en muchas ocasiones se obtuvieron valores negativos, lo que es absurdo y muestra la inutilidad de este modelo para esti mar las contribuciones externas, además de tener una dispersión de resultados muy grande y sin ninguna correlación.

Plato teórico efectivo límite.- al comparar los valores de altura del plato teórico efectivo calculados para cada soluto (a péndice 5) con los del plato teórico efectivo límite se observa como efectivamente en todas las series homólogas los valores tien den a un límite y el valor del plato teórico efectivo límite cal culado es cercano, pero ligeramente inferior, al valor de altura del plato teórico efectivo calculado para el soluto mas retenido (ver fig VI.5). El valor estimado con el otro modelo (Kaiser) es cercano, pero siempre menor al de nuestro modelo, lo que indica que la contribución principal al ensanchamiento es la de la co luma y la contribución externa es pequeña en ambos cromatógrafos.

En la columna de escualano (columna I, tablas 5.1-.2 y 6.1-.2) se tiene una buena eficiencia con los hidrocarburos ($H'_{min} = 1.3mm$) pues estos solutos son solubles en esta fase, en cambio, con los acetatos no se tiene una buena compatibilidad con la fase, lo que provoca que la retención se efectúe en gran parte en la superficie metálica expuesta (adsorción); el valor de altura del plato teóri co ($H'_{min} = 1060.mm$) indica el pésimo mojado de las paredes de la

columna por esta fase. Consecuentemente un alto porcentaje de la superficie metálica queda expuesta, lo que provoca que los solutos polares tengan picos asimétricos y malas eficiencias.

En la columna II se tiene un mejor mojado de la pared por la fase (Carbowax 20M) y si bien la columna es en general poco eficiente, la superficie metálica expuesta no es mucha, como lo prueba la relativamente poca diferencia entre los valores del mínimo de altura del plato teórico efectivo límite (hidrocarburos 8.7mm, acetatos 16mm, ésteres metílicos 12.5mm y alcoholes 16mm), aún así no se puede hablar del plato teórico efectivo límite como independiente de la polaridad de los solutos, pues la columna no es lo suficientemente inerte.

La columna III (OV 1) es más eficiente que la II con compuestos poco polares ($\bar{H}'_{\min} = 3.3\text{mm}$ para hidrocarburos), sin embargo, esta fase poco polar no moja tan bien las paredes. Aumenta entonces la superficie metálica expuesta y baja la eficiencia para solutos polares ($\bar{H}'_{\min} = 203\text{mm}$ para alcoholes), sin embargo la diferencia no es tan grande como la que se tenía en la columna de escualano (col. I).

La columna de OV 101 de sílica fundida (columna IV) como se esperaba es muy inerte, pues se tiene una buena eficiencia con todos los solutos, aún con los muy polares y que son generalmente muy sensibles a la adsorción en sitios polares expuestos (III.1). Al comparar los valores de altura del plato teórico efectivo límite para los hidrocarburos y los ésteres metílicos (comparación de pendientes, ref. 13) se observa que no existe diferencia significativa entre ambas, además esta diferencia es menor cerca del flujo óptimo ($\bar{H}'_{\min} = 0.250$ con hidrocarburos y $\bar{H}'_{\min} = 0.248$ con ésteres

metilicos a 0.78ml/min). Lo que demuestra que si la columna es su ficientemente inerte no debe de existir diferencia entre los esti madores obtenidos con diferentes series homólogas. La inyección de alcoholes a 1.17ml/min corrobora esta afirmación, pues el va- lor obtenido con ella es muy similar a los obtenidos con otras se- ries ($H' = 0.29$ mm contra 0.35 y 0.37mm) a pesar de la alta polari- dad de los alcoholes. No se pudo obtener un buen resultado con los acetatos por disponerse solamente de algunos de muy bajo peso molecular, que en consecuencia tenían factores de capacidad muy pequeños.

También podemos anotar que a flujos bajos, en que la contribu- ción de los espacios vacíos (expresada en unidades de tiempo) es grande, aumenta la diferencia entre el estimador de nuestro mode- lo y el de Kaiser; Significa que a estos flujos la contribución externa empieza a ser apreciable y es provocada principalmente por estos espacios vacíos. A flujos altos la diferencia es peque- ña, por lo que la contribución externa total es despreciable.

El experimento de Franken (31) consistió en la inyección de una mezcla de pesticidas en una columna capilar, efectuó tres in- yecciones entre las que varió el tiempo de inyección. La interpre- tación de sus resultados con el modelo de Kaiser y con el aquí p- ropuesto se muestra en la tabla IV.b. De esta tabla se obtiene el siguiente análisis: En la primera inyección la contribución externa es pequeña, por lo que, tal como se esperaba, el modelo de Kaiser proporciona un valor razonable de altura de plato teó- rico, similar al de nuestro modelo. Por el contrario el valor de la contribución externa es mucho menor con el modelo de Kaiser que con el nuestro; Al aumentar la contribución externa el modelo

de Kaiser predice una altura de plato teórico menor, lo que es absurdo y demuestra (tal como Franken concluyó) que este modelo es falso. Con nuestro modelo el valor del plato teórico efectivo límite permanece constante, lo que demuestra que aún con solutos de características diferentes el ancho del pico es un buen estimador de la varianza. Nuestro modelo tiene entonces la validez general que se postula. En la inyección mas lenta (C) la principal contribución al ensanchamiento es la externa, por lo que ahora el modelo de Kaiser predice un valor de dicha contribución muy cercano al valor de nuestro modelo y por el contrario un valor de altura de plato teórico mucho menor al real.

Al analizar la tabla VI.a en la que se indican los valores de altura de plato teórico efectivo calculados para cada soluto se observa cómo una contribución externa anormalmente grande (que pudiera ser el divisor de flujos desajustado, una columna rota en la conexión, un circuito electrónico defectuoso, etc.) nos afecta la eficiencia neta del sistema para los solutos, sin embargo, con nuestro modelo es posible diagnosticar este tipo de problemas y poderlos distinguir del deterioro natural de la columna por el uso. El modelo resultó aplicable aún cuando los solutos no perteneciesen a una serie homóloga pues esta columna no interacciona con los solutos analizados (no hay sitios activos expuestos).

TABLA VI.a

FACTOR DE CAPACIDAD Y ALTURAS DEL PLATO TEORICO EFECTIVO
PARA LOS PESTICIDAS EN LAS TRES INYECCIONES HECHAS POR FRANKEN
(31).

compuesto	k	H'		
		A	B	C
HCB	0.746	2.52	15.8	-
o-BHC	1.420	0.82	7.0	14.1
Aldrin	1.694	0.73	4.3	9.9
γ -BHC	2.014	0.57	3.7	7.0
o,p'-DDE	3.437	0.55	1.3	2.4
α -endosulfano	3.926	0.62	1.2	2.3
p,p'-DDE	4.271	0.62	-	1.8
Dieldrin	5.174	0.57	0.91	1.4
o,p'-DDT	5.940	0.49	0.68	1.2
o,p'-DDD	6.369	0.51	0.73	1.0
p,p'-DDD	9.543	0.42	0.49	0.66

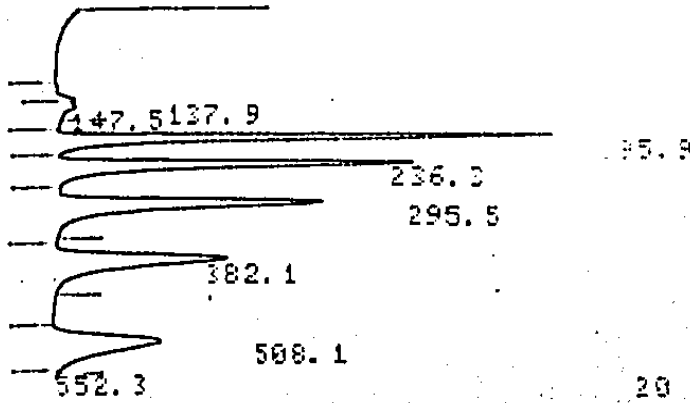
TABLA VI.b

PARAMETROS DE LOS MODELOS EN ESTUDIO APLICADOS AL EXPERIMEN-
TO DE FRANKEN.

Inyección	Modelo de Kaiser (ABT)			Modelo propuesto		
	b_0 (seg)	H_{real} (mm)	r	$W_{0.5,ext}$ (seg)	\bar{H}' (mm)	r
A	1.455	0,359	0,991	5,133	0,366	0,9506
B	6.805	0,156	0,968	9,170	0,33	0,962
C	10,81	0,112	0,957	13,03	0,33	0,911

FIGURA VI.1

REM CBWX20M, 10m, 2ml/min, 155°C, ESTERES MET.-3, 0.1UL
 INJECT TIME 20 20:03:04

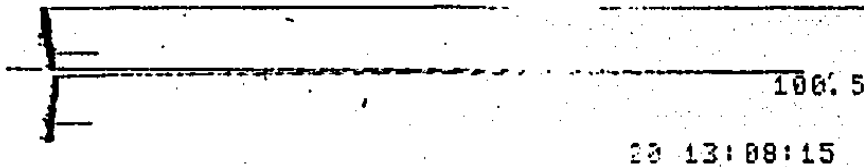


20 20:03:04

FILE 1	METHOD	Q.	RUN	INDEX	19		
Pico #	Tr	ses	AREA	ALTURA	ANCHC	BC	FW
	ses	nVses		mV	ses		
1	137.9	1.1	0.1	20.	2	12	
2	147.5	1.2	0.1	35.2	3	11	
3	195.9	27.9	2.9	16.8	2	12	
4	236.3	26.3	2.1	23.2	2	12	
5	295.5	25.5	1.5	31.2	2	12	
6	382.1	22.2	1.	40.	1	24	
7	508.1	17.8	0.6	67.2	3	12	

FIGURA VI.2

REM CBWX, 10m, 2ml/min, 155°C, METANO-4, 5uL
 INJECT TIME 20 13:08:15



20 13:08:15

FILE 1	METHOD	Q.	RUN	INDEX	7		
Pico #	Tr	ses	AREA	ALTURA	ANCHC	BC	FW
	ses	nVses		mV	ses		
1	100.5	2.5	0.5	9.1	1	4	

DESEA LA REGRESION DE KAISER: SI O NO

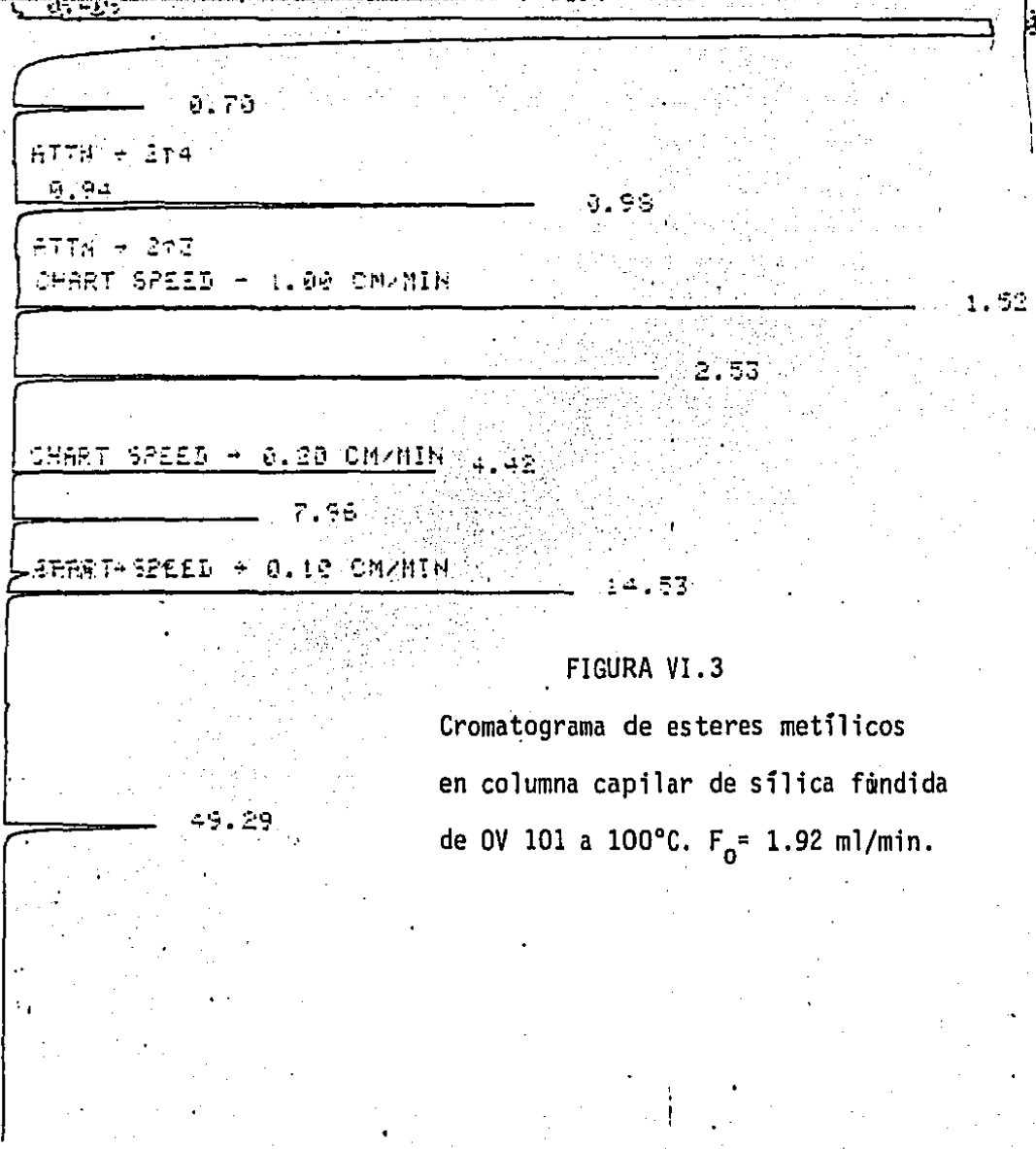


FIGURA VI.3
 Cromatograma de esteres metilicos
 en columna capilar de silica fundida
 de OV 101 a 100°C. F₀ = 1.92 ml/min.

