



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

Facultad de Química
DEP_g.

ESTUDIO DE FASES ESTACIONARIAS
EN CROMATOGRAFIA DE GASES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Maestría en Ciencias (Q. Analítica)

PRESENTA

Silvia Lucila Gelover Santiago

1988

M-81314



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema:

Presidente: Dr. Armando Manjarrez Moreno

1er. vocal: Dr. Auster Valderrama Cano

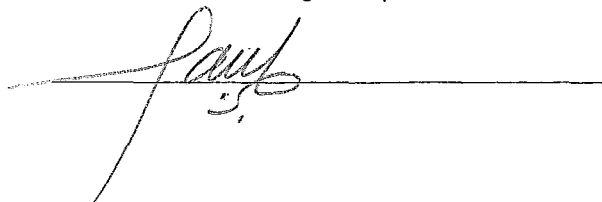
Secretario: Dra. Luz Elena Vera Avila

Suplente : M. en C. Francisco Rojo Callejas

Suplente : M. en C. Santiago Capella Vizcaíno.


Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de cromatografía del departamento de Química analítica de la DEPg. Fac. Química, UNAM.

Asesor del tema : M. en C. Santiago Capella Vizcaíno



A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Santiago', is written over a horizontal line.

Sustentante : Q. Silvia Lucila Gelover Santiago.



A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Silvia', is written over a horizontal line.

Maestro Santiago :

Gracias por todo el apoyo que me brindó.
Un reconocimiento a su eficiencia, a su
sabiduría y a su calidad humana.

Paquito:

Dibujo en el espacio

para tí

una blanca rosa

Carmen y Adolfo:

Mil gracias por su paciencia.

Con mucho cariño, siempre.

Agradezco al jurado sus acertadas
sugerencias

Como siempre, mi admiración y
cariño a : Diana y Andoni G.

Al Dr. R. Méndez S.
por la libertad y la luz
que me ayudó a descubrir.

Con gratitud y cariño
a mis padres,
a mis hermanas
y a mis hermanos.

A Raúl, por todo lo que
hemos compartido.

A mis amigos por su comprensión
ayuda y presencia.

" Estrella azul ... ¿cuándo me invitarás a atravesar contigo el firmamento? "

Resumen.

Se estudió la distribución de más de 170 fases estacionarias líquidas utilizadas en cromatografía de gases dentro del triángulo de Snyder.

Se encontró que casi todas ellas caen en una zona muy reducida del triángulo. Dentro de este cúmulo se identificaron cinco grupos de fases: silicones no polares y medianamente polares, glicoles, ésteres y ftalatos. De acuerdo a este criterio muy pocas fases presentan selectividades extremas. Se discute la necesidad de utilizar los valores de P' para evaluar la selectividad real.

Se proponen dos tratamientos para el cálculo de índices de retención. Este parámetro puede ser descrito, para varias series homólogas, por una función general de la forma:

$$I_M = A + \frac{B}{1 + C e^{-D P'}}$$

Las constantes A, B, C y D fueron evaluadas para cinco series homólogas al ajustar la función a datos experimentales.

También se muestra la utilidad de la función:

$$I_{f2} = I_{f1} C (1 + \sum M_i)$$

donde : I_{f1} = índice de retención en la fase de referencia.

I_{f2} = índice de retención en la fase dos.

M_i = parámetros de selectividad relativa.

para predecir los índices de retención a partir de una fase de referencia.

Se incluye una breve discusión de las interacciones soluto-fase estacionaria de acuerdo con el comportamiento del volumen específico de retención como una función de P' .

Abstract:

The distribution of more than 170 liquid stationary phases of gas chromatography inside the triangle of Snyder was studied.

Almost all of them fall in a small zone in the triangle. In this zone five groups of phases were identified: glycols, esters, phthalates and two groups of silicones. In agreement with this criterion there are very few phases with extreme selectivity. We argue about the need to use the P' values for the evaluation of the real selectivity.

Two ways to estimate retention indexes are proposed. The retention indexes for several homologous series can be described by the following general function

$$I_M = A + \frac{B}{1 + C e^{-DP}}$$

The A, B, C and D values were computed for five homologous series when the function was fitted to experimental values.

The utility of the following function to estimate retention indexes is showed too:

$$I_{f2} = I_{f1} \left(1 + \sum M_i \right)$$

where:

I_{f2} = retention index in the reference phase.

I_{f1} = retention index in the second phase.

M_i = Sum of relative selectivity parameter.

with this expression it is possible to calculate retention indexes from a reference phase.

In this work a brief discussion of the solute-phase interactions is included in accordance with the behavior of the specific retention volume as a function of P' .

Lista de abreviaturas usadas para las fases estacionarias.

Nombres según Supina (44)

ACCIT	Acetyltribu Citrate
AM220	Amine 220
Api H	Apiezon H
Api J	Apiezon J
Api L	Apiezon L
Api M	Apiezon M
Api N	Apiezon N
Api T	Apiezon T
At200	Atpet 200
BCEF	BCEF
Beesw	Beeswax
BetPt	Bis (Ethoethoet) Phth
B2eTe	Bis (2-Ethylhexyl)tetrachlorophthalate
BUOPH	Bu Octyl Phthalate
BUTAS	Butanediol Succinate
BuSte	Butoxyethyl Stearate
C1000	Carbowax 1000
C4000	Carbowax 4000
C 20M	Carbowax 20M
C20MT	Carbowax 20M TPA
C6000	Carbowax 6000
Casto	Castorwax
HDMS	CHDMS
Con20	Convoil 20
CDPO4	Cresyl Diphenyl P04
CMono	CW 4000 Monostearate
CYASU	Cyanoethyl sucrose
DC 11	Dow Corning Silicone
DC200	
DC330	
DC410	
DC510	

Abreviaturas (continúa)

DC550	
DC556	
DC560	
DC702	
DC703	
DC710	
DEGAd	DEG Adipate
DEGSt	DEG Stearate
DEGS	DEG Succinate
D300G	Dexsil 300GC
D400G	Dexsil 400GC
DIBUA	Dibutoxyet Adipate
DIBUP	Dibutoxyet Phthalate
DICHP	Dicyclohexyl Phth.
DIDEP	Didecyl Phthalate
DIESE	Diethex Sebacate
DIETE	Diethex Tetraciphth.
DETOP	Diethoxyet Phth
DETOS	Diethoxyet Sebacate
DIGLY	Digliceral
DSOCP	Diisooctyl Phthalate
DSODA	Diisodecyl Adipate
DSODP	Diisodecyl Phthalate
DSOCA	Diisooctyl adipate
DILAP	Dilauryl Phthalate
DINAE	Dina Enjay
DINOP	Dinonyl Phthalate
DINOS	Dinonyl Sebacate
DIOCP	Dioctyl Phthalate
DIOCS	Dioctyl Sebacate
DORIP	Dioridecyl Phthalate

Abreviaturas (continúa)

E-301	
ECNSS	ECNSS-M
EGA	
EGS	--
EGSP-Z	
EGSSX	EGSS-X
EGSSY	EGSS-Y
ELAST	elastex 50-B
EMUON	Emulphor ON-870
EPON	EPON 1001
Estyn	Estynox
EGSOP	Et. Glycol Isophth.
EGPHT	Et. Glycol Phthalate
EGTET	Et. Glycol Tetracphth.
ETHOF	Ethofat 60/25
ETENS	Ethomeen S/25
Een18	Ethomeen 18/25
FFAP	
F1400	Flexol B-400
F1GPE	Flexol GPE
F18N8	Flexol 8N8
F1uHG	Fluorolube HG 1200
GE SR	GE SR 119
HM18L	Hallcomid M-18 OL
H M18	Hallcomid M-18
HC 10	Halocarbon 10-25
HC K	Halocarbon K-352
HCWAX	Halocarbon Wax
He600	Hercoflex 600
HexaC	Hexakis (Cyanoethoxy Cyclohexane)
Hypro	Hyprose SP-80
Ig880	Igepal CO 880
Ig990	Igepal CO 990
Ig630	Igepal CO 630
Ig710	Igepal CO 710

Abreviaturas (continúa)

Ig730	Igepal CO-730
Ke1FW	Ke1 F Wax
LAC1R	LAC 1R 296
LAC2R	Lac 2R 446
LAC3R	LAC 3R 728
LSX3	LSX 3-0295
Luten	Lutensol
M&BSi	M and B Silicone Oil
MER2	
MER21	
MER35	
Mowax	Montan Wax
NPGSe	NPG Sebacate
NPGA	
NPGS	
NUJOL	
Octol	Octoil S
OCDEA	Octyl Decyl Adipate
ORNIW	Oronite NIW
OS124	
Os138	
OV-1	
Ov101	
OV 11	
OV 17	
OV210	
OV 22	
OV225	
OV 25	
OV 3	
OV 7	
PaG25	Paraplex G25
PaG40	Paraplex G-40

Abreviaturas (continúa)

PDEAS	
PEG4M	PEG 4000
PEG6G	PEG 600
Plura	Pluracol P-2010
P1F68	Pluronic F-68
P1F88	Pluronic F-88
P1L35	Pluronic L-35
P1L81	Pluronic L-81
P1P65	Pluronic P-65
P1P85	Pluronic P-85
bu128	Polubutene 128
Pbu32	Polybutene 32
PethI	Polyethylene Imine
gly15	Polyglycol 15-200
proei	Polypropyleneimine
PterB	Polytergent B-350
PterG	Polytergent G-300
PterJ	Polytergent J-300
PteJ4	Polytergent J-400
PPe20	PPE-20 (poly-M_Phenoxyene)
PPE21	
PPGSe	PPG Sebacate
PPG2M	PPG 2000
QF-1	
Quadr	Quadrol
Renex	Renex 678
Re400	Reoplex 400
ResoR	Resoflex R 296
SAIB	
SE 30	
SE 31	
SE 33	
SE 52	
SE 54	

Abreviaturas (continúa)

SF 96	
Silar	Silar 10C
Sipon	Siponate DS-10
SorHe	Sorbitol Hexaacetate
SP216	
SP392	
SP400	
SP525	
SPmi1	
SP-12	
SP-22	
SP-23	
SP232	
SP240	
Spn60	Span 60
Spn80	Span 80
Sqane	Squalane
Sqene	Squalene
STAP	
SteDS	Stepan Ds 60
SucOc	Sucrose Octaacetate
Surfo	Surfonic N 300
TeNPX	Tergitol NPX
TCEPE	Tetracyanoethoxy PE
1234	1,2,3,4-Tetrakis (2-cyanoethoxy) Butane
Thano	Thanol PPG 1000
THEED	
TMPTp	TMP Tripelargonate
TButo	Tri (Butoxyethyl)PO4
TBuCi	Tributyl Citrate
TcrPh	Tricresil phosphate
TrimA	Trimer Acid
TriX1	Triton X-100
TriX2	Triton X-200
TriX3	Triton X-305

Abreviaturas (continúa)

TriX4	
Tween	
UCL46	
U1715	UCON LB 1715
U550X	UCON LB 550-X
U2000	UCON 50 HB 2000
U1800	Ucon 50 HB 1800X
U280X	UCON 50 HB 280x
U3520	UCON 50 HB 3520
U5100	UCON 50 HB 5100
U-660	UCON 50 HB 660
U-90M	UCON 75 H-90 000
Ve930	Versamid 930
Ve940	Versamid 940
VeF50	Versilúbe F-50
W 982	
XE 60	
X1150	XF-1150
ZnSte	Zinc Stearate
ZonE7	Zonyl E-7
ZoE91	Zonyl E-91
Hextr	Hexatriacontano

ÍNDICE

- I. - INTRODUCCIÓN

- II. - GENERALIDADES
 - II.1) LA CROMATOGRAFÍA DE GASES. FUNDAMENTOS.
 - II.1.1) El proceso cromatográfico.
La cromatografía gas-líquido
 - II.1.2) Instrumentación.
 - II.1.3) Parámetros cromatográficos
 - II.2) LAS FASES LÍQUIDAS EN LA CROMATOGRAFÍA GAS-LIQUIDO
 - II.2.1) Características generales.
 - II.2.2) Características específicas.
Interacciones soluto-disolvente y selectividad.

- III. - ANTECEDENTES
 - III.1) CLASIFICACIÓN DE FASES ESTACIONARIAS EN CG.
 - III.2) CLASIFICACIÓN PARA UNA ELECCIÓN RÁPIDA.
LAS FASES PREFERIDAS
 - III.3) EL TRIÁNGULO DE SNYDER EN LA CL Y SU EXTENSIÓN
A CROMATOGRAFÍA DE GASES.

- IV. - PARTE EXPERIMENTAL
 - IV.1) PROPUESTA DE TRABAJO
 - IV.2) REACTIVOS, MATERIALES Y APARATOS EMPLEADOS.

- V. - RESULTADOS Y DISCUSIÓN
 - V.1) REVISIÓN DEL TRIÁNGULO DE SELECTIVIDADES SEGÚN SNYDER.
 - V.1.1) El triángulo de Snyder y P' .
 - V.2) ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE LA POLARIDAD, P' , Y EL FACTOR DE CAPACIDAD k'
 - V.2.1) Índices de retención de Kovats y P' .
Predicción del índice de retención I.
 - V.2.2) Una propuesta más para calcular el índice de retención.

- V.2.3 \supset El índice de retención de Kovats y k' .
- V.2.4 \supset I_x, k', α . Un modelo de predicción.
- V.3 \supset ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES SOLUTO-FASE ESTACIONARIA.
 - V.3.1 \supset El volumen específico y P' .
 - V.3.2 \supset La influencia del grupo funcional en el comportamiento del volumen específico, V_g , como una función de P' .
- V.4 \supset EL TRIÁNGULO DE SNYDER BAJO UNA NUEVA PERSPECTIVA.
 - V.4.1 \supset El triángulo de Snyder y P' .
Alguna consideraciones a posteriori.
- V.5 \supset ALGUNOS RESULTADOS NUMÉRICOS.
 - V.5.1 \supset Resultados numéricos. Parte 1.
 - V.5.2 \supset Resultados numéricos. Parte 2.

VI. - CONCLUSIONES

VIII. - BIBLIOGRAFÍA

1) INTRODUCCIÓN

La cromatografía de gases es una de las herramientas más poderosas para el analista. La sencillez de su manejo y su gran capacidad de separación la hacen una técnica muy noble y de amplio uso.

Los parámetros más relevantes que definen a un sistema cromatográfico son: la retención, la selectividad y la eficiencia.

El empleo de diversas disciplinas, como la fisicoquímica y el estudio de los fenómenos de transporte ha permitido elaborar un modelo que describe satisfactoriamente la eficiencia.

La retención puede expresarse en términos fisicoquímicos, básicamente como constantes de reparto, sin embargo a la fecha no se cuenta con modelos adecuados para predecirla. Consecuentemente la selectividad, un cociente de términos que expresan retención, no puede predecirse.

Hasta el momento el sistema de clasificación de McReynolds es quizá la mejor aproximación que sobre este último punto se tiene.

Desafortunadamente dicho sistema es apenas una guía, con carácter marcadamente cualitativo, por lo que el cromatografista en muchas ocasiones usa más su intuición que ningún otro procedimiento.

El objetivo de este estudio es analizar estos aspectos por demás críticos.

Identificar, al menos, los parámetros que determinan tanto la retención como la selectividad de tal manera que el usuario tenga en sus manos los criterios básicos para una elección adecuada de fase estacionaria, permitiría eliminar la imagen empirista con que aún se percibe a esta técnica.

El presente trabajo engloba tres aspectos:

A) Una extensión del trabajo de Snyder sobre la selectividad.

Tomando como punto de partida los trabajos de McReynolds y de Snyder, se analiza la posibilidad de usar el triángulo de selectividades como criterio en la elección de fase estacionaria.

B) Predicción del índice de retención.

Se efectúa el estudio del comportamiento del índice de retención de Kovats en función de la polaridad, culminando en el planteamiento de una función entre el índice de retención, menos cien veces el número de carbonos metílicos y metilénicos, (I_x-100M) y la polaridad de Snyder P' .

C) Un análisis de las interacciones soluto-fase estacionaria.

Se presenta un panorama global sobre las interacciones soluto-fase estacionaria y su relación con la retención.