KAPL 5580A MANUAL INJECTION @ 14:06 OCT 26, 1983.
 AREA %

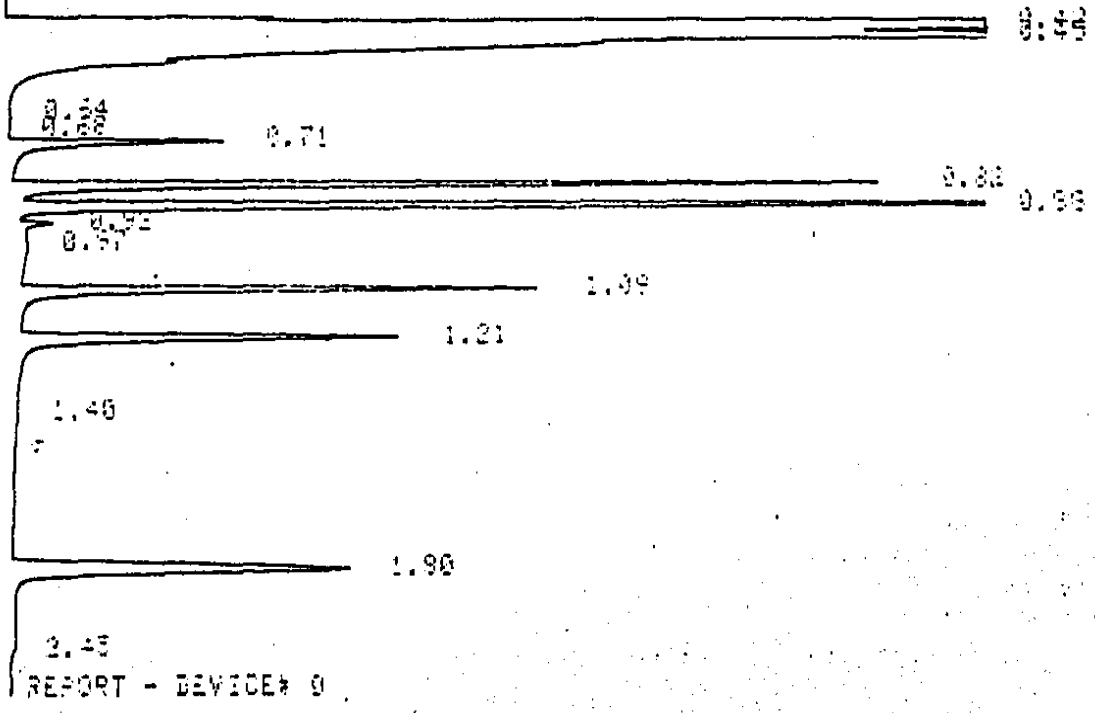
RT	#C	AREA	TYPE	WIDTH	HEIGHT	BASILINE	AREA %
0.00							
0.00							
0.98							
0.98		1.26	BV	-----	1.98	0.78	0.005
0.98		7.74	VV	-----	11.82	0.79	0.033
0.98		18962.60	VV	0.007	42180.50	0.82	89.934
0.98		3231.34	VV	-----	1497.46	0.86	13.792
3.70	6	73.82	VB	0.0088	178.35	0.25	0.333
0.94		0.10	BB	-----	0.14	0.49	0.220
0.98	7	96.95	BB	0.0117	129.67	0.45	0.414
1.52	8	125.24	BB	0.02	199.11	0.88	0.535
2.53	9	151.40	BB	0.03	27.29	0.92	0.646
4.42	10	179.25	BB	0.055	50.75	0.81	0.765
7.96	11	190.24	BB	0.101*	29.38	0.79	0.812
14.53	12	206.95	BB	0.192	16.77	0.72	0.879
49.29	14	199.65	BB	0.677	4.61	0.51	0.852

TOTAL AREA = 4929.80
 t_m = 0.367 seg. (σ = 0.0099994)

CHART SPEED 5

FIGURA VI.4

Cromatograma de la mezcla polar en la columna capilar de silica fundida. Mismas condiciones de la figura VI.3.



[HP] 5890A MANUAL INJECTION @ 13:26 OCT 20, 1983

AREA %

RT	SUST.	AREA	TYPE	WIDTH	HEIGHT	BASELINE	AREA %
0.00							
0.00							
0.00							
0.42		4511.05	SV	0.014	5044.56	54.42	32.399
0.45		5560.50	VS	0.010*	8744.61	86.68	40.799
0.64		7.01	BP	-----	2.75	10.39	0.022
0.68		0.56	PP	-----	0.80	9.75	2.204
0.71	fenol	227.75	PV	0-016	214.43	9.58	1.636
0.82	anilina	741.31	VV	0.014	856.91	9.80	5.324
0.89	2 octanona	915.54	VV	0-012	1255.01	9.90	7.294
0.92		45.50	VV	-----	44.03	9.98	0.327
0.97		121.52	VV	-----	18.14	10.08	0.673
1.09	o, cresol	539.21	VV	0.014	520.26	10.32	3.873
1.21	octanol	484.38	VV	0.015	382.46	10.56	3.479
1.40		25.47	VV	-----	5.27	10.94	0.163
1.80	2,6 xilidina	26.16	SV	0:034	330.05	11.64	3.779
2.45		1.32	BE	-----	0.70	10.96	0.009

TOTAL AREA = 13923.40

MULTIPLIER = 1

FIGURA VI.5

Alturas del plato teórico
efectivo en diferentes condiciones
experimentales.

Primera fila: n hidrocarburos en columna I
(escualano).

□ = 79°C

◇ = 88°C

◄ = 97°C

Segunda fila: columna II (Carbowax 20M)

□ = hidrocarburos

◇ = acetatos

◄ = alcoholes

▷ = ésteres metílicos

Tercera fila: columna IV (OV 101 en sílica fundida)

□ = hidrocarburos

◇ = ésteres metílicos

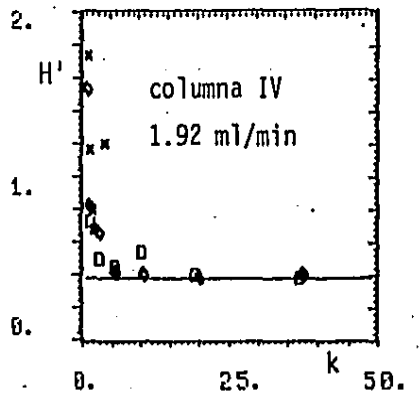
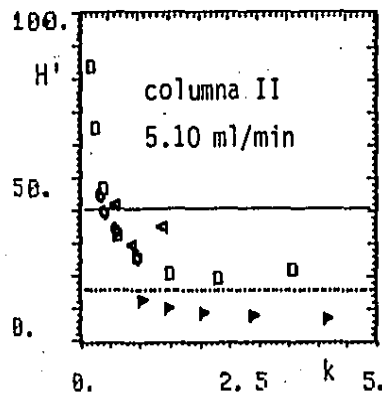
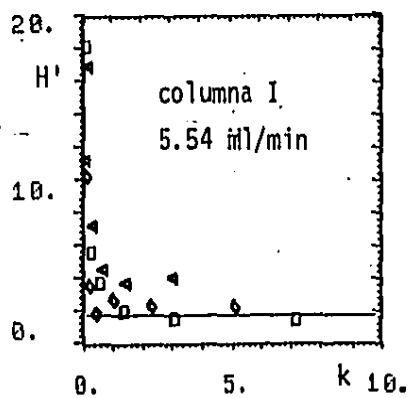
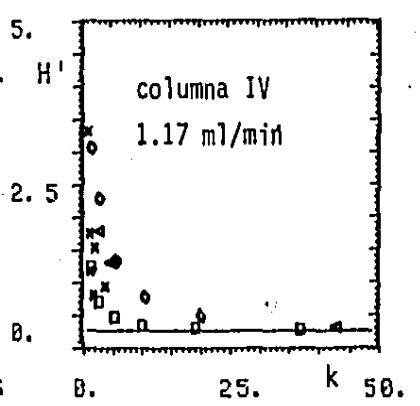
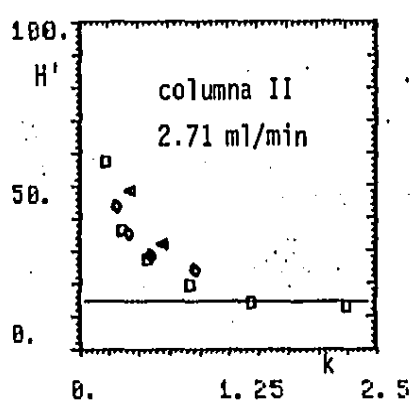
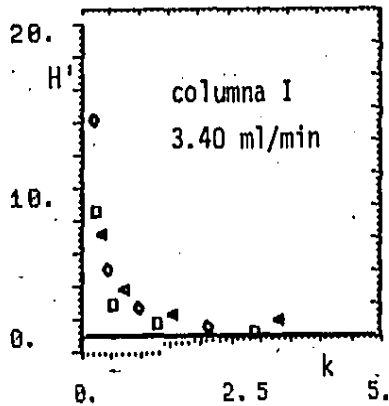
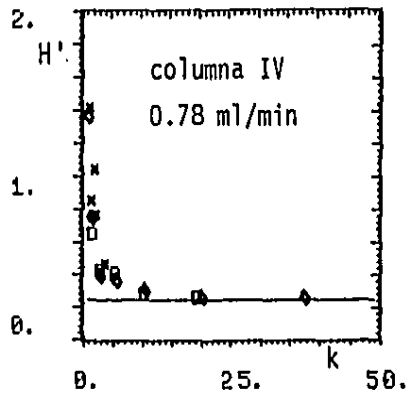
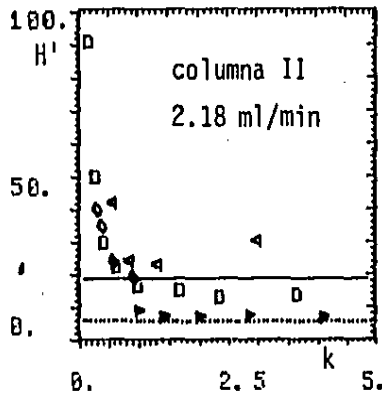
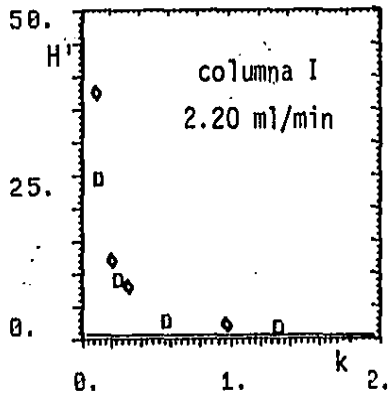
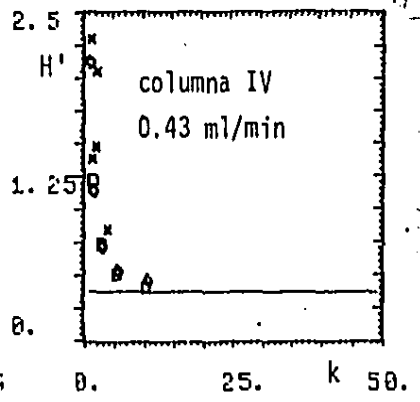
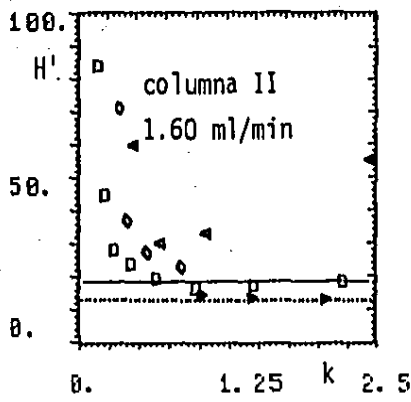
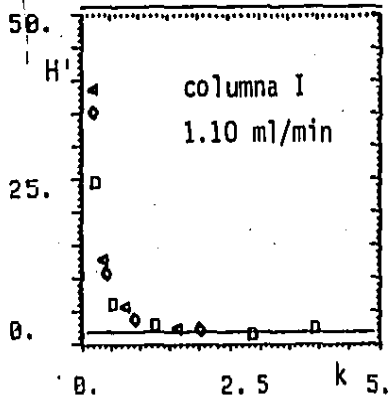
◄ = alcoholes

▷ = acetatos

x = mezcla polar

————— = \bar{H}' calculado con hidrocarburos

..... = \bar{H}' calculado con ésters metílicos



VII

CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

Para desarrollar el presente trabajo fué necesaria una recopilación del conocimiento teórico de los siguientes factores:

- 1° El estudio de la eficiencia de una columna cromatográfica y el modelo del plato teórico como un método para determinar esta cuantitativamente.
- 2° El análisis de los elementos externos de un sistema cromatográfico, las características de los mismos y la forma en que provocan un ensanchamiento de las bandas de solutos, afectándonos la eficiencia del sistema cromatográfico en conjunto.
- 3° Las correlaciones empíricas y los modelos fisicoquímicos que nos permiten predecir teóricamente la variación de los parámetros que afectan la eficiencia de una columna cromatográfica. Tales como las propiedades físicas de las fases móvil y estacionaria y las características del equilibrio de reparto del soluto entre las fases.