Las conclusiones obtenidas en cada una de estas partes son congruentes entre sí indicando, de manera relevante, que existen muy pocas fases selectivas.

II. GENERALIDADES

II.1) LA CROMATOGRAFÍA DE GASES. FUNDAMENTOS.

II.1.1).-El proceso cromatográfico.

La cromatografía gas-líquido o de gases (CG).

La cromatografía de gases tiene su origen, formalmente aceptado, en los trabajos de Martin y Synge en 1941 (1).

Método de separación por excelencia la cromatografía involucra siempre la presencia de un sistema en movimiento o fase móvil en contacto íntimo con otro fijo conocido como fase estacionaria.

Un método cromatográfico puede clasificarse atendiendo al tipo de fases que lo constituyan.

Así se tiene:

Fase móvil	Fase estacionaria	Siglas
Gas	Líquido	CGL
Gas	Sólido	CGS
Líquido	Líquido	CLL
Líquido	Sólido	CLS
Fluido super-crítico	Líquido	CFSc
Fluido super-crítico	Sólido	CFSc

La cromatografía gas-líquido es el proceso de separación en que los solutos, en estado gaseoso, experimentan un equilibrio de reparto o distribución entre un gas - fase móvil- y un líquido a la temperatura de trabajo; la fase estacionaria.

El gas utilizado como fase móvil deberá ser inerte, poco viscoso, de bajo peso molecular y preferentemente barato. Los mas usados son : nitrógeno en columnas empacadas, e hidrógeno en columnas capilares.

estacionaria
La fase móvil, un líquido a la temperatura de trabajo, se encuentra impregnada en un soporte inerte, e.g. tierra de diatomeas o en las paredes internas de un tubo capilar para cromatografía en columna empacada y capilar respectivamente.

Cuando un soluto tiende a permanecer en la fase estacionaria se dice que es retenido. La retención en cromatografía de gases se da gracias a un mecanismo de reparto entre las fases, sin embargo es común que se presenten mecanismos secundarios como el de adsorción, típico de la cromatografía gas-sólido.

Para minimizar la aparición de mecanismos secundarios, se recomienda que los soportes y materiales empleados en la construcción de la columna sean de naturaleza inerte.

II.1.22 Instrumentación.

El esquema general de un cromatógrafo se ilustra a continuación:

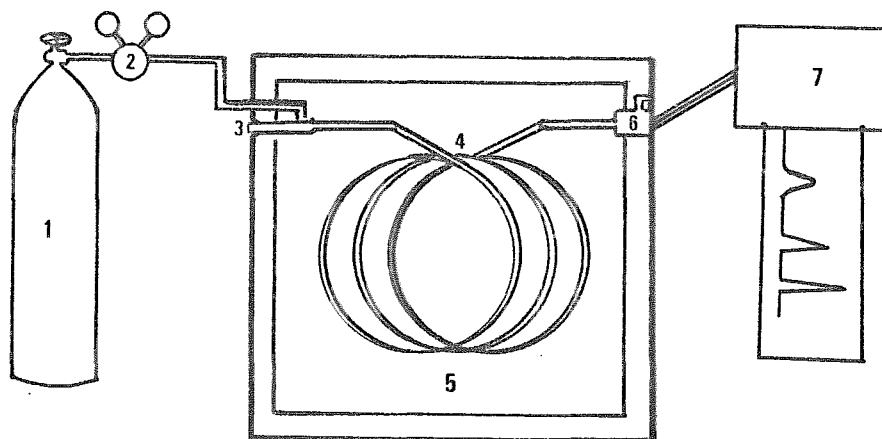


Fig. 1) Esquema general del cromatógrafo de gases: 1) Gas acarreador. 2) Manómetro. 3) Inyector. 4) Columna. 5) Cámara de temperatura controlada. 6) Detector. 7) Registrador.

Como se puede observar las partes fundamentales que lo constituyen son:

a) Inyector. - sistema de introducción de muestra, está constituido generalmente por un septum o tapón de goma y un canal guía para la jeringa. Posee orificios por donde entra la fase móvil que arrastra los solutos hacia la columna (Fig. 2).

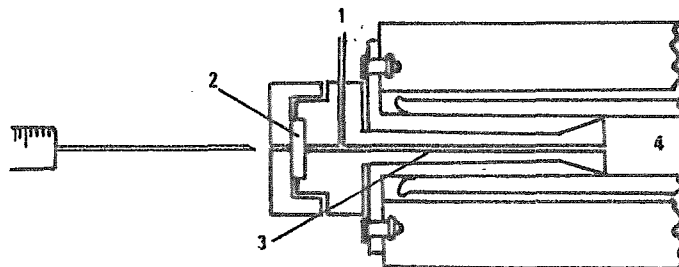


Fig. 2) Esquema inyector. 1. - entrada del gas acarreador. 2. - septum. 3. - guía para la jeringa. 4. - columna.

b) La columna. - Corazón del cromatógrafo, contiene la fase estacionaria, es en ella en donde ocurre el proceso de separación. Las columnas empacadas miden de 1 a 3m y de 0.2 cm a 0.6 cm de diámetro interno. Las más comunes son las de acero inoxidable y las de vidrio silanizado.

c) Horno o sistema de control de temperatura. - la cámara en donde se aloja la columna deberá ser tal que permita modificar y controlar la temperatura. El rango utilizado normalmente cubre desde la temperatura ambiente hasta unos 100°C.

d) Detector. - los detectores actuales responden a cambios en la concentración de soluto que los atraviesa, por lo que también son llamados detectores diferenciales.

Los detectores de uso mas frecuente son:

- .o el detector de ionización de llama, muy útil en la detección de compuestos orgánicos.
- .o el detector de conductividad térmica, que tiene la ventaja de ser un detector universal.

Algunos otros de uso común son: el detector de ionización de llama alcalina usado para la detección de compuestos con N y P; el detector de captura electrónica comunmente usado para efectuar la detección de compuestos con alta afinidad electrónica tales como los derivados halogenados; el detector de balanza de densidad de gases y en los últimos años el espectrómetro de masas.

Vale la pena comentar que los sistemas acoplados "cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas" se han convertido en el instrumento mas poderoso en la separación y elucidación estructural de los componentes de mezclas.

Existen otros detectores selectivos como el fotométrico de llama, específico para azufre, y también detectores electroquímicos.

Adicionalmente se requieren:

Un sistema de suministro de fase móvil, el cual no es más que un cilindro de helio, argón, hidrógeno o nitrógeno; según la calidad del trabajo a realizar, y un buen manómetro que permita abastecer satisfactoriamente de fase móvil al sistema.

Un registrador. El sistema de registro más común y práctico es un integrador electrónico. Actualmente estos instrumentos proporcionan el cromatograma y un listado con toda la información de interés cromatográfico de las muestras inyectadas (ver II.1.3)

II.1.3D Parámetros cromatográficos

El cromatograma es la representación gráfica de la separación de una muestra, que se obtiene a través del cromatógrafo (Fig.3D). Consiste en una serie de picos en la que cada uno de ellos corresponde, en principio, a un solo soluto. A partir de él se puede obtener información tanto cualitativa como cuantitativa. Idealmente se obtienen picos simétricos de forma gaussiana.

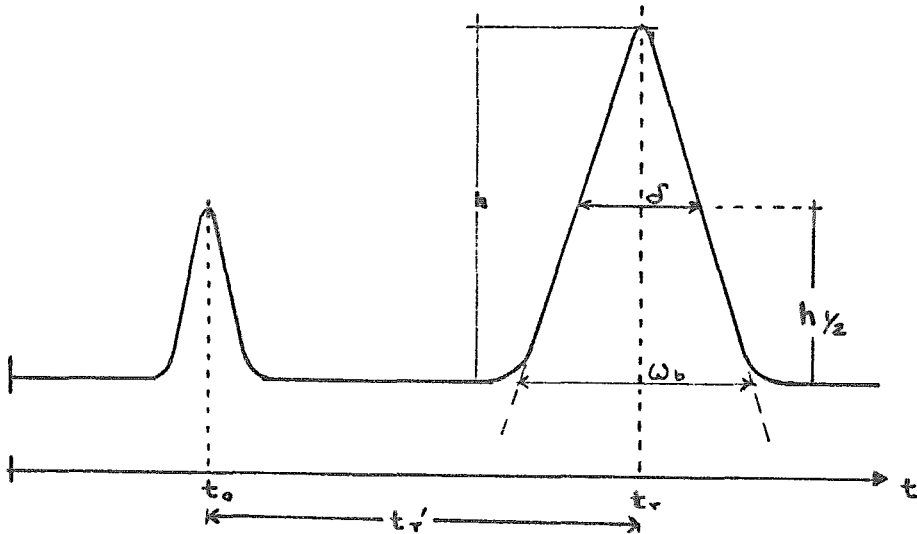


Fig.3D) Cromatograma

Los parámetros fundamentales asociados con todo cromatograma son:

a) Volumen de retención, V_r : es el volumen de fase móvil, que es necesario que fluya para que abandone a la columna el centro de la banda del soluto asociado a ese pico.