El conocimiento global del fenómeno cromatográfico así obtenido nos permitió además proponer los siguientes esquemas teóricos:

- 1° Se planteó el modelo del plato teórico efectivo límite, el cual es una medida general de la eficiencia de una columna cromatográfica. El parámetro que nos cuantifica la eficiencia de una columna es la altura de este plato, la cual resulta ser independiente del soluto o de los solutos analizados y del factor de capacidad de los mismos. Este modelo es válido siempre que el único equilibrio involucrado sea el del reparto entre fases y no se tengan equilibrios simultáneos de adsorción, o bien que es-

tos sean de la misma magnitud relativa para todos los solutos estudiados.

2° Se analizó el modelo "ABT" de Kaiser (3) encontrándose que es te contradice los conceptos de la teoría estadística. Se demostró que si bien los ajustes de resultados experimentales a este modelo pueden ser aceptables (coeficientes de correlación cercanos a la unidad), los valores de los parámetros que este modelo obtiene carecen de significado real.

3° Haciendo uso del modelo del plato teórico efectivo límite previamente presentado, y de modelos matemáticos obtenidos de la estadística se planteó un esquema de trabajo experimental que nos permite separar y cuantificar las contribuciones externas al ensanchamiento y la eficiencia de la columna cromatográfica. El planteamiento es similar al de Kaiser, pero a diferencia de este se tiene un apoyo teórico sólido y no únicamente evidencias experimentales mal interpretadas, en este modelo se corrigen los errores cometidos por Kaiser.

Para demostrar los planteamientos teóricos presentados se desarrolló un trabajo experimental que nos permitió obtener las siguientes conclusiones generales:

1° Cuando la contribución externa es relativamente pequeña existe poca diferencia entre los valores de altura del plato teórico efectivo obtenidos con el modelo de Kaiser y el aquí propuesto. Ambos nos permiten obtener información útil. Cuando la contribución externa aumenta nuestro modelo sigue proporcionando valores razonables de eficiencia, por el contrario, los que resultan del modelo de Kaiser son ilógicos.

2° La medida de la contribución externa al ensanchamiento obte-

nida por el modelo de Kaiser mostró no tener ninguna relación con el fenómeno que pretendía medir, en muchas ocasiones el resultado era absurdo. Por el contrario, la medida que proporciona nuestro modelo demostró ser realmente un buen estimador de estas contribuciones externas.

Todas estas conclusiones permanecen válidas aún en aquellos casos en que se sometieron los modelos a condiciones extremas de trabajo, como fué la presencia de mecanismos simultáneos de retención (adsorción) que nos produjo picos altamente asimétricos. Inclusive estos picos pudieron ser aprovechados por nuestro modelo.

Finalmente se puede afirmar que existe un plato teórico efectivo límite característico de cada columna y que este es independiente de los solutos que se cromatografien. Cuando se tenga la presencia de sitios activos expuestos, la eficiencia particular de la columna para los solutos que se puedan adsorber en estos sitios activos se afectará adversamente, pero para otros solutos seguirá siendo aplicable el plato límite.

VIII

APENDICES

```

5 DIM Ps(5), As(5), Vs(5), Ss(5)
7 ECHO0: Xm=0: Xn=20: Yn=0
10 INPUT "GENERAL" Po, Lc, Pf, Tf, Bg, Df
15 INPUT "#SERHOM?" Ns
20 FOR L=1 TO Ns: INPUT "DAT. S. H?" Ps(L), As(L), Vs(L), Ss(L)
22 NEXT L
25 INPUT "GAS AC?" Ga
30 INPUT "DATAGAS?" Pg, Mg, Tg, Cg, Sg
35 FOR JJ=1 TO 4: Tc=303+90*(JJ-1): Mu=Mg*(Tg+Cg)/(Tc+Cg)
40 Mu=Mu*((Tc/Tg)**1.5): POKE #200C2B0, 0
42 FOR Ii=1 TO 3: Vo=5**Ii
43 IF Ii=1 THEN Vn=.5 ELSE Vn=.2
45 Rc=0.02
50 FOR L=1 TO Ns: F1=1
55 FOR Kf=0.5 TO 19.5 STEP 0.5: Hc=Kf*Rc*Rc
60 Hc=Tc*LGT(Hc/(As(L)*Ps(L)*(2*Df*Rc-Df*Df)))/(20.05*Bg)
65 Pp=Ps(L)+14*Hc: Sp=Ss(L)+20.46*Hc: Dg=11-3*(Tc**1.75)
70 Dg=Dg*SQR(1/Pg+1/Pp)/((Sg**0.33+Sp**0.33)**2)
75 D1=(2.47+-7)*Tc/((Vs(L)+22.2*Hc)*EXP(5+3*(1/Tc-1/Tf)))
77 D1=SQR(Pf)
80 Cs=2*Df*Df/(3*Kf*D1)
85 Cn=(11*Kf*Kf+6*Kf+1)*Rc*Rc/(24*Kf*Kf*Dg)
95 P=SQR(1+2.526+-6*Lc*Mu*Vo/(Rc*Rc*Po))
100 F1=9*(P*P*P*P-1)*(P*P-1)/(8*((P*P*P-1)**2))
105 F2=3*(P*P-1)/(2*(P*P*P-1)): Y2=F2-F2*F2*P
110 He=2*Dg*(1+Kf)*(1+Kf)/(Kf*Kf*Vo)
115 He=He+Rc*Rc*Vo*(11*Kf*Kf+6*Kf+1)/(24*Kf*Kf*Dg)
120 He=He*F1+2*Df*Df*Vo*F2/(3*Kf*D1)
130 Xx=Kf: Yy=He: IF Yy>Yn AND Yy<Yn THEN 132 ELSE 134
132 GOSUB 400: GO TO 135
134 F1=1
135 NEXT Kf: NEXT L
140 GRAPH 0, Yn, 1: NEXT Ii
145 GRAPH Cn*350, 0, 1: NEXT JJ
150 GO TO 25
400 ON L GO TO 410, 420, 430, 440, 450, 460
410 GOSUB 730: Cr=0: F1=0: RETURN
420 GOSUB 730: GRAPH(A+Cn), B, 0: Ct=0: RETURN
430 GOSUB 730: F1=F1+1: IF F1>1 THEN F1=0
435 RETURN
440 Ct=Ct+1: IF Ct<3 THEN 430 ELSE 420
450 Ct=Ct+1: IF Ct<5 THEN 430 ELSE 420
460 Cr=Cr+1: F1=1: IF Cr<4 THEN 420 ELSE 410
500 REM SUBROUTINA CUADRO
510 Cn=52/11: POKE #200C2B0, 0: RESTORE(529+Ii)
520 FOR K=1 TO 2: READ Xi, Xs, Yi, Ys
530 DATA 0, 240, 80, 320, 240, 0, 320, 80
531 DATA 0, 240, 410, 650, 240, 0, 650, 410
532 DATA 0, 240, 740, 980, 240, 0, 980, 740
540 Ix=(Xs-Xi)/50: Iy=(Ys-Yi)/50
550 B=(Cn*Xi): GRAPH B, Yi, 1: GRAPH B, Ys, 0: GRAPH B, Yi, 0
560 FOR I=Yi TO Ys STEP (5*Iy)
570 GRAPH B, I, 1: GRAPH (B+Cn*3), I, 0
575 IF (I-Yi)/Iy >= 49 THEN 600
580 FOR J=Iy TO (4*Iy) STEP Iy: GRAPH B, (I+J), 1
590 GRAPH (B+Cn), (I+J), 0: NEXT J: NEXT I
600 FOR I=Xi TO Xs STEP (5*Ix): B=Cn*I
610 GRAPH B, Ys, 0: GRAPH B, (Ys-5), 0: GRAPH B, Ys, 0
620 FOR J=Ix TO (4*Ix) STEP Ix: A=(I+J)*Cn: Pu=(I-Xi)/Ix
625 IF Pu >= 49 THEN 640

```

```

630 GRAPH A, Ys, 0: GRAPH A, (Ys-3), 0: GRAPH A, Ys, 0: NEXT J
640 NEXT I: GRAPH B, Ys, 0: NEXT K
650 RESTORE(529+I): READ Xi, Xs, Yi, Ys
660 D=Cn*Xi: E=Yi-70: F=((Xs-Xi-5)*Cn/2)+Xi
670 G=Yi+(Ys-Yi)/2: GRAPH D, E, 1: !$6.01 Yn;
680 GRAPH F, E, 1: B=Ym+(Yn-Ym)/2: !$6.01 B;
690 GRAPH (Cn*(Xs-20)), E, 1: !$6.01 Yn; A=Cn*(Xs+20)
700 GRAPH A, (Yi-20), 1: !$6.01 Xn; GRAPH A, (G-20), 1
710 C=Xm+(Xn-Xm)/2: !$6.01 C; GRAPH A, (Ys-25), 1: !$6.01 Xn;
720 GRAPH (Cn*Xs), Yi, 1: RETURN
730 REM SUBROUTINA GRAFICADO
740 IF Xx=0 AND Yy=0 THEN 800
750 IF Xx<=Xm OR Xx>=Xn THEN 800
760 IF Yy<=Ym OR Yy>=Yn THEN 800
770 A=Cn*(Xs-((Yy-Ym)*(Xs-Xi)/(Yn-Ym)))
780 B=Yi+((Xx-Xm)*(Ys-Yi)/(Xn-Xm)): GRAPH A, B, F1
800 RETURN

```

```

900 REM*****
901 REM* PROGRAMA PARA REPORTAR LOS ANCHOS DE LOS PICOS *
902 REM* A LA MITAD DE LA ALTURA CON DOS ESTIMADORES *
903 REM*****
1000 IF PEEK#80C2F3 THEN 1005 ELSE GOSUB 1035
1003 END
1005 PH=1: TB=1: PW=1: PT=3: POKE #300C111,3
1007 TT(1)=0: TF(1)="NE1"
1008 CS=0.5: MA=1000
1012 TT(2)=0: TF(2)="PM1"
1014 TT(3)=0: TF(3)="AZ"
1016 TT(4)=0: TF(4)="H41"
1018 TT(5)=0.1: TF(5)="AZ"
1020 !*LISTO EL ALMACENAMIENTO DE ALTURAS Y ANCHOS DE PICOS*
1025 !*PARA COLUMNAS CAPILARES, SIN ANOTAR Tr EN EL PAPEL*
1030 END
1035 POKE #80C2F3, #80
1040 LIST 1005
1045 !*SI VA A EVALUAR ANCHOS Y ALTURAS DE PICOS OBTENIDOS*
1050 !*EN COLS. CAPILARES, PRESIONE DE NUEVO SHIFT SLOPE, 0*
1055 !*CUANDO MENOS REPITA LAS CONDICIONES DE LA LINEA 1005*
1060 !*SI LOS DESEA PARA UNA COLUMNA EMPACADA SOLO ORDENE!*
1065 !*PH=1:TB=1. Y SI NO DESEA ESTOS DATOS ORDENE!*
1070 !*4845 ENTER. ESTA LINEA DECIA GO TO 1100*
1075 RETURN
1100 GOSUB 4450
1105 !TAB1"Pico #";TAB14"Tr";TAB24"AREA";TAB33"ALTURA";
1110 !TAB5"ANCHO(1)";TAB17"ANCHO(2)"
1115 !TAB1" ";TAB14"sed";TAB23"nVsed";TAB35"nV";TAB45"sed"
1140 R1=#DEF4: Nm=2PEEK#C11D
1150 FOR Np=1 TO Nm
1180 Ra(Np)=0.00094*PSA(Np)
1190 Rn(Np)=PSN(Np)/30
1200 Ar(Np)=0.0009*PSR(Np)
1205 Ab(Np)=0.9394*Ar(Np)/Ra(Np)
1210 !TAB1$4Np;TAB10$8.2PST(Np);TAB20$8.2Ar(Np);
1220 !TAB3$8.2Ra(Np);TAB13$8.2Rn(Np);TAB25$8.2Ab(Np)
1240 NEXT Np
1280 GO TO 4830
2080 GO TO 1000
3000 Z=SIZE"PS": H(2)=" AREA": H(3)="AREAZ": DV=OD: ECHO
5200 IF Z<1 THEN !*NO DATA*: GOTO 4830
5205 GO TO 1100