Al considerar que el flujo a través de la columna es constante, se define el:

a') Tiempo de retención, t_r . Es el tiempo que transcurre desde el momento de la inyección hasta que se eluye el máximo del pico.

b) Volumen muerto, V_0 , es el volumen total de fase móvil en el sistema, también llamado volumen intersticial. Se determina midiendo el volumen de fase móvil necesario para que eluya de la columna un soluto no retenido.

b') Tiempo muerto, t_0 , corresponde al tiempo de elución de un soluto no retenido.

c) Volumen de retención ajustado, V_r' , corresponde a la diferencia entre el volumen de retención y el volumen muerto.

c') Tiempo de retención ajustado, t_r' , análogamente a V_r' se refiere a la diferencia entre t_r y t_0 .

$$t_r' = t_r - t_0$$

Por algún tiempo V_r' y t_r' fueron los parámetros preferidos para informar retención.

d) Volumen neto, V_n , es el volumen de retención ajustado corregido por el efecto de compresibilidad de la fase móvil. Este parámetro está relacionado directamente con el volumen de fase estacionaria, V_L , a través del coeficiente de partición K :

$$V_n = K V_L$$

y se evalúa como: $V_n = V_r'(j)$, donde j es el llamado factor de corrección por compresibilidad del gas:

$$j = 3/2 \left\{ \left(P_i/P_o \right)^2 - 1 \right\} / \left\{ \left(P_i/P_o \right)^3 - 1 \right\}$$

donde: P_i = presión dentro de la columna

P_o = presión a la salida de la columna

e) Volumen específico de retención, V_g , es el volumen neto por gramo de fase estacionaria, de densidad ρ_L y volumen V_L en la columna, con la temperatura de la columna corregida a 0°C.

$$V_g = \frac{V_n(273)}{V_L \rho_L T} = j \frac{V_n(273)}{W T}$$

W - peso, en gramos, de fase líquida en la columna

Este parámetro, aunque permite hacer comparaciones de columna a columna es muy poco usado (2).

f) Índice de retención de Kovats, es utilizado para informar

datos de retención, se prefiere al uso de tr o tr' .

Esta definido por:

$$I = 100 \frac{\log Vn_x - \log Vn_N}{\log Vn_{N+1} - \log Vn_N} + 100 N$$

siendo:

Vn_x - el volumen neto para el soluto x.

Vn_N - el volumen neto para el hidrocarburo lineal que abandona la columna justo antes que x.

Vn_{N+1} - el volumen neto para el hidrocarburo lineal que sale inmediatamente después de x.

Se define la constante de distribución de un soluto x como:

$$K = \frac{\text{concentración de soluto en fase estacionaria}}{\text{concentración de soluto en fase móvil}}$$

o bien:

$$Kx = \frac{\text{fracción mol en fase estacionaria}}{\text{fracción mol en fase móvil}}$$

En muchos casos es mas importante conocer la relación de cantidades que la relación de concentraciones, ya que esta depende finalmente de la proporción que guarde el volumen de fase estacionaria respecto al de fase móvil.

Se define el factor de capacidad k' como:

$$k' = \frac{\text{cantidad total de soluto en fase estacionaria}}{\text{cantidad total de soluto en fase móvil}}$$

$$\text{Por lo que } k' = K \beta, \text{ donde } \beta = \frac{\text{volumen de fase estacionaria}}{\text{volumen de fase móvil}}$$

β se denomina razón de fases.

El factor de capacidad k' , es usado ampliamente en cromatografía ya que es una medida de la retención. k' esta dado por la relación:

$$k' = \frac{t_r - t_o}{t_o} = \frac{V_r - V_o}{V_o}$$

por lo que es un parámetro sencillo de evaluar.

k' es independiente del flujo de fase móvil a través del sistema, pero depende de la razón de fases y de la temperatura.

Dos solutos se separan dentro de una columna si sus constantes de reparto son diferentes. Se define el factor de selectividad de una columna hacia dos solutos como:

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2}$$

es claro que también se puede escribir:

$$\alpha = \frac{k'_1}{k'_2}$$

El cociente se ha de escribir de tal manera que siempre sea mayor o igual que uno.

Las columnas se pueden calificar como eficientes o no, ya sea que provoquen un menor o mayor ensanchamiento de las bandas.

Para medir la eficiencia de una columna se usa el criterio de la altura del plato teórico. Esta debe entenderse como la longitud de columna correspondiente a una unidad de equilibrio.

La columna será tanto mas eficiente cuanto menor sea la altura equivalente del plato teórico (AEPT).

l. - longitud de la columna

$$AEPT = l/N$$

N. - número de platos teóricos

por su parte:

$$N = 16 \left[\frac{t_r}{W_b} \right]^2$$

W_b . - ancho a la base del pico en unidades de tiempo

o bien:

$$N = 5.54 \left[\frac{t_r}{\delta} \right]^2$$

δ . - ancho a la mitad de la altura, en las mismas unidades de t_r .

La ecuación de van Deemter describe todos los parámetros que provocan ensanchamiento en las bandas, es decir la baja eficiencia, y proporciona criterios para optimizarla (3).

El último parámetro cromatográfico que se discutirá aquí es la resolución.

Por resolución (R_s) se entiende la capacidad de una columna para separar dos solutos (picos). Es natural esperar que esta capacidad dependa de :

- a) la retención (k')
- b) la selectividad de la columna,
- c) la eficiencia (N o bien AEPT)

Todo esto se formaliza en la siguiente ecuación:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{k'}{1 + k'} \quad (A)$$

Resulta claro entonces que se requiere de un sistema cromatográfico: retención, selectividad y eficiencia.

La retención en cromatografía de gases se modifica por cambios: de temperatura o bien en la naturaleza de la fase estacionaria.

Se puede aumentar el número de platos teóricos de una columna si: se aumenta la longitud de la columna, si se usan empaques con diámetro de partícula pequeño y homogéneo, si se tiene calidad en el empaçado, y si se trabaja al flujo óptimo o ligeramente por encima de él.

La selectividad, por estar determinada principalmente por las interacciones específicas soluto-fase estacionaria, se modificará si se cambia la fase estacionaria.

II.2) LAS FASES LÍQUIDAS EN LA CROMATOGRAFÍA GL.

II.2.1) Características generales.

Una sustancia puede usarse como fase estacionaria en CGL si:

- a) Es un líquido a la temperatura de trabajo.
- b) Es térmicamente estable.
- c) No reacciona químicamente con los solutos, con el soporte ni con el material que constituye la columna.
- d) Tiene baja presión de vapor a la temperatura de trabajo; esto es, poco sangrado.

Desde luego que siempre que se hace trabajo cromatográfico es deseable tener una fase selectiva. Pero esto no podrá definirse si no se tiene una idea razonablemente clara del tipo de solutos que van a trabajarse.

II.2.2) Características específicas

Interacciones soluto-disolvente y selectividad

Las fases comerciales en su mayoría son polímeros de alto peso molecular que cubren los requisitos ya mencionados. Los grupos funcionales que contienen son los que marcan su selectividad.

La selectividad depende de interacciones específicas, éstas se han clasificado dentro de las interacciones polares e incluyen:

interacciones entre donadores y aceptores de protones y entre donadores y aceptores de pares electrónicos.