```

APENDICE 3

```

10 FILES DATA1;RESULT
20 SCRATCH#2
30 DIM F(20), T(2), W(2), C(20,20), T0(20), A5(20), B5(20), R5(20)
40 DIM K(20,20), C2(20), H(20,20), F0(20), A7(20), B7(20), R7(20)
50 DIM H1(20), H2(20), V5(20), W1(20), T8(20), V2(20), A4(20), B4(20)
60 DIM W1(20), W2(20), T5(20), L1(20), D(20), K1(20), I9(20), R0(20), R2(20)
70 DIM F4(20), C1(20), VJ(20)
80 B1=B2=N6=N2=0
90 FOR J=1 TO 20
100 D(I)=0
110 NEXT I
120 INPUT#1, F5, L0, T1
130 INPUT#1, S9, N4
140 PRINT#2, "NUMERO DE FLUJOS=";N4
150 FOR J=1 TO N4
160 INPUT#1, FJ(1), N5
170 PRINT#2, "FLUJO=";FJ(1), "NUMERO DE REPLICAS=";N5
180 FOR J=1 TO 20
190 T(I, J)=W(I, J)=C(I, J)=0
200 NEXT J
210 T0(I)=N1(I)=0
220 FOR J=1 TO N5
230 INPUT#1, C9, T7, N3
240 PRINT#2, "REPLICAS=";C9; "TM EXP.=";T7; "NLM DE FICOS=";N3
250 T1(I)=F0(I)+T7
260 IF N3>N2 THEN N2=N3
270 FOR K1=1 TO N3
280 INPUT#1, S9, X9, Y9
290 PRINT#2, "SUST=";S9; "TPO. RET.=";X9; "W1/2=";Y9
300 IF I>1 THEN 330
310 IF J>1 THEN 330
320 IF K1=1 THEN S1=S9
330 FOR L=1 TO 15
340 IF S9<S1+L-1 THEN 400
350 T(I, L)=T(I, L)+X9
360 W(I, L)=W(I, L)+Y9
370 C(I, L)=C(I, L)+1
380 IF C(I, L)=1 THEN N1(I)=N1(I)+1
390 GO TO 480
400 NEXT L
410 FOR L=16 TO 20
420 IF S9<S1+15-L THEN 470
430 T(I, L)=T(I, L)+X9
440 W(I, L)=W(I, L)+Y9
450 C(I, L)=C(I, L)+1
460 GO TO 480
470 NEXT L
480 NEXT K1
490 NEXT J
500 T0(I)=T0(I)/N5
510 FOR J=1 TO 20
520 IF C(I, J)=0 THEN 550
530 T(I, J)=T(I, J)/C(I, J)
540 W(I, J)=W(I, J)/C(I, J)
550 NEXT J
560 NEXT I
570 INPUT#1, R1, D1
580 PRINT#2, "REFERENCIA=";R1, "DIAM COL=";D1
590 PRINT#2,
600 PRINT#2,
610 PRINT#2,
620 PRINT#2,
630 PRINT#2, TAB(5); "COLUMNA DE"; TAB(17); F5; TAB(29); "DE"; TAB(35); L0;
640 PRINT#2, TAB(43); "MM"; TAB(48); "DCOL="; TAB(52); D1; TAB(60); "MM"
650 PRINT#2,
660 PRINT#2, TAB(2); "TEMPERATURA="; TAB(32); T1; TAB(40); "°C"; TAB(50); S9
670 PRINT#2,
680 PRINT#2,
690 PRINT#2, TAB(24); "LONGITUD EFECTIVA DE PLATO"
700 PRINT#2,
710 PRINT#2, "FLUJO"
720 PRINT#2, "(ML/MIN)>";
730 FOR J=1 TO N4
740 PRINT#2, USING 760; " "; FJ(1);
750 NEXT J

```

760
770
780
790
800
810
820
830
840
850
860
870
880
890
900
910
920
930
940
950
960
970
980
990
1000
1010
1020
1030
1040
1050
1060
1070
1080
1090
1100
1110
1120
1130
1140
1150
1160
1170
1180
1190
1200
1210
1220
1230
1240
1250
1260
1270
1280
1290
1300
1310
1320
1330
1340
1350
1360
1370
1380
1390
1400
1410
1420
1430
1440
1450
1460
1470
1480
1490
1500
1510
1520
1530
1540
1550

```

: *L ## ## ##
PRINT #2, "COMPTO|"
FOR J=1 TO N4
FOR J=1 TO 20
H(I,J)=0
K(I,J)=0
NEXT J
H2(I)=0
FOR J=1 TO 20
IF C(I,J)=0 THEN 910
N(I,J)=8*LOG(2)*(((T(I,J)-T(I))/W(I,J))*+2)
H(I,J)=L0/N(I,J)
K(I,J)=(T(I,J)-T(I))/T(I)
IF R1=S1+J-1 THEN H2(I)=H(I,J)
NEXT J
FOR J=1 TO 5
IF R1=S1-J THEN H2(I)=H(I,15+J)
NEXT J
NEXT I
FOR J=1 TO 20
C1(J)=0
FOR J=1 TO 20
C1(J)=C1(J)+C(I,J)
NEXT I
FOR J=1 TO 15
IF C1(J)=0 THEN 1100
Z1=S1+J-1
PRINT #2, USING 1110;"C-";Z1;" ";
FOR J=1 TO N4
PRINT #2, USING 760;" ";H(I,J);
NEXT I
NEXT J
: *C ## ## ##
FOR J=1 TO 5
IF C1(J+15)=0 THEN 1190
PRINT #2, USING 1110;"C-";S1-J;" ";
FOR J=1 TO N4
PRINT #2, USING 760;" ";H(I,J+15);
NEXT I
NEXT J
PRINT #2,
PRINT #2,
PRINT #2,
PRINT #2, TAB(24);"FACTOR DE CAPACIDAD"
PRINT #2,
PRINT #2, TAB(1);"FLUJO"
PRINT #2, TAB(1);" (ML/MIN)>";
FOR J=1 TO N4
PRINT #2, USING 760;" ";FJ(I);
NEXT I
: ## ## ##
PRINT #2, TAB(1);"COMPTO|"
FOR J=1 TO 15
IF C1(J)=0 THEN 1400
PRINT #2, USING 1110;"C-";S1+J-1;" ";
FOR J=1 TO N4
PRINT #2, USING 760;" ";K(I,J);
NEXT I
PRINT #2,
NEXT J
FOR J=1 TO 5
IF C1(J+15)=0 THEN 1480
PRINT #2, USING 1110;"C-";S1-J;" ";
FOR J=1 TO N4
PRINT #2, USING 760;" ";K(I,J+15);
NEXT I
PRINT #2,
NEXT J
PRINT #2,
FOR K1=1 TO 15
I9(K1)=100*(S1+K1-1)
NEXT K1
FOR K1=1 TO 5
I9(K1+15)=100*(S1-K1)
NEXT K1

```

```

1560 FOR I=1 TO N4
1570 V0(I)=T0(I)*F0(I)/60.
1580 T5(I)=T0(I)
1590 D9=(T1(I)-T0(I))/5
1600 E1=ABS(D9/500)
1610 E2=ABS(TU(I)/5000)
1620 IF E1>E2 THEN 1650
1630 E3=E1
1640 GO TO 1660
1650 E3=EN
1660 T9=T5(I)
1670 GOSUE 3510
1680 A5(I)=A0
1690 B5(I)=B0
1700 R5(I)=R8
1710 S5=ST
1720 T2=(I)-D9
1730 T9=T5(I)
1740 GOSUE 3510
1750 A2=AC
1760 B3=BR
1770 R3=RR
1780 S0=ST
1790 T6=T5(I)+D9
1800 T9=T5(I)
1810 GOSUE 3510
1820 AC=AC
1830 B6=BR
1840 R6=RR
1850 S6=ST
1860 IF S6<S6 THEN 1890
1870 F1=FC
1880 GO TO 1910
1890 F1=1
1900 D9=-D9
1910 IF S6>=S5 THEN 1930
1920 GO TO 1940
1930 IF S6>=S5 THEN 2080
1940 IF F1><1 THEN 2000
1950 T6=T5(I)
1960 S6=ST
1970 A6=AC
1980 B6=BR
1990 R6=RR
2000 T2=T5(I)
2010 S0=ST
2020 T5(I)=T6
2030 S5=ST
2040 A5(I)=A6
2050 B5(I)=B6
2060 R5(I)=R6
2070 GO TO 1790
2080 IF ABS(D9)<E3 THEN 2110
2090 D9=D9/10
2100 GO TO 1720
2110 V5(I)=T5(I)*F0(I)/60.
2120 NEXT I
2130 PRINT#2,
2140 PRINT#2,
2150 PRINT#2, TAB(1);"VARIABLE>";TAB(13);"TIEMPO MUERTO";
2160 PRINT#2, TAB(28);"VOLUMEN MUERTO";TAB(44);"TIEMPO MUERTO";
2170 PRINT#2, TAB(59);"VOLUMEN MUERTO";
2180 PRINT#2, TAB(1);"F1(ML/MIN)";TAB(15);"EXP(SEG)";
2190 PRINT#2, TAB(31);"EXP(ML)";TAB(46);"CALC(SEG)";
2200 PRINT#2, TAB(62);"CALC(ML)"
2210 FOR I=1 TO N4
2220 PRINT#2, USING 2250; F0(I);" ";T0(I);" ";V0(I);
2230 PRINT#2, USING 2260;" ";T5(I);" ";V5(I)
2240 NEXT I
2250 :: ## #.# 'CCCCC ###-## 'CCCCCC ###.##
2260 :: 'CCCC ##.# 'CCCCCC ###.##
2270 FOR I=1 TO N4
2280 N7=N1(I)
2290 GOSUE 3350
2300 FOR K1=1 TO 20
2310 X4=T(I,K1)
2320 Y4=W(I,K1)
2330 IF X4= THEN 2350
2340 GOSUE 3370
2350 NEXT K1

```



```

2370 GOSUB 2430
2380 H0(I)=(LC*BO*BO)/(8*LOG(2))
2390 W0(I)=(AO+BO*T5(I))*F(I)/60.
2400 R0(I)=RE
2410 A4(I)=AC
2420 B4(I)=EB
2430 GOSUE 3350
2440 FOR J=1 TO 20
2450 IF C(I,J)=0 THEN 2480
2460 X4=(T(I,J)-T5(I))*A2
2470 Y4=W(I,J)*L(I,J)
2480 GOSUB 2430
2490 NEXT J
2500 GOSUB 2430
2510 H1(I)=B0*LJ/(8*LOG(2))
2520 IF AL<=1 THEN 2530
2530 W1(I)=SOR(AO)*FJ(I)/6J.
2540 A7(I)=AO
2550 B7(I)=EO
2560 R4(I)=RE
2570 NEXT I
2580 PRINT#2,
2590 PRINT#2,
2600 PRINT#2, TAB(1);"METODO>";TAB(23);"KAISER";TAB(56);"SMUTS"
2610 PRINT#2, "VARIABLE>";TAB(11);"HEFF(MM)";TAB(22);"WEXT(ML)";
2620 PRINT#2, TAB(38);"R";TAB(44);"HEFF(MM)";TAB(55);"WEXT(ML)";
2630 PRINT#2, TAB(71);"R"
2640 PRINT#2, "FLUJO?"
2650 FOR J=1 TO N4
2660 PRINT#2, USING 2690;F0(I);" ";H0(I);" ";W0(I);" ";R0(I);" ";
2670 PRINT#2, USING 2700;H1(I);" ";W1(I);" ";R4(I)
2680
2690 : ###.### 'C ###.### 'C ###.### 'C ###.### 'C ###.###
2700 : ###.### 'C ###.### 'C ###.###
2710 P PRINT#2,
2720 PRINT#2,
2730 PRINT#2, "COEFICIENTES DE LA REGRESION DE KAISER Y DE VARIANZAS"
2740 PRINT#2,
2750 PRINT#2, TAB(15); "KAISER"; TAB(46);"VARIANZAS"
2760 PRINT#2, " FLUJO A E A B "
2770 FOR J=1 TO N4
2780 PRINT#2, USING 2790;F1(I);" ";A4(I);" ";B4(I);" ";
2790 : ###.### 'C ###.### 'C ###.### 'C
2800 : PRINT#2, USING 2810;A7(I);" ";B7(I)
2810 : ###.### 'C ###.###
2820 NEXT I
2830 PRINT#2,
2840 PRINT#2,
2850 PRINT#2, TAB(24);"ECUACIONES DE GOLAY:"
2860 PRINT#2,
2870 PRINT#2, "FLUJO";TAB(11);"VELOCIDAD";TAB(23);"HEFF(MM)";
2880 PRINT#2, TAB(35);"HEFF(MM)";TAB(46);"HEFF(MM)"
2890 PRINT#2, "ML/MIN";TAB(13);"CM/SEG";TAB(24);"KAISER";
2900 PRINT#2, TAB(37);"SMUTS";TAB(45);"REFERENCIA"
2910 FOR J=1 TO N4
2920 V2(I)=2.12207*F0(I)/(D1*D1)
2930 PRINT#2, USING 2690;F0(I);" ";V2(I);" ";H0(I);" ";
2940 PRINT#2, USING 2690;H1(I);" ";H2(I)
2950 NEXT I
2960 N7=N4
2970 GOSUE 3350
2980 FOR J=1 TO N4
2990 H4=H1(I)
3000 GOSUE 3270
3010 NEXT I
3020 GOSUE 3430
3030 PRINT#2,
3040 PRINT#2, "MODELO DE KAISER"
3050 GOSUE 3310
3060 GOSUE 3350
3070 FOR J=1 TO N4
3080 H4=H1(I)
3090 GOSUE 3270
3100 NEXT I
3110 GOSUE 3430
3120 PRINT#2,
3130 PRINT#2, "MODELO DE ADITIVIDAD DE VARIANZAS"
3140 GOSUE 3310

```

```

160 GOSUE 3350
170 FOR J=1 TO N4
180 IF H2(I)=L THEN GO TO 372J
190 H4=H2(I)
200 GOSUE 3270
210 NEXT I
220 GOSUE 3430
230 PRINT#2,
240 PRINT#2, "COMPUESTO DE REFERENCIA, C=";R1
250 GOSUE 3310
260 GO TO 3760
270 X4=V2(I)*V2(I)
280 Y4=H4*V2(I)
290 GOSUE 3370
300 RETURFA
310 PRINT#2, USING 3320;"HEFF=(;"A0;")/V +(;"B0;")*V"
320 'CCCCC ###.### 'CCCCCC #.##### 'CC
330 PRINT#2, "COEFICIENTE DE CORRELACION=";R8
340 RETURFA
350 Y1=X1=X3=Y1=Y2=0
360 RETURFA
370 Y1=Y1+X4
380 Y1=Y1+Y4
390 X2=X2+X4*X4
400 Y2=Y2+Y4*Y4
410 X3=X3+X4*Y4
420 RETURFA
430 X5=X1/N7
440 Y5=Y1/N7
450 D5=X2/N7-X5*X5
460 D6=Y2/N7-Y5*Y5
470 B0=(X3/N7-X5*Y5)/D5
480 A0=Y5-B0*X5
490 R8=E(SQR(D5/D6))
500 RETURFA
510 FOR J=1 TO 20
520 IF C(I,J)=J THEN 3550
530 IF T9>=T(I,J) THEN 3740
540 L1(J)=0.4343*LOG(T(I,J)-T9)
550 NEXT J
560 N7=N1(I)
570 GOSUE 3350
580 FOR K1=1 TO 20
590 X4=IS(K1)
600 Y4=L1(K1)
610 IF C(I,K1)=0 THEN 3630
620 GOSUE 3370
630 NEXT K1
640 GOSUE 3430
650 S3=0
660 FOR K1=1 TO 20
670 IF C(I,K1)=0 THEN 3700
680 I1=(L1(K1)-A0)/B0
690 S3=S3+((I1-I9(K1))*2)
700 NEXT K1
710 RETURFA
720 N7=N7-1
730 GO TO 3210
740 T5(I)=C
750 GO TO 211L
760 END

```

APENDICE 4**RESULTADOS EXPERIMENTALES**

TABLA 4.1

Tiempo de retención del metano ($\sim t_m$) y tiempo muerto calculado con la regresión para hidrocarburos en las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

columna I.- escualano, 50m x 0.5 mm, acero inox.

79°C			88°C			97°C		
F_o (ml/min)	t_r (seg)	t_m (seg)	F_o (ml/min)	t_r (seg)	t_m (seg)	F_o (ml/min)	t_r (seg)	t_m (seg)
0.55	1044	1034	0.54	1030.5	1026.4	0.54	1054.4	
1.10	774.8	710.8	1.09	774.8	766.8	1.07	759.0	759.0
1.72	504.7	505.2	1.70	504.7	522.3	1.68	540.8	540.8
2.20	350.0	353.2	2.17	400	350.8	2.15	405.2	
3.40	319.6	319.4	3.35	321.5	326.3	3.31	334.8	333.2
4.40	249.2	250.4	4.35	248.3	259.4	4.29	264.7	265.0
5.54	210.7	210.8	5.47	212.5	214.7	5.40	219.8	218.5

Columna II.-Carbowax 20M 10mx0.5mm, acero inox.			Columna III.-OV 1, 10mx0.5mm acero inoxidable.		
F_o (ml/min)	t_r (seg)	t_m (seg)	F_o (ml/min)	t_r (seg)	t_m (seg)
1.04	154.6	158.7	0.92	210.3	205.6
1.60	96.9	98.1	1.50	105.9	103.1
2.18	87.6	83.8	1.81	107.1	103.7
2.71	66.6	60.7	2.78	40.1	39.4
3.94	54.5	49.0	3.72	53.7	51.4
5.10	42.4	37.2	5.13	45.0	43.8

TABLA 4.2

Tiempos de retención y anchos de pico a la mitad de la altura para los solutos listados en: columna I, Escualano, 50m. a 79°C.

Flujo (ml/min)	HIDROCARBURUS			ACETATOS		
	#C	t_r (seg)	$W_{0.5}$ (seg)	#C	t_r (seg)	$W_{0.5}$ (seg)
0.55	6	1164.2	14	1	1103.2	44.8
	7	1320.8	16.4	2	1144.7	60.8
	8	1681.6	22.8	3	1304.7	128
	9	2504.8	44.4			
	10	4355.9	70.4			
1.10	6	849.2	8.4	1	799.6	37.2
	7	954.6	9.6	2	830.4	42.4
	8	1197.2	11.2	3	931	99.6
	9	1744.4	17.6	4	1235.6	227.2
	10	2997.2	28.8			
1.72	6	560.3	4.4	1	541.1	20
	7	632.5	5.2	2	557.9	20.8
	8	797.9	6.4	3	614.3	32
	9	1173.9	10	4	767.1	95.2
	10	2030.4	18.4			
2.20	6	376.8	2	3	476.7	27.6
	7	425.2	2.8	4	589.1	80.8
	8	536.6	3.6			
	9	790.8	6.8			
	10	1368	12.4			
3.40	6	353.5	2	1	327.7	8
	7	397.5	2.4	2	338.5	6.4
	8	498.3	3.2	3	369.5	11.6
	9	727.1	5.6	4	451.1	34.8
	10	1245.7	10.4			
4.40	6	278.5	1.6	1	267.6	8.4
	7	316.1	2	2	277.4	7
	8	403.1	3	3	306.9	16.6
	9	602.6	5.4	4	386.9	30.8
	10	1058.5	10.8			
5.54	6	234.2	1.05	1	223.9	4.4
	7	265.4	1.35	2	232.2	4.6
	8	337.3	2.55	3	255.9	10.8
	9	501.8	4.25	4	318.7	51
	10	877.7	8.55			
	11	1734.4	18.95			

Resultados de los cromatogramas en:
Columna I, Escualano, 50m. a 88°C.

Flujo (ml/min)	HIDROCARBURUS			ACETATOS		
	#C	t _r (seg)	W _{0,5} (seg)	#C	t _r (seg)	W _{0,5} (seg)
0.54	6	1134.4	11.2	2	1157	83.2
	7	1252.4	14.8	3	1256.2	12.8
	8	1512.6	17.6	4	1521.8	512
	9	2080	24			
	10	3307.2	39.6			
1.09	6	840	8.4	1	818.1	19.2
	7	921.4	9.2	2	838.9	27.2
	8	1100.6	11.2	3	903.7	40
	9	1475.2	14.4	4	1068.5	124.8
	10	2355.2	24			
1.70	6	569.9	3.2	2	749	49.6
	7	625.8	4.8	3	797.8	44.8
	8	746.8	6.0	4	924.2	126.4
	9	1006.6	8.4			
2.17	6	393.4	2.4	1	363.3	7.6
	7	432.4	2.8	2	372.3	6.4
	8	518.2	4.0	3	397.9	10
	9	705.2	5.6	4	462.3	43.6
	10	1106.8	10			
	11	1790.8	17.6			
3.35	6	355.3	2	1	341.3	10
	7	390.8	2.6	2	350.9	7.6
	8	469.4	3.4	3	378.7	14.8
	9	642.3	5.4	4	451.3	70
	10	1022.1	8.8			
4.35	6	281.7	1.6	1	271.4	5.4
	7	308.5	1.8	2	278.7	5
	8	367.5	2.4	3	299.4	9
	9	496.7	3.8	4	351.2	42.4
	10	779.3	6.6			
	11	1396	13.6			
5.47	6	233.9	0.8	1	226.4	3.75
	7	258.4	0.95	2	233.3	4.25
	8	313	1.45	3	253	12.25
	9	433.9	3.85	4	305.6	56
	10	700.3	7.75			
	11	1284.6	16.8			

Resultados de los cromatogramas en:
Columna I, Escualano, 50m, a 97°C.

Flujo (ml/min)	HIDROCARBUROS			ACETATOS		
	#C	t _r (seg)	W _{0,5} (seg)	#C	t _r (seg)	W _{0,5} (seg)
1.07	6	826.2	8.4	1	819.2	9.6
	7	893.4	8.8	2	836	46.4
	8	1037.2	10.4	3	897.6	80
	9	1343.4	14.4	4	1077.6	130
	10	1993	19.2	5	1892	240.2
1.68	6	562	4.4			
	7	605.6	4.8			
	8	699	5.6			
	9	897	8.4			
	10	1316.6	14			
2.15				1	364.3	7.2
				2	372.5	7.2
				3	396.3	13.2
				4	456.1	59.6
3.31	6	358.3	2.4	1	346	6.4
	7	386.9	2.6	2	353.8	6.0
	8	448.3	3.2	3	376.2	10.8
	9	579	5	4	431.6	52.4
	10	857.6	8.2			
11	1448.6	16				
4.29	6	282.4	1.2	1	272.8	5
	7	304.7	1.8	2	279.2	4.8
	8	352.3	2.4	3	297.2	10.4
	9	453.4	3.4	4	342.6	49.8
	10	668.9	6			
	11	1125	11.6			
5.40	6	235.4	0.55	1	231.5	3.2
	7	253.3	1.45	2	237.3	3.75
	8	290.9	2	3	253.1	13.35
	9	370.8	3.35	4	259.2	59.75
	10	539.4	6.4			
	11	895.2	14.15			

TABLA 4.5

Resultados de los cromatogramas en:

Columna II, Carbowax 20M, 10m, a 155°C.