A pesar de que existen ecuaciones para describir matemáticamente las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido (ecuación de Keesom y de Debye, respectivamente (3)) estas expresiones están limitadas a dipolos individuales dentro de una molécula y no son aplicables al hablar de momentos dipolares globales o moleculares. Adicionalmente, los dipolos pueden estar ocultos por efectos estéricos. Así, el momento dipolar de un grupo funcional dentro de un soluto no refleja, en muchas ocasiones, la magnitud real de las interacciones que es capaz de manifestar en solución.

Las interacciones ácido-base determinan de manera muy significativa la selectividad pero hasta el momento no se tiene una forma satisfactoria de cuantificarlas.

Para una molécula sumergida en una fase cualquiera la energía total de interacción es la suma de las contribuciones debidas a todas las interacciones presentes: dispersión, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y, desde luego, las donador-receptor o ácido-base.

Se puede escribir entonces:

$$E_t = E_{\text{disp.}} + E_{\text{dip-dip}} + E_{\text{dip-dip. induc.}} + E_{\text{interac. esp.}}$$

donde :

- $E_{\text{disp.}}$.- Energía por fuerzas de dispersión.
- $E_{\text{dip. -dip}}$.- Energía por interacción dipolo-dipolo
- $E_{\text{dip-dip. induc.}}$.- Energía proveniente de la interacción entre dipolos permanentes y dipolos inducidos.
- $E_{\text{interac. esp.}}$.- Energía por interacciones específicas; donde se incluyen las ácido-base.

Esta ecuación es mas valiosa en el sentido cualitativo que en el cuantitativo y permite visualizar los parámetros que determinan la interacción molecular:

- .> El tamaño molecular que determina la magnitud de las fuerzas de dispersión.
- .> el momento dipolar, el cual define las fuerzas de orientación
- .> la polarizabilidad y el momento dipolar de los cuales depende la magnitud de las fuerzas de inducción y
- .> Las características específicas como acidez y basicidad que determinan las propiedades donador-aceptor.

III) ANTECEDENTES

III.1) CLASIFICACIÓN DE FASES ESTACIONARIAS
EN CROMATOGRAFÍA DE GASES.

Uno de los principales problemas en cromatografía de gases lo constituye la elección de la fase estacionaria. Ésta es la que determina en gran medida la resolución que puede obtenerse en un sistema cromatográfico.

La selectividad de las fases, parámetro del que depende la resolución (ecuación A), es a fin de cuentas un reflejo de las interacciones específicas que con éstas puedan experimentar los diferentes solutos.

Comercialmente se manejan cerca de 300 fases y se han descrito más de 700 (4) y el cromatografista se encuentra frente al problema de elegir de entre ellas la que le permita resolver mejor su problema.

Es claro que sería deseable contar con un sistema de comparación, y por lo tanto de clasificación, que permita de manera rápida y eficaz determinar que fase o fases resulta más adecuado utilizar para la resolución de un problema dado.

Generalmente se acepta que la historia de la clasificación de las fases estacionarias usadas en CG comienza con Rohrschneider al definir el término "polaridad" (5).

Rohrschneider clasifica las fases respecto a su comportamiento frente a los solutos butano y butadieno. Propone una escala de cero a cien, en donde estos números no constituyen barreras si no que son tomados como simples referencias; escualano, $P'=0$; dipropio-nitrilo, $P'=100$. Poco después afina su clasificación

usando cinco solutos prueba: benceno, etanol, metil-etil cetona, nitrometano y piridina.

Resultaría insuficiente el espacio si se quisiera enumerar aquí cronológicamente y en detalle todas las ideas que han aparecido desde entonces con el fin de generar una clasificación clara, bien fundamentada y útil de las fases.

Si bien en muchas ocasiones los trabajos se encuentran enfocados a casos particulares, es posible encontrar tratamientos mas o menos generales que, sin embargo, no han encontrado eco, por lo que han pasado sin mas a engrosar la literatura ya existente.

Esto es claro al revisar los textos dedicados a CG, en ellos difícilmente se encuentra algún procedimiento guía en la elección de la fase estacionaria y en la mayoría de los casos se limitan a sugerir el uso de las constantes de McReynolds explicando brevemente su manejo.

Antes de analizar el alcance y limitaciones de las constantes de McReynolds se presentará una semblanza del panorama que se encontró a la luz de una revisión bibliográfica sobre el tema.

Para facilitar el manejo de la información, ésta se reunió en cuatro rubros: selección, selectividad, clasificación y polaridad de las fases estacionarias. Adicionalmente se encontró de sumo valor la información localizada bajo: estructura molecular y retención e índices de retención de Kovats y retención

La selectividad de las fases de CG se ha evaluado entre otras formas:

- .) usando herramientas puramente matemáticas como la técnica del vecino mas próximo (6).
- .) Usando relaciones con parámetros termodinámicos, como lo es la energía libre (7), o:

.) Con los índices de retención como señala Golovnya en 1971 (8).

La selectividad de las fases se ha juzgado por criterios tales como:

- a) Polaridad de Rohrschneider (9).
- b) Acidez, basicidad, polaridad e índices de dispersión (10).
- c) Análisis de factores (11).
- d) Taxonomía numérica (12,13), e incluso:
- e) Modificación de parámetros espectroscópicos de la fase por la adición de los solutos (14).

En la clasificación de las fases pueden encontrarse trabajos que han usado muy diversos parámetros, tomense como ejemplos:

- 1) Uso de la polaridad de Rohrschneider (15,16).
- 2) Estimación termodinámica mediante el uso de la energía libre molar diferencial de solución (17) o bien usando índices de retención (18).
- 3) Evaluación a través de parámetros que miden: polaridad, capacidad donadora y aceptora de electrones (19).
- 4) Clasificaciones basadas en índices de retención eliminando la fase de referencia (20).

Se ha dicho que la clasificación de fases tiene como objetivo permitir la elección de la fase estacionaria. Hay muchos trabajos en la literatura en donde a pesar de que no se habla explícitamente de esto, el problema si se aborda. Están dedicados al estudio de la retención, incluyendo desde luego formas de predicción.

A).- La retención y la estructura molecular.

Bajo este título es posible encontrar un gran número de trabajos. La retención es, indiscutiblemente, una consecuencia de las

interacciones soluto-fase y por lo tanto de la estructura molecular de ambas entidades, por lo que no resulta sorprendente su presencia ya sea de manera explícita o bien de manera implícita en los títulos de los trabajos que enseguida se enlistan.

- a) La estructura molecular y el índice de Kovats, I (21,22).
- b) El índice de retención de Kovats y el punto de ebullición (23).
- c) Factores aditivos para la predicción de I (24).
- d) Estructura de la fase y volumen de retención (25).
- e) Parámetros de retención y conectividad molecular (26).
- f) Índice de retención, volumen de retención y conectividad (27).
- g) Índice de retención y estructura molecular: conectividad y momento dipolar (28).

Aunque en el inciso anterior se menciona el índice de retención, se presenta ahora un apartado que incluye específicamente estudios sobre el índice de retención.

B) El índice de Kovats y la retención.

- a) Cálculo de I usando factores semiempíricos aditivos (29)
- b) Predicción de I, mediante la polaridad de la fase (30)
- c) Cálculo del índice de retención de hidrocarburos aromáticos en diferentes fases (31).
- d) Cálculo de índice de retención para alquilbencenos usando parámetros estructurales y propiedades fisicoquímicas (32).
- e) Relación entre I, número de carbonos y temperatura (33).
- f) Predicción de I utilizando energías lineales y parámetros topológicos (34).

Como se ve, todo lo anterior puede englobarse dentro de dos tratamientos fundamentales.

I) El tratamiento termodinámico.

II) El tratamiento semiempírico.

Para dar una idea mas clara de lo que es posible encontrar en cuanto a la predicción de la retención en la literatura, se

presentan a continuación las ideas fundamentales de un par de trabajos.

Gassiot y Firpo (28) encontraron una relación entre el índice de retención y la estructura molecular del soluto, estando determinada ésta por la conectividad molecular y el momento dipolar.

La ecuación que establecieron es:

$$RI = \theta_1 + a_{f_j} \mu_i^2$$

en donde θ_1 es la contribución estérica de la molécula.

a_{f_j} característica de la fase, refleja la capacidad de la misma para interactuar con el dipolo estándar.