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	HIDROCARBUROS						ACETATOS						ALCOHOLES						ESTERES M.					
	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$			
1.04	6	171.5	6.4	11	312.6	18.4	1	204.5	9.35	2	220.9	12.8	6	299.7	14	7	362.7	18	8	452.7	30	9	589.7	40
	7	181.4	5.25	12	399.6	27.75	2	218.5	9.35	3	263.6	13.85	7	362.7	18	8	452.7	30	9	589.7	40			
	8	196.6	6.4	13	535.5	44.25	3	250.5	11.75	4	335.6	37.35	8	452.7	30									
	9	219.8	8.0				4	304.3	16.35															
	10	256.3	9.6																					
1.60	6	110.2	3.2	11	188.2	8.8	1	127.6	6.4	2	139.3	8	6	194.9	8.8	7	234.9	12	8	294.1	16.8	9	380.9	22.8
	7	115.8	3.2	12	234.6	13.6	2	134.6	5.6	3	160.9	8.4	7	234.9	12	8	294.1	16.8	9	380.9	22.8			
	8	124.4	3.6	13	306	21.2	3	151	6.8	4	196.1	13.6	8	294.1	16.8	9	380.9	22.8						
	9	137.4	4.8	14	416.4	32.8	4	177.8	9.2	5	328.3	40.8	9	380.9	22.8									
	10	157.6	6.4										10	509.9	35.2									
2.18	6	96.5	2.65	11	173.2	8.25	1	114.2	4	2	136.1	7.45	6	178.4	6.4	7	214	8	8	265.6	11.2	9	340	16.4
	7	101.7	3.2	12	220.4	11.2	2	121.8	4.8	3	161	8.55	7	214	8	8	265.6	11.2	9	340	16.4	10	447.6	22.4
	8	110.0	3.75	13	293.5	17.6	3	139.2	6	4	202.6	13.05	8	265.6	11.2	9	340	16.4	10	447.6	22.4			
	9	122.8	4.55	14	406.8	28.25	4	168.4	8.4	5	349.3	34.15	9	340	16.4	10	447.6	22.4						
	10	142.5	6.15	15	585.8	51.2							10	447.6	22.4	11	609.2	36						
2.71	6	71.9	1.85	11	129.1	6.4	1	88.8	3.35	2	96.5	4.8												
	7	75.9	2.15	12	164.6	8.55	2	94.8	3.85	3	114.4	6.25												
	8	82.1	2.65	13	219.3	12.8	3	108.6	5.2	4	145.9	21.75												
	9	91.7	3.45	14	305	22.65	4	132	7.45															
	10	106.3	4.8																					
3.94	6	58.9	1.75	11	100.8	5.2	1	68.7	2.4	2	80.4	4.15	6	108.8	4.65	7	130.1	5.75	8	164	7.2	9	211.3	10
	7	61.9	1.85	12	125.9	7.2	2	72.8	2.65	3	93.6	4.55	7	130.1	5.75	8	164	7.2	9	211.3	10	10	280.5	13.05
	8	66.5	2.4	13	164.6	9.75	3	82.3	3.75	4	115.3	6.4	8	164	7.2	9	211.3	10	10	280.5	13.05	11	382.3	20.25
	9	73.5	3.05	14	224.0	14.95	4	98	4.8	5	129.8	12.8	9	211.3	10	10	280.5	13.05	11	382.3	20.25	12	535.3	51.2
	10	84.3	4.15	15	316.1	31.45							10	280.5	13.05	11	382.3	20.25	12	535.3	51.2			
5.10	6	47.1	1.35	11	83.5	4.95	1	56.6	2.25	2	67.6	3.85	6	87.8	3.75	7	105.1	4.65	8	130.2	6.0	9	166.2	8.0
	7	49.7	1.6	12	105.8	6.8	2	60.2	2.65	3	80.0	4.8	7	105.1	4.65	8	130.2	6.0	9	166.2	8.0	10	218.5	10.65
	8	53.6	2.15	13	140.4	10.15	3	68.5	3.6	4	101	8.15	8	130.2	6.0	9	166.2	8.0	10	218.5	10.65	11	295.3	15.2
	9	59.7	2.8	14	194.1	16.8	4	82.7	4.8				9	166.2	8.0	10	218.5	10.65	11	295.3	15.2	12	408	36.25
	10	69.1	3.6	15	279.6	37.75							10	218.5	10.65	11	295.3	15.2	12	408	36.25			

TABLA 4.6

Resultados de los cromatogramas en:

Columna III, OV 1, 10m, a 200°C.

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	HIDROCARBUROS					ACETATOS			ALCOHOLES			ESTERES M.				
	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	#C	t_r	$W_{0.5}$	
0.92	6	239.4	8	11	434.2	15.2	1	237.3	14.4	2	299.3	10.0	6	318.5	12.8	
	7	255.4	8.8	12	539.8	19.2	2	255.3	12	3	236.5	26.3	7	372.7	14.8	
	8	278.2	9.6	13	694.2	25.6	3	278.9	12	4	255.5	16.4	8	451.7	19.2	
	9	312.2	10.4	14	919.4	34.4	4	301.3	12.8	5	281.9	27.6	9	568.9	24.0	
	10	361.4	12.8	15	1249	47.2	6	324.1	63.6	6	324.1	63.6	10	742.3	36.8	
							7	377.3	44.8	7	377.3	44.8	11	999.5	65.6	
1.50	6	120.7	3.2	11	220.0	6.95	1	115.9	2.0	2	113.6	5.2	6	160.2	5.2	
	7	128.7	3.2	12	274.1	8.55	2	119.7	4.0	3	119.0	5.6	7	187.2	6.0	
	8	140.5	3.75	13	353	11.2	3	127.9	4.4	4	127.4	6.8	8	226.6	8.0	
	9	157.8	4.25	14	468.2	15.45	4	139.9	4.8	5	141.0	18.0	9	284.2	11.6	
	10	183.1	4.8	15	636.7	23.45	5	150.7	5.6	6	188.6	28.8	10	369.8	18	
														11	498.8	37.6
1.81	6	120.7	2.65	11	213.5	5.65	1	117.0	2.4	2	114.3	5.6	6	160.9	5.05	
	7	128.2	3.2	12	263.5	8.0	2	120.7	4.65	3	119.5	6.25	7	186.9	6.0	
	8	139.4	3.75	13	335.8	10.95	3	128.7	4.65	4	127.7	7.2	8	224.7	7.35	
	9	155.7	3.75	14	440.8	19.95	4	140.3	5.05	5	140.9	19.45	9	280.1	10.25	
	10	179.1	5.35	15	593.8	20.25	5	151.1	6.0	6	159.6	20.8	10	362.7	14.25	
														11	486.5	23.05
2.78	6	45.6	0.8	11	83.8	2.95	1	45.1	1.45	2	43.7	2.15	6	63.7	1.85	
	7	48.7	1.05	12	104.8	3.75	2	46.8	1.20	3	45.8	2.55	7	74.6	2.15	
	8	53.2	1.05	13	135.3	4.95	3	50	1.35	4	49.4	2.80	8	90.6	3.2	
	9	59.9	1.60	14	180.1	6.95	4	54.8	1.85	5	59.2	2.25	9	114.1	4.25	
	10	69.6	1.65	15	254.4	11.45	5	59.2	2.25	7	74.2	16.25	10	148.6	6.4	
														11	200.4	12.25
													12	281.3	30.95	
3.72	6	60.0	1.45	11	110.2	3.75	1	57.8	1.85	2	56.6	2.65	6	81.8	2.65	
	7	64.0	1.60	12	137.7	4.8	2	60.0	1.60	3	59.5	2.25	7	95.9	3.45	
	8	70.0	1.65	13	177.7	6.15	3	64.2	1.85	4	63.8	2.95	8	116.5	4.55	
	9	78.7	2.25	14	236.4	8.55	4	70.3	2.40	5	70.8	12.4	9	147.0	6.55	
	10	91.5	2.95	15	322.0	13.6	5	75.9	2.95	7	96.3	16.8	10	192.1	9.35	
														11	258.9	16.8
													12	361.8	44.8	
5.13	6	51.1	0.55	11	89.2	2.65	1	49.3	1.35	2	48.2	2.25	6	67.6	1.85	
	7	54.0	1.05	12	109.7	3.75	2	51.0	1.35	3	50.6	1.85	7	78.4	2.95	
	8	58.8	1.05	13	139.6	4.8	3	54.3	1.60	4	54.0	2.65	8	94.3	3.75	
	9	65.4	1.05	14	182.8	8.2	4	59.1	2.0	5	63.5	2.65	9	117.5	5.05	
	10	75.0	2.15	15	246.1	14.95	5	63.5	2.65	7	79.6	11.75	10	151.5	7.75	
														11	201.8	13.05
													12	277.8	33.6	

Resultados de los cromatogramas en:

Columna IV, OV 101 en sílica fundida, 12m, a 100°C en el cromatógrafo
HP 5880 A.

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	HIDROCARBUROS			ESTERES M.			MEZCLA POLAR		
	#C	t _r	W _{0.5}	#C	t _r	W _{0.5}	compuesto	t _r	W _{0.5}
0.43	10	3.64	0.053	6	2.66	0.039	fenol	2.69	0.063
	11	5.59	0.077	7	3.74	0.053	anilina	3.10	0.055
	12	9.23	0.119	8	5.78	0.079	2-Octanona	3.28	0.047
	13	16.05	0.199	9	9.61	0.127	o-cresol	4.10	0.07
	13	16.05	0.199	10	16.41	0.217	Octanol	4.56	0.097
0.78	10	1.87	0.02	6	1.36	0.016	fenol	1.36	0.027
	11	2.86	0.03	7	1.91	0.022	anilina	1.58	0.022
	12	4.73	0.055	8	2.95	0.030	2-octanona	1.68	0.019
	13	8.22	0.086	9	4.90	0.054	o-cresol	2.09	0.03
	14	14.71	0.152	10	8.57	0.092	n-octanol	2.32	0.03
1.17	10	1.50	0.024	6	0.92	0.02	fenol	1.12	0.024
	11	2.29	0.032	7	1.30	0.03	anilina	1.34	0.027
	12	3.64	0.045	8	2.01	0.049	2-octanona	1.41	0.027
	13	5.96	0.068	9	3.34	0.07	o-cresol	1.73	0.032
	14	10.04	0.112	10	5.85	0.10	n-octanol	1.90	0.037
1.92	15	17.07	0.186	11	10.51	0.147	xilidina	2.86	0.049
	16	29.32	0.323	12	19.23	0.244			
	10	0.96	0.011	6	0.70	0.009	fenol	0.71	0.016
	11	1.48	0.017	7	0.98	0.012	anilina	0.82	0.013
	12	2.44	0.03	8	1.52	0.020	2-octanona	0.88	0.012
1.92	13	4.24	0.061	9	2.53	0.030	o-cresol	1.09	0.014
	14	7.60	0.098	10	4.42	0.055	n-octanol	1.21	0.015
	15	13.83	0.178	11	7.96	0.101			
	16	25.39	0.335	12	14.53	0.192	xilidina	1.80	0.034
				14	49.24	0.677			

TABLA 4.b.2
 Continúa: Columna IV, UV 101 en sílica fundida
 cromatógrafo HP 5880A

Flujo (ml/min)	ACETAIOS			ALCOHOLES		
	#C	t_r (seg)	$W_{0.5}$ (seg)	#C	t_r (seg)	$W_{0.5}$ (seg)
1.17	3	0.71	0.037	4	0.66	0.050
	4	0.85	0.032	5	0.78	0.058
	5	0.97	0.037	8	1.90	0.040
				9	2.95	0.060
				13	22.26	0.257

APENDICE 5

Factores de capacidad y alturas de plato teórico efectivo para cada soluto en las diferentes condiciones estudiadas.

TABLA 5.1

Columna I, Escualano, 50m, a 79°C.

Flujo (ml/min)	HIDROCARBUROS			ACEIATOS		
	#C	k	H'	#C	k	H'
0.55	6	0.10	140.0	1	0.05	7176
	7	0.25	32.8			
	8	0.60	11.4			
	9	1.38	8.0			
	10	3.13	3.92			
1.10	6	0.10	108.8	1	0.03	18715
	7	0.23	24.6			
	8	0.55	6.08			
	9	1.25	2.84			
	10	2.87	1.44			
1.72	6	0.11	52.7	1	0.03	2502
	7	0.26	14.2			
	8	0.58	2.89			
	9	1.33	1.93			
	10	3.03	1.26			
2.20	6	0.11	24.8	3	0.40	350.1
	7	0.25	9.23			
	8	0.58	2.89			
	9	1.33	1.96			
	10	3.03	1.26			
3.40	6	0.11	31.4	1	0.03	8796
	7	0.24	8.6			
	8	0.56	2.9			
	9	1.28	1.70			
	10	2.90	1.14			
4.40	6	0.12	27.1	1	0.07	1900
	7	0.27	8.08			
	8	0.62	3.43			
	9	1.42	2.11			
	10	3.25	1.61			
5.54	6	0.11	18.16	1	0.06	1100
	7	0.26	5.51			
	8	0.60	3.65			
	9	1.38	1.92			
	10	3.16	1.48			
	11	7.23	1.39			

TABLA 5.2
Columna 1, Escualano, 50M, a 88°C

Flujo (ml/min)	HIDROCARBUROS			ACETATOS			
	#C	k	H'	#C	k	H'	
0.54	6	0.09	133.5	2	0.11	4745	
	7	0.20	44.75		3	0.21	3230
	8	0.45	12.65		4	0.46	10280
	9	1.00	4.80				
	10	2.17	2.75				
1.09	6	0.09	146	1	0.06	1710	
	7	0.19	35.2	2	0.08	1585	
	8	0.42	10.6	3	0.17	860	
	9	0.93	3.60	4	0.38	1620	
	10	2.04	2.10				
1.70	6	0.12	25.75	2	0.47	388.5	
	7	0.23	15.5	3	0.56	218.5	
	8	0.46	5.80	4	0.81	840	
	9	0.97	2.60				
2.17	6	0.10	37.8	1	0.06	2513	
	7	0.21	12.2	2	0.09	639	
	8	0.32	8.15	3	0.17	622	
	9	0.98	2.30	4	0.40	2657	
	10	2.11	1.50				
	11	4.03	1.35				
3.35	6	0.09	40.1	1	0.05	3527	
	7	0.20	14.2	2	0.08	795	
	8	0.44	5.02	3	0.16	693	
	9	0.97	2.62	4	0.39	2784	
	10	2.14	1.44				
4.35	6	0.13	20.7	1	0.09	493	
	7	0.24	8.06	2	0.12	244	
	8	0.48	3.66	3	0.21	280	
	9	1.00	2.11	4	0.41	1531	
	10	2.14	1.39				
	11	4.62	1.27				
5.47	6	0.11	10.2	1	0.08	477	
	7	0.23	3.49	2	0.11	303	
	8	0.49	1.79	3	0.20	735	
	9	1.07	2.67	4	0.45	3100	
	10	2.33	2.25				
	11	5.11	2.20				

TABLA 5.3

Columna I, Escualand, 50m, a 97°C.

Flujo (ml/min)	HIDROCARBURUS			ACETATOS		
	#C	k	H'	#C	k	H'
1.07	6	0.02	141	1	0.08	229
	7	0.18	38.7	2	0.10	3274
	8	0.37	12.6	3	0.18	3004
	9	0.77	5.47	4	0.42	1501
	10	1.63	2.18	5	1.49	405
1.68	6	0.04	388			
	7	0.12	49.5			
	8	0.29	11.3			
	9	0.66	5.01			
	10	1.43	2.94			
2.15				1	0.03	3193
				2	0.06	1134
				3	0.13	808
				4	0.30	2967
3.31	6	0.07	94.1			
	7	0.16	22.5	1	0.03	2944
	8	0.34	7.17	2	0.06	899
	9	0.73	3.78	3	0.12	614
	10	1.56	2.22	4	0.29	2642
	11	3.33	1.86			
4.29	6	0.07	41.5			
	7	0.15	18.3	1	0.03	3436
	8	0.33	6.77	2	0.05	988
	9	0.71	2.93	3	0.12	197
	10	1.53	1.99	4	0.29	3685
	11	3.25	1.64			
5.40	6	0.07	11.2			
	7	0.15	16.9	1	0.05	675
	8	0.32	7.13	2	0.08	414
	9	0.69	4.44	3	0.15	1449
	10	1.45	3.62	4	0.18	20740
	11	3.07	3.96			

TABLA 5.4

Columna II: Carbowax 20M, 10m, a 155°C.

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	HIDROCARBUROS						ACETATOS			ALCOHOLES			ESTERES M.		
	n_c	k	H'	n_c	k	H'	n_c	k	H'	n_c	k	H'	n_c	k	H'
1.04	6	0.11	259				1	0.32	63.4	2	0.43	67.2	6	0.94	16.8
	7	0.17	86	11	1.02	24.4	2	0.41	38.6	3	0.71	29.2	7	1.35	13.5
	8	0.27	41.8	12	1.58	23.2	3	0.62	27.0	4	1.17	76.9	8	1.93	18.3
	9	0.42	27.2	13	2.46	24.4	4	0.97	22.0				9	2.81	15.2
	10	0.66	16.1												
1.60	6	0.16	84.3	11	0.97	16.2	1	0.34	71.2	2	0.46	59.9	6	1.04	14.1
	7	0.21	44.4	12	1.46	17.2	2	0.41	36.8	3	0.69	29.7	7	1.46	13.3
	8	0.30	27.8	13	2.21	18.3	3	0.58	27.0	4	1.06	32.9	8	2.08	12.9
	9	0.44	23.6	14	3.36	18.8	4	0.86	22.5	5	2.44	55.4	9	2.99	11.5
	10	0.65	19.1										10	4.34	13.0
2.18	6	0.10	156	11	0.98	16.7	1	0.31	40.5	2	0.56	42.4	6	1.04	8.94
	7	0.16	91.6	12	1.68	15.4	2	0.39	35.3	3	0.84	24.4	7	1.45	7.21
	8	0.26	50.1	13	2.35	13.2	3	0.59	24.3	4	1.32	23.2	8	2.04	7.13
	9	0.40	30.0	14	3.65	14.1	4	0.92	19.4	5	2.99	30.7	9	2.89	7.61
	10	0.63	22.6	15	5.69	19.0							10	4.12	6.89
													11	5.96	8.59
2.71	6	0.07	292				1	0.32	43.8	2	0.43	48.7			
	7	0.13	113	11	0.92	19.3	2	0.41	35.1	3	0.70	31.8			
	8	0.22	57.8	12	1.45	13.9	3	0.61	28.6	4	1.17	138			
	9	0.36	36.1	13	2.26	12.8	4	0.96	23.91						
	10	0.58	27.3	14	3.53	16.4									
3.94	6	0.08	261	11	0.86	22.6	1	0.27	50.1	2	0.48	45.6	6	1.00	13.1
	7	0.14	107	12	1.32	18.2	2	0.34	37.0	3	0.72	24.2	7	1.40	10.4
	8	0.22	69.8	13	2.03	14.1	3	0.52	32.4	4	1.12	19.9	8	2.02	7.8
	9	0.35	45.5	14	3.13	14.0	4	0.80	21.8	5	2.5	16.1	9	2.89	7.32
	10	0.55	34.5	15	4.82	26.0							10	4.17	6.00
													11	6.04	6.87
													12	8.86	20.4
5.10	6	0.11	143	11	0.97	26.0	1	0.34	44.7	2	0.60	41.8	6	1.08	12.3
	7	0.17	84.3	12	1.50	20.7	2	0.42	39.5	3	0.89	29.2	7	1.48	9.9
	8	0.27	65.3	13	2.32	19.3	3	0.62	34.1				8	2.08	8.4
	9	0.41	46.7	14	3.59	22.1	4	0.96	25.5	4	1.39	34.8	9	2.93	7.5
	10	0.63	32.5	15	5.61	44.7							10	4.17	6.6
													11	5.98	6.5
													12	8.65	18.0

TABLA 5.5
Columna III: OV 1, 10m, a 200°C

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	HIDROCARBUROS			ACETATOS			ALCOHOLES			ESTERES M.					
	n_c	k	H'	n_c	k	H'	n_c	k	H'	n_c	k	H'			
0.92	6	0.14	133	11	1.07	8.28				2	0.09	479	6	0.52	25.1
	7	0.22	67.5	12	1.57	6.11	1	0.13	49.8	3	0.13	142	7	0.78	14.9
	8	0.33	35.6	13	2.31	5.04	2	0.22	126	4	0.22	294	8	1.15	11.4
	9	0.49	18.6	14	3.38	4.24	3	0.33	54.6	5	0.34	265	9	1.71	8.06
	10	0.73	12.4	15	4.95	3.72	4	0.44	35.4	6	0.54	559	10	2.54	8.62
1.50										7	0.80	129	11	3.76	12.4
	6	0.13	63.7	11	1.08	6.68	1	0.10	70.7	2	0.07	802	6	0.51	16.5
	7	0.22	35.2	12	1.59	4.65	2	0.13	149	3	0.12	325	7	0.77	9.8
	8	0.33	21.1	13	2.34	3.70	3	0.21	71.5	4	0.20	179	8	1.14	6.99
	9	0.49	12.1	14	3.43	3.28	4	0.32	35.7	5	0.33	472	9	1.69	7.62
10	0.73	6.95	15	5.02	3.52	5	0.42	28.1	6	0.78	218	10	2.50	8.38	
1.81										6	0.78	218	11	3.71	16.5
	6	0.13	63.7	11	1.0	5.04	1	0.10	96.0	2	0.07	954	6	0.51	18.6
	7	0.20	39.6	12	1.47	4.69	2	0.13	196	3	0.12	340	7	0.75	10.1
	8	0.31	23.6	13	2.15	4.12	3	0.21	79.8	4	0.20	210	8	1.11	6.99
	9	0.46	10.5	14	3.14	6.43	4	0.32	40.5	5	0.32	580	9	1.63	6.29
10	0.68	9.82	15	4.57	3.12	5	0.42	32.8	6	0.50	278	10	2.40	5.58	
2.78										6	0.50	278	11	3.56	6.64
	6	0.14	35.5	11	1.10	8.14	1	0.13	140	2	0.10	577	6	0.60	10.9
	7	0.22	25.7	12	1.63	6.02	2	0.17	54.6	3	0.15	377	7	0.87	6.92
	8	0.33	11.2	13	2.39	4.86	3	0.25	32.2	4	0.24	157	8	1.27	7.18
	9	0.50	11.5	14	3.51	4.43	4	0.37	27.8	7	0.86	405	9	1.86	5.92
10	0.74	5.57	15	5.38	5.14	5	0.48	24.5				10	2.72	6.25	
3.72										11	4.02	10.5	12	6.05	29.6
	6	0.12	98.6	11	1.05	7.97	1	0.07	386	2	0.05	1615	6	0.52	16.2
	7	0.19	44.4	12	1.56	5.90	2	0.12	120	3	0.11	281	7	0.78	12.1
	8	0.30	18.7	13	2.30	4.44	3	0.19	57.1	4	0.19	157	8	1.17	9.5
	9	0.46	14.7	14	3.39	3.92	4	0.31	38.2	5	0.32	960	9	1.74	8.79
10	0.70	11.0	15	4.99	4.64	5	0.41	32.1	7	0.79	282	10	2.57	8.24	
5.13										11	3.81	12.1	12	5.72	38.2
	6	0.13	15.7	11	0.97	6.54	1	0.09	196	2	0.07	1014	6	0.50	12.3
	7	0.19	25.7	12	1.42	6.19	2	0.13	97.7	3	0.12	212	7	0.73	14.2
	8	0.30	10.8	13	2.09	4.66	3	0.20	55.8	4	0.19	164	8	1.09	10.5
	9	0.45	4.87	14	3.04	6.40	4	0.31	37.3	7	0.76	210	9	1.60	8.80
10	0.66	9.39	15	4.44	9.99	5	0.40	37.8				10	2.35	9.59	
												11	3.46	12.5	
												12	5.15	37.6	

TABLA 5.b

Columna IV: OV 101 en sílica fundida, 12m, a 120°C. Cromatógrafo PP5880A.

compuesto	k	Alturas de plato teórico efectivo			
		0.43	0.78	1.17	1.92

MEZCLA DE COMPUESTOS POLARES

	0.90	5.29	3.91	3.34	4.6
fenol	1.19	2.31	1.43	2.29	1.75
anilina	1.32	1.38	0.86	1.95	1.17
2-octanona	1.90	1.47	1.05	1.49	0.80
o-cresol	2.22	2.06	0.77	1.53	0.68

 n_c

HIDROCARBUROS

10	1.58	1.23	0.66	1.26	0.73
11	2.94	0.74	0.43	0.70	0.50
12	5.52	0.50	0.41	0.47	0.45
13	10.34	0.40	0.28	0.34	0.54
14	19.29		0.26	0.30	0.40
15	37.1			0.27	0.38
16	68.9			0.27	0.39

ESTERES METILICOS DE ACIDOS GRASOS

6	0.88	2.13	1.37	5.03	1.54
7	1.63	1.13	0.75	3.08	0.82
8	3.08	0.71	0.39	2.29	0.65
9	5.79	0.52	0.36	1.32	0.41
10	10.82	0.45	0.30	0.76	0.40
11	20.23		0.26	0.47	0.38
12	37.74		0.25		0.40
14	134.8				0.41

ALCOHOLES

4	0.31			225	
5	0.54			96.3	
8	2.76			1.78	
9	4.84			1.30	
13	43.08			0.29	

ACETATOS

3	0.41			70.5	
4	0.68			18.6	
5	0.92			13.7	

APENDICE 6

Alturas del plato teórico efectivo
límite y del plato real y contribuciones
externas al ensanchamiento de los
picos calculados por los dos métodos
en estudio (modelo ABT de Kaiser y
modelo propuesto).

TABLA 6.1
HIDROCARBUROS EN COLUMNA I.