μ momento dipolar cromatográfico del soluto.

Su modelo de predicción tiene la siguiente secuencia:

A partir de : RI experimental, μ reportado

y : θ_1 calculado a partir de la conectividad molecular.

se obtiene: a_{f_j} de la fase j.

Con a_{f_j} , RI (experimental) y θ , es posible obtener, en las mismas condiciones cromatográficas el momento dipolar cromatográfico de otras sustancias que pertenezcan a la misma serie química.

Este último valor puede usarse a su vez para calcular RIx en cualquier otra fase cuyo a_{f_j} sea conocido.

Cierto es que las predicciones son buenas pero se hace necesario:

- .) Conocer estrictamente a los solutos que se trabajan, para el cálculo de la conectividad.
- .) Conocer el momento dipolar de la molécula.
- .) Determinar experimentalmente en una primera fase el índice de retención RIx
- .) Determinar a_{f_j} para tantas fases como se desee trabajar.

Reinbold y Risby (35,36) establecieron un sistema absoluto de caracterización de fases al determinar valores de entalpía diferencial de evaporación $\Delta H_{\text{e}}^{\text{S}}$ para diferentes grupos funcionales.

Ellos caracterizan a las fases por el $\Delta H_{\text{e}}^{\text{S}}$ total molecular para los solutos estándar usados por Rohrschneider y fueron capaces, adicionalmente, de predecir volúmenes específicos de retención a diferentes temperaturas al suponer como válida la teoría de solución regular.

A pesar del gran avance que este trabajo pudiera representar, no ha encontrado suficiente aceptación.

III.2 CLASIFICACIÓN PARA UNA ELECCIÓN RÁPIDA.

LAS FASES PREFERIDAS

Algunos autores (37) han sugerido el uso de un grupo reducido de fases a las que se ha dado el nombre de fases preferidas, ellas son:

Dimetil-silicón (OV-101, SE-30, SP-2100)

Fenil,metil-silicón (OV-17, SP-2350)

Poliétilen glicol, P. M. > 4 000 (CW-20MD)

Dietilen glicol succinato

3-cianopropil silicón (Silar-10C)

Trifluoropropil silicón (OV-210)

Este es uno de los varios grupos de fases que han sido sugeridos como paquetes básicos de trabajo en cromatografía de gases.

El objetivo de tales paquetes es reducir el número de fases entre las que se debe elegir sin, por ello, lesionar la capacidad retentiva o la selectividad.

En este grupo se tienen seis fases, otros autores (45) sugieren entre diez y doce fases.

III.3) EL TRIÁNGULO DE SNYDER EN LA CL Y SU EXTENSIÓN A CG

La clasificación de McReynolds, sucesora de la Rohrschneider, parece ser la mas difundida y utilizada en el proceso de elección de fase. Es quizá esto lo que ha motivado a varios autores a tratar de presentar esta información de manera mas clara y accesible, ejemplo de ello es el triángulo de Snyder. (Fig. 4)

En 1974 Snyder propone el uso de cuatro parámetros para clasificar las fases de cromatografía líquida (38). Tres de selectividad y uno de polaridad:

Xe.- representa la capacidad de la fase para actuar frente a un soluto como aceptor de protones.

Xd.- es un parámetro que mide la capacidad de una fase para donar protones.

Xn.- mide la capacidad de interacción a través de momento dipolo entre la fase y los solutos.

Un breve análisis de la definición de estos parámetros permitirá visualizar como es que reflejan dichas interacciones:

$$X_i = \frac{\log K''}{S}$$

$S = \log K''$ butanol + $\log K''$ dioxano + $\log K''$ nitropropano
aquí: $\log K''$ es la constante de solubilidad, determinada experimentalmente por Rohrschneider, para el soluto i corregida por los efectos del peso molecular tanto del soluto como del disolvente. De esta manera se eliminan los efectos dispersivos. En 1978 Snyder introduce una nueva corrección para eliminar los efectos inductivos (39).

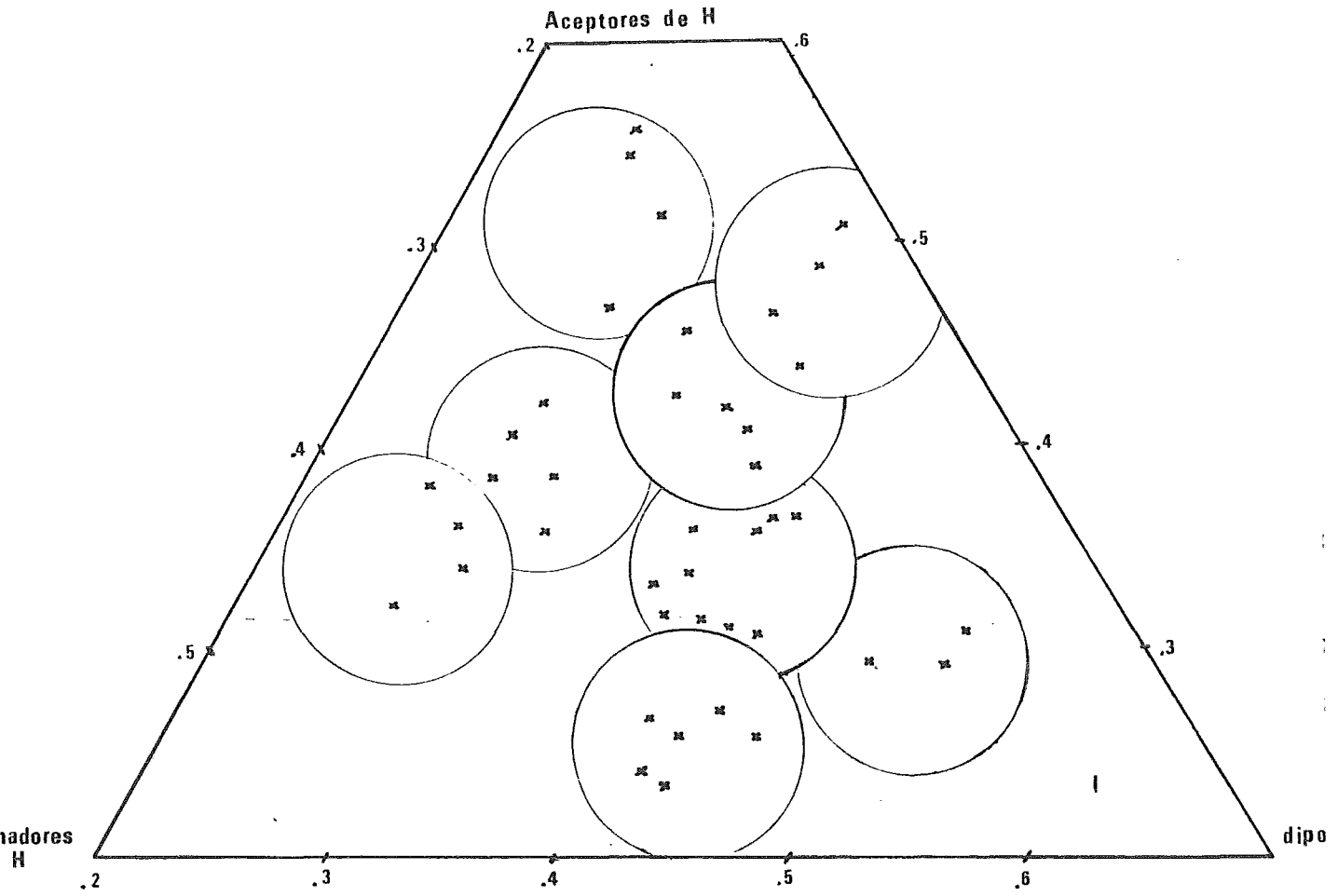


Fig. 4 . - Triángulo de Snyder para las fases utilizadas en cromatografía de líquidos. (38)

En el modelo propuesto para CL (41):

1. - Se fija la fuerza de la fase móvil. Por fuerza debe entenderse la capacidad de la fase móvil para eluir a un soluto.

Esta fuerza es equivalente a la polaridad, P' , cuando se trabaja en fase normal. P' puede ser ajustada fácilmente usando la relación :

$$\frac{k'_2}{k'_1} = 10^{(P'_1 - P'_2)/2}$$

En cromatografía líquida la polaridad de la fase móvil se ajusta variando su composición. En una mezcla:

$$P'_{\text{Mezcla}} = \theta_A P'_A + \theta_B P'_B$$

θ_i = fracción volúmica de disolvente i
 P'_i = polaridad del disolvente i

2. - Se puede afinar la capacidad de resolución del sistema al cambiar uno de los componentes de la mezcla por otro que permita mantener P' (valores adecuados de k'), pero que manifieste diferente selectividad.

La selectividad de las fases se estima por su posición en el triángulo de Snyder. En el una fase esta representada por un punto de coordenadas (X_n, X_e, X_d) .

Las fases usadas en CL forman agrupamientos en los que quedan incluidas fases con características químicas muy semejantes. Los grupos de selectividad encontrados para las fases de CL, se encuentran descritos detalladamente en el artículo de Snyder de 1974 y corresponden aproximadamente a las siguientes familias químicas: éteres, alcoholes, amidas, glicoles, y cetonas, adicionalmente se encuentran los nitrocompuestos y disolventes altamente polares como los fluoroalcoholes y el agua. La figura 4 corresponde al triángulo de Snyder para las fases de cromatografía de líquidos.

Si se quiere cambiar la selectividad se deberá usar una fase de un grupo de selectividad lo mas alejado posible de aquel al que pertenecía la fase primeramente probada.

En el caso de CG, el esquema anterior no es del todo aplicable debido básicamente a que:

1.-La fase móvil es un gas y la selectividad del sistema está determinada por la fase estacionaria, por lo que ajustar tanto la polaridad como la selectividad no es tarea directa ni sencilla.

2.-Si bien es cierto que se utilizan mezclas de fases estacionarias estas responden a otro modelo según se ha encontrado y descrito en trabajos más recientes (40).

Sin embargo en 1978 el mismo Snyder propuso extender su sistema de clasificación a las fases de cromatografía de gases (39).

En este caso :

$P' = 1.2 + (S \times b) / 100$; 1.2 es la polaridad del escualano, fase de referencia.

S = suma de constantes de McReynolds para butanol, dioxano y nitropropano.

b = constante característica de la fase que representa la contribución a la retención por grupo metileno del soluto.

$$X_i = \frac{\text{Cte. McReynolds } i}{S}$$

La principal ventaja que tiene la clasificación de Snyder es que: Por su presentación gráfica, el usuario puede discriminar fácilmente cuando dos fases son en principio diferentes en selectividad y cuando no lo son.

Este modelo, manejado con precaución puede ser útil. Hay que tomar en cuenta que describe selectividad mas no proporciona información sobre la retención.

IV) PARTE EXPERIMENTAL

IV.1) PROPUESTA DE TRABAJO

El trabajo realizado en esta tesis involucró el análisis de datos obtenidos tanto experimentalmente como de la literatura.

El trabajo en general se puede agrupar en tres grandes rubros:

a) Revisión del triángulo de selectividades según Snyder.

1.- Dada la carencia de datos en la literatura sobre polaridad y factores de selectividad de las fases utilizadas en cromatografía de gases, se procedió al cálculo de los mismos usando para ello un programa en lenguaje BASIC y una microcomputadora Spectra Physics modelo 4100.

Los cálculos se efectuaron tomando como punto de partida los datos de constantes de Mc Reynolds recopilados por Supina (44) y Yancey (45) y las expresiones propuestas por Snyder (39):

$$S=Y+L+U$$

Y. - Constante de Mc Reynolds para n-butanol

L. - Constante de Mc Reynolds para nitropropano

U. - Constante de Mc Reynolds para 1,4- dioxano

$$P' = \frac{S \times b}{100} + 1.2$$

$$X_e = Y / S$$

$$X_n = L / S$$

$$X_d = U / S$$

2. - Obtención del diagrama triangular. Se obtuvo un diagrama triangular, en él se ubicaron las 228 fases cuya información estaba disponible, asimismo se obtuvo un listado de polaridades. Para esto se usó una microcomputadora Spectra Physics 4100 y programas en lenguaje BASIC.

3. - Análisis de los resultados obtenidos. La información y conclusiones extraídas del estudio del triángulo y el listado están contenidas en el inciso V.1 del capítulo resultados y discusión de esta tesis.

4. - Contraste entre el modelo y algunos resultados experimentales. Una vez que se obtuvieron las conclusiones generales de este trabajo, se procedió a realizar una serie de pequeños ensayos con la idea de comparar los resultados previstos con los encontrados.

Para ejemplificar el uso del triángulo de Snyder, se eligieron los siguientes solutos y columnas:

solutos: 2-butanona, 2-etoxietanol, alcohol caprílico y acetato de n-butilo.

columnas empacadas: OV-17 y OV-210 al 10% y CW-20M y TCEP al 11.5%

Los resultados esperados se comparan con los obtenidos experimentalmente en el inciso V.4.2 del capítulo resultados y discusión.

b) Análisis de la relación entre P' y k' .

Se procedió al estudio de la relación entre el índice de retención de Kovats y P' .

Se propuso una función entre el índice de retención modificado, I_M , y P' misma que permitió la predicción de índices de retención.

Se definió el índice de retención modificado como: $I_M = I_x - 100 M$ donde M es el número de metilos y metilenos en la molécula.

La función propuesta es:

$$Y = I_x - 100M = A + \frac{B}{1 + C e^{-DP'}}$$

I_x es el índice de retención de un soluto x y P' es la polaridad de una fase cualquiera.

A, B, C y D son constantes características de cada serie homóloga, y fueron evaluadas después de un proceso iterativo de optimización del coeficiente de correlación.

La función se puede reescribir como:

$$\log \left[\frac{B}{Y-A} - 1 \right] = \log C - DP'$$

En primera aproximación, en el punto de inflexión:

$$A = Y_{\text{inflexión}} - B/2$$

por lo que se tiene:

$$\log \frac{B - 2C(Y - Y_i)}{B + 2C(Y - Y_i)} = \log C - DP'$$

Se calculó el coeficiente de correlación para esta función linealizada, teniendo como datos iniciales los valores del punto de inflexión (Y_i) y de la amplitud B estimados gráficamente y se iteró sobre B para evaluar el I_i que optimizará al coeficiente de correlación y viceversa.

Una vez obtenida la máxima correlación se calcularon C y D según las siguientes expresiones (49).

$$D = \frac{S_{xy}}{S_x^2}; C = Y - D\bar{x}$$

en donde:

$$S_{xy} = \sum x_j y_j - n \bar{x} \bar{y}$$

$$S_x^2 = \sum x_j^2 - n \bar{x}^2$$

$$\bar{y} = \sum Y/N \quad , \quad \bar{x} = \sum x/N$$

N. - es el número de datos

Tanto el proceso iterativo como los cálculos subsecuentes se efectuaron en una microcomputadora EP-4100 utilizando programas en lenguaje BASIC.

Se obtuvieron las ecuaciones de cinco series homólogas utilizando los datos de un miembro de cada una de ellas en aproximadamente 30 fases.

2.- Se propuso una alternativa para calcular el índice de retención, I, sabiendo que tipo de soluto se tiene; es decir que tipo de interacción es la preferida del soluto: dipolar, como donador de protón o como aceptor de protón.

3.- Se desarrolló una expresión del factor de capacidad en una segunda fase tomando como punto de partida el parámetro análogo en la fase uno y los índices de retención en ambas fases, lo que permitió proponer un modelo de predicción tanto de retención como de selectividad (V.2.4).

4.- Verificación experimental del modelo de retención. En este punto se procedió a determinar experimentalmente los factores de capacidad de n-butanol y 1,4-dioxano en :

CW-20M y TCEP, una vez conocido su comportamiento en OV-210.

Los resultados y comentarios al respecto, se encuentran en el inciso V.4.3.

Los índices de retención necesarios en esta parte fueron calculados con el auxilio de la ecuación:

$$\log tr' = A + B (I)$$

misma que fue determinada por un proceso iterativo para obtener

la mejor regresión lineal. En dicho proceso, basado en el artículo de Guardino y colaboradores (48) se obtiene el tiempo muerto de la columna y las constantes A y B, cuando se alimentan como datos, para una serie de hidrocarburos lineales, el número de carbonos y su respectivo tiempo de retención.