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	Modelo "ABT"			Modelo propuesto		
	H_{real} (mm)	b_o (ml)	r	H' (mm)	$W_{0.5,ext}$ (ml)	r
79°C						
0.55	3.29	0.106	0.9999	4.44	0.161	0.9979
1.10	1.83	0.093	0.9741	2.55	0.061	0.9726
1.72	0.99	0.104	0.9997	1.41	0.151	0.9963
2.20	0.86	0.084	0.9998	1.00	0.160	0.9972
3.40	0.93	0.092	1.0000	1.07	0.173	0.9994
4.40	1.21	0.098	0.9998	1.53	0.162	0.9980
5.54	1.63	0.059	0.9998	1.78	0.075	0.9998
H'_{min}, \bar{b}_o	1.04	0.09		1.32	0.14	
88°C						
0.54	1.58	0.104	0.9991	2.76	0.133	0.9972
1.09	1.14	0.127	0.9991	1.95	0.163	0.9960
1.70	1.11	0.104	0.9967	2.52	0.127	0.9914
2.17	1.24	0.066	0.9997	2.52	0.127	0.9914
3.35	1.13	0.108	0.9998	1.65	0.155	0.9957
4.35	1.25	0.090	1.0000	1.48	0.159	0.9994
5.47	1.98	0.060	0.9998	2.18	0.127	1.0000
H'_{min}, \bar{b}_o	0.98	0.10		1.56	0.14	
97°C						
1.07	1.73	0.133	0.9998	3.14	0.169	0.9944
1.68	1.65	0.117	0.9996	2.92	0.151	0.9967
3.31	1.39	0.108	0.9993	1.82	0.162	0.9996
4.29	1.34	0.089	0.9997	1.65	0.149	0.9989
5.40	3.13	0.056	0.9993	3.51	0.111	1.0000
H'_{min}, \bar{b}_o	0.78	0.10		1.92	0.15	

TABLA 6.2
ACETATOS EN COLUMNA I

Flujo ($\frac{m^3}{min}$)	Modelo "ABT" de Kaiser			Modelo propuesto		
	H_{real} (mm)	b_o (ml)	r	\bar{H}' (mm)	$W_{0.5,ext}$ (ml)	r
79°C						
0.55	6100	-0.089	0.9999	6624	0.251	1.0000
1.10	2207	-0.296	0.9976	2016	0.000	0.9989
1.72	1375	0.038	0.9805	15251	0.000	0.9948
2.20	2919	-1.608	1.0000	1625	0.000	1.0000
3.40	663	0.122	0.9741	811	0.000	0.9958
4.40	436	0.322	0.9534	488	0.753	0.9542
5.54	27776	-0.525	0.9956	2402	0.000	0.9974
\bar{H}'_{min}, b_o	1440	-0.29		1316	0.14	
88°C						
0.54	5958	-0.271	0.9928	5442	0.000	
1.09	21.6	0.913	0.9970	1844	0.000	
1.70	1146	-0.163	0.9972	1062	0.000	
2.17	14.1	0.712	0.9986	2397	0.000	
3.36	25.9	1.434	0.9937	1731	0.650	
4.35	14.1	1.063	0.9972	19994	0.000	
5.47	18.1	1.283	0.9970	1573	0.000	
\bar{H}'_{min}, b_o	14.1	0.71		1062	0.09	
97°C						
1.07	261	0.778	0.9493	327	1.323	0.9786
1.68	3068	0.035	0.9803	3456	0.000	0.9960
2.15	3095	-0.322	0.9794	2597	0.600	0.9894
3.31	1715	-0.057	0.9949	1706	0.000	0.9989
4.29	3930	-0.227	0.9896	3720	0.000	0.9961
5.40	10012	-1.137	0.9803	7239	0.000	0.9768
\bar{H}'_{min}, b_o	2708	-0.155		1431	0.22	

TABLA 6.3
Columna II: Carbowax 20M

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	Modelo "ABT" de Kaiser			Modelo Propuesto		
	H_{real} (mm)	b_0 (ml)	r	\bar{H}^i (mm)	$W_{0.5,ext}$ (ml)	r
HIDROCARBUROS						
1.04	0.190	0.390	0.9937	19.74	0.000	0.9171
1.60	45.28	1.023	0.9180	18.21	0.181	0.9989
2.18	34.94	-0.378	1.000	18.91	0.000	0.9919
2.71	2539	-6.04	1.000	14.61	0.000	0.9927
3.94	53.02	-0.588	1.000	22.01	0.000	0.9818
5.10	83.97	-0.881	1.000	40.31	0.000	0.9747
$\bar{H}_{min}^i, \bar{b}_0$	310	-1.08	0.058	8.720	0.03	0.970
ACETATOS						
1.04	8.87	0.097	0.9924	16.51	0.136	0.9989
1.60	9.18	0.093	0.921	18.02	0.129	0.9604
2.18	11.25	0.066	0.9997	15.76	0.117	0.9999
2.71	16.88	0.025	0.9999	18.78	0.074	0.9999
3.94	13.60	0.056	0.9971	17.12	0.118	0.9957
5.10	18.68	0.026	0.9998	20.27	0.087	0.9997
$\bar{H}_{min}^i, \bar{b}_0$	11.00	0.06		15.84	0.11	
ALCOHOLES						
1.04	85.35	-0.119	0.9454	74.03	0.000	0.9703
1.60	59.56	-0.047	0.9954	57.28	0.000	0.9988
2.18	30.84	-0.022	0.9941	31.10	0.000	0.9984
2.71	180.1	-0.280	0.9606	129.7	0.000	0.9759
3.94	18.93	0.055	0.9954	21.39	0.128	0.9992
5.10	3.69	0.4107	0.4230	16.18	0.467	0.5669
$\bar{H}_{min}^i, \bar{b}_0$	18.93	-0.0001		25.2	0.10	
ESTERES METILICOS DE ACIDOS GRASOS						
1.04	13.82	0.153	0.9683	17.28	0.311	0.9516
1.60	12.50	0.005	0.9940	13.28	0.000	0.9960
2.18	6.03	0.075	0.9997	6.75	0.198	0.9993
3.94	18.70	-0.291	0.9418	20.42	0.000	0.9483
5.10	15.10	-0.189	0.9611	16.13	0.000	0.9624
$\bar{H}_{min}^i, \bar{b}_0$	11.18	-0.05		12.54	0.10	

TABLA 6.4

Columna III: OV 1, 10m

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	Modelo "ABT" de Kaiser			Modelo Propuestos		
	H_{real} (mm)	b_0 (ml)	r	\bar{H}' (mm)	$W_{0.5, ext}$ (ml)	r
HIDROCARBUROS						
0.92	2.95	0.098	0.9974	3.97	0.148	0.9997
1.50	3.16	0.039	0.9967	3.80	0.060	0.9978
1.81	2.68	0.069	0.9985	3.34	0.119	0.9977
2.78	4.00	0.028	0.9985	4.60	0.052	0.9985
3.72	3.60	0.053	0.9972	4.16	0.089	0.9970
5.13	8.19	-0.007	0.9870	9.24	0.000	0.9859
$\bar{H}'_{min}, \bar{b}_0$	2.68	0.05		3.34	0.08	
ACETATOS						
0.92	0.27	0.208	-0.255	2.68	0.200	0.156
1.50	11.04	0.050	0.8784	18.32	0.076	0.9057
1.81	10.41	0.073	0.8596	19.34	0.104	0.8841
2.78	13.07	-0.041	0.9825	23.48	0.058	0.9856
3.72	7.52	0.078	0.9406	18.32	0.097	0.9771
4.13	13.53	0.054	0.9701	24.91	0.076	0.9867
$\bar{H}'_{min}, \bar{b}_0$	8.52	0.08		14.64	0.10	
ALCOHOLES						
0.92	177.7	0.154	0.6906	188.65	0.443	0.4596
1.50	224.8	0.019	0.9836	228.8	0.116	0.9815
1.81	381.2	-0.022	0.9747	367.1	0.000	0.9859
2.78	458.1	-0.064	0.9910	411.9	0.000	0.9987
3.72	300.74	0.017	0.9217	267.6	0.275	0.930
5.13	146.2	0.025	0.9900	157.6	0.055	0.9990
$\bar{H}'_{min}, \bar{b}_0$	205.4	0.02		203.2	0.15	
ESTERES METILICOS DE ACIDOS GRASOS						
0.92	9.77	0.019	0.9833	11.30	0.000	0.9876
1.50	19.7	-0.094	0.9681	19.91	0.000	0.9712
1.81	5.87	0.03	0.9910	6.86	0.000	0.9942
2.78	27.62	-0.176	0.9299	28.50	0.000	0.9293
3.72	31.94	-0.291	0.9490	33.03	0.000	0.9544
5.13	36.10	-0.314	0.9582	36.54	0.000	0.9606
$\bar{H}'_{min}, \bar{b}_0$	14.62	-0.12		16.02	0.000	

TABLA 6.b

Columna IV: OV 101 en silica fundida
cromatógrafo HP5880A.

Flujo ($\frac{ml}{min}$)	Modelo "ABT" de Kaiser			Modelo Propuesto		
	H_{real} (mm)	b_o (ml)	r	\bar{H}' (mm)	$W_{0.5,ext}$ (ml)	r
HIDROCARBUROS						
0.43	0.298	0.012	1.0000	0.375	0.022	0.9992
0.78	0.225	0.008	0.9989	0.250	0.020	0.9992
1.17	0.248	0.006	0.9989	0.269	0.013	1.0000
1.92	0.376	0.008	0.9997	0.386	0.027	0.9999
$\bar{H}'_{min}, \bar{b}_o$	0.23	0.009		0.264	0.021	

ESTERES METILICOS DE ACIDOS GRASOS

0.43				0.414	0.020	0.9991
0.78				0.248	0.021	0.9998
1.17				0.355	0.032	0.9999
1.92				0.415	0.035	1.0000
$\bar{H}'_{min}, \bar{b}_o$	0.24	0.008		0.302	0.027	

ALCOHOLES

1.17	0.231	0.015	0.9984	0.291	0.023	0.9996
------	-------	-------	--------	-------	-------	--------

ACETATOS

1.17	0.00002	0.016	-0.052	0.027	0.016	0.0599
------	---------	-------	--------	-------	-------	--------

IX.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Novotny, M. Anal. Chem., 50,1,16A-31A(1978)
- 2.-Grob, K. et. al., J. Chromatogr., 156,1-20(1978)
- 3.-Kaiser, R. E. y Rieder, R., Chromatographia,10,8,455-465(1977)
- 4.-Wilson, J. N., J. Amer. Chem. Soc.,62,1583(1940)
- 5.-Conder, J.R. y Purnell, J. H., Trans. Faraday Soc.,64,1505(1968)
- 6.-Martin y Synge, Biochem. J.,35,1358(1941)
- 7.-Van Deemter, J. J. et. al., Chem. Eng. Sci.,5,271(1956)
- 8.-Grubner, O., Adv. Chrom., 6,173-209(1968)
- 9.-Golay, M. en "Gas Chromatography, 1958", Butterworth, London, 1959 (editado por D. H. Desty). pp. 36,65.
- 10.-Giddings, J. C. et. al., Anal. Chem.,32,7,867-870(1960)
- 11.-Ibid,36,4,741-744(1964) y 36,8,1483-1489(1964).
- 12.-Sternberg, J. C., Adv. Chrom.,2,205-270(1964).
- 13.-Miller, I. y Freund, J., "Probability and Statistics for Engineers", Prentice Hall Inc., New Jersey, 1965.
- 14.-Colin, H.; Martin, M.; Guiochon, G., J. Chrom., 185, 79-95(1979).
- 15.-Lochmüller, C. H. y Sumner, M., J. Chrom. Sci., 18, 159-165 (1980).
- 16.-Maynard, V. y Grushka, E., Anal. Chem., 44, 8, 1427-1434(1972)
- 17.-Jennings, W., "Gas chromatography with glass capillary columns" 2nd. Ed. Academic Press, N. Y., 1980.
- 18.-Cramers, C. A. et. al. en "Recent Advances in Capillary Gas Chromatography", Hüthig, Bad Dürkheim, Ger., 1981.
- 19.-Groenendijk, H. y Van Kemenade, AWC, Chromatographia, 1, 472 (1968).

- 20.-Kováts, E., Helv. Chim. Acta, 41, 1915(1968).
- 21.-Haferkamp, H. en "Chromatographie in der Gasphase", teil II, Bibliographisches Institut A. G., Mannheim, 1966 (Ed. R. Kaiser), pp. 93.
- 22.-Castellan, G. W., "Physical Chemistry", Addison Wesley Pub. Co., Mass., USA, 1964.
- 23.-Perry, R. H. (Ed.), "Chemical Engineers Handbook", 5th Ed., Mac. Graw Hill, N.Y. USA, 1973.
- 24.-Bird, Stewart y Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley, New York, 1960.
- 25.-Crane Co., "Flow of Fluids trough valves, fittings and pipe", 1969. Technical Paper N° 410, pp. 1-8, ec. 1-7a.
- 26.-Rutten, G. Luyten, J., J. Chrom., 74, 177(1972).
- 27.-Schomburg, G., J.H.R.C.&C.C., 2, 461-474(1979).
- 28.-Cram, S.P. et. al., Chromatographia, 10,8,397-403(1977).
- 29.-Verzele, M. y Sandra, P., J.H.R.C.&C.C., 2, 303-311(1979).
- 30.-Cramers, C.A. et. al., Chromatographia, 12, 10,643-645(1979).
- 31.-Franken, Ir. J. J., Chromatographia, 9, 12, 643(1976).
- 32.-Guiochon, G., Chromatographia, 11, 5, 249-256(1978).
- 33.-Smuts, T. W. et. al., J.H.R.C.&C.C., 2, 91-92(1979)
- 34.-Ibid, 2, 456-460(1979).
- 35.-Kaiser, R. E., Chromatographia, 11, 5, 257-259(1978).
- 36.-Ibid, J.H.R.C.&C.C., 2, 91-92(1979).
- 37.-Franzen, J., en "Recent Advances in Capillary Gas Chromatography", Hüthig, Bad Dürkheim, Ger., 1981.
- 38.-Karger, Snyder y Horvath, "An Introduction to Separation Science", John Wiley, New York, 1973.
- 39.-Capella V., S. "Determinacion por cromatografia en fase vapor

de constantes de formación de complejos". Tesis de grado, Facultad de Química, UNAM, 1979.

40.-Guardino, et. al., J. Chromatogr., 118, 13-22(1976).

41.-Parcher, J. F. y Johnson, D. M., J. Chrom. Sci., 18, 6, 267 (1980).

42.-Ulacia Fresnedo, J.I., trabajo inédito.