Los hidrocarburos utilizados fueron los n-hidrocarburos de 6,7,8 y 10 átomos de carbono para columnas no polares y los de 12, 13, 14 y 16 para columnas polares.

c) Estudio de las interacciones soluto-fase estacionaria.

Por último, respecto a la parte del estudio de las interacciones soluto-fase estacionaria, cabe comentar que se utilizaron solamente datos ya publicados.

El estudio del comportamiento de $\log V_g$ contra P' y gráficas relacionadas resultó muy ilustrativo ya que permitió visualizar de manera muy clara los diferentes factores que determinan la retención en CG. La discusión de esto se encuentra en V. 3.

IV.2) REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPO

Todas las columnas usadas en este trabajo fueron de 1.5m, de acero inoxidable de 0.3 cm de diámetro interno.

Todas las fases se prepararon sobre chromosorb WHP 80/100, y se acondicionaron previamente a su uso.

Se usó un cromatógrafo Varian modelo 1400, con detector de ionización de llama. El gas de arrastre fue nitrógeno y se trabajó en el intervalo de flujo práctico para columnas empacadas: 25-30 ml/min, a temperatura constante de 120 ° C.

Los flujos de aire e hidrógeno estuvieron cercanos a : 400 ml/min y 28 ml/min respectivamente.

Las fases y columnas se prepararon siguiendo los procedimientos usuales (44).

Los solutos usados fueron:

n-butanol. - CRAJ de Química JVC

1,4-dioxano. - Merck

alcohol caprílico. - CRAJ Sigma

2-butanona. - CRAJ de Química JVC

2-etoxietanol. - CRAJ de Química JVC

acetato de n-butilo CRAJ Productos químicos Monterrey

Mezcla estándar de hidrocarburos lineales:

Heptano y hexano . - Merck

La cantidad inyectada en todos los casos fue de 0.02 μ l

Las fases que se usaron fueron:

OV-17, Pierce Chemical Company

OV-210, Alltech Associates Inc. App. Sc. Labs.

CW-20M, Analabs

DEGS, Analabs

TCEP, Applied Science Labs.

y el soporte en todos los casos fue: Chromosorb WHP 80/100,

J. Manville de Alltech Associates. App. Sci. Labs.

V) RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1) REVISIÓN DEL TRIÁNGULO DE SELECTIVIDADES DE SNYDER.

V.1.1) El triángulo de Snyder y P' .

El triángulo de Snyder (38) surge y es elaborado explícitamente con el fin de brindar al personal involucrado con el manejo de la técnica cromatográfica de líquidos un instrumento auxiliar sencillo y efectivo en el diseño de separaciones. En este contexto el triángulo constituye la mitad de dicho instrumento y la otra mitad el listado de P' .

Como se ha visto (III.2), una vez fijado el valor de P' , el triángulo da opción de afinar una separación al permitir escoger aquella fase que por su selectividad sea mas recomendable utilizar (41).

Es en 1978 cuando Snyder (39) propone extender el uso de su clasificación a las fases utilizadas en cromatografía de gases y reporta P' y X_i de algunas de ellas.

Un artículo publicado en 1983 (42) señala la dependencia que existe entre la localización de una fase dentro del triángulo y los solutos prueba y como esta se puede minimizar renovando así su validez.

Klee y Shah (42,43) hacen mención de la ausencia de fases en las esquinas del triángulo X_e y X_d .

Esto último puede explicarse dada la no existencia de un soluto puramente aceptor de protón ni puramente donador del mismo, ya que cualquiera de ellos poseerá concomitantemente un momento dipolar importante. La normalización involucrada en el diseño del triángulo hace que estas esquinas aparezcan poco pobladas.

No habiendo encontrado suficientes datos de P' y X_i en la literatura, se calcularon las P' y X_i para 228 fases, de acuerdo con los datos reportados por McReynolds y recopilados por Supina (44) y Yancey (45), y se elaboró un triángulo según Snyder, fig. 5.

Se podía pensar que las fases localizadas cerca de las esquinas del triángulo, serían fases sumamente selectivas, de tal suerte que se podría decidir fácilmente de entre dos fases de polaridad similar a aquella que presentara la selectividad mas conveniente para resolver un problema cromatográfico determinado. Eso resultó solo parcialmente cierto como se verá mas adelante.

Los resultados que se obtuvieron del análisis del triángulo son los siguientes:

A> La mayoría de las fases estudiadas se encuentran ubicadas en una porción reducida del triángulo, acotada por las líneas correspondientes a $X_n=0.3$, $X_e=0.2$, $X_d=0.2$

Esto coincide con las observaciones de Klee y Shah a cerca de la carencia de fases con altos valores de X_e y X_d .

B> Dentro de la zona de acumulación son perceptibles ciertos conglomerados que si bien no estan definidos de manera tajante, si permiten al menos imaginar una agrupación, por semejanza química, análoga a la que se encuentra en las fases usadas en cromatografía líquida (Fig. 6).

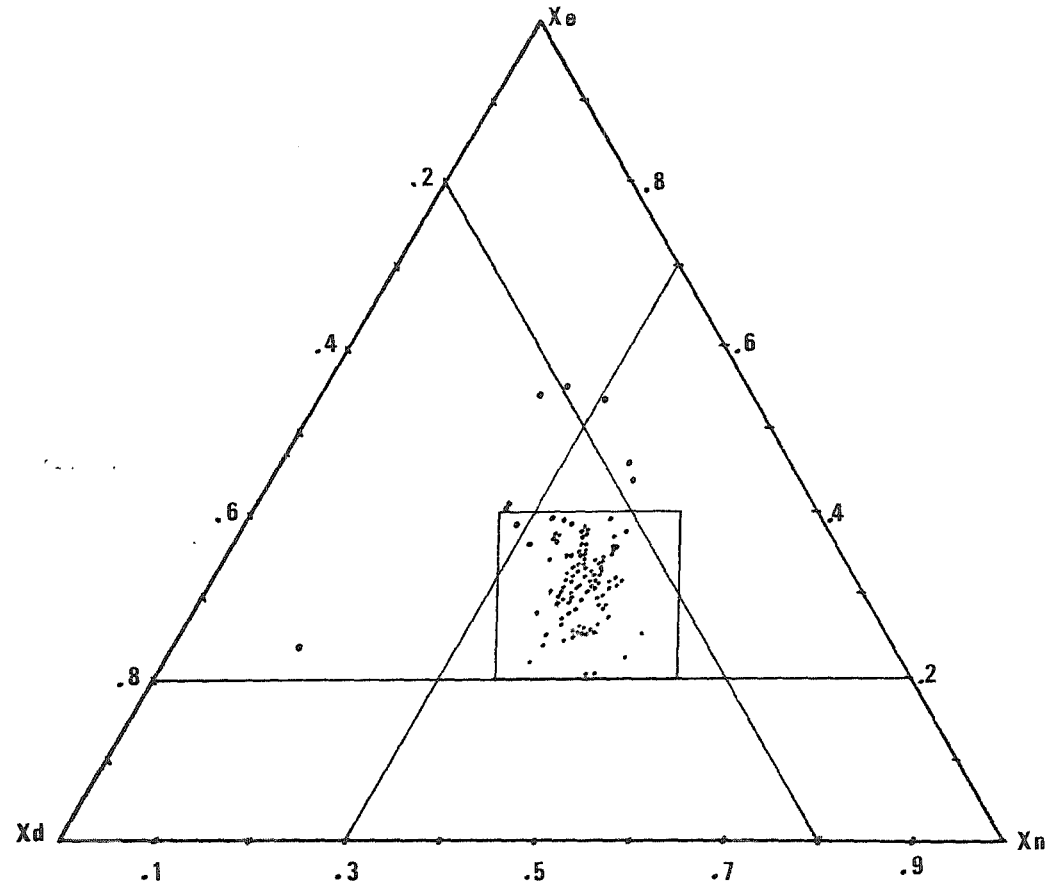


Fig. 5 .- Triángulo de selectividades para las fases líquidas usadas en cromatografía de gases.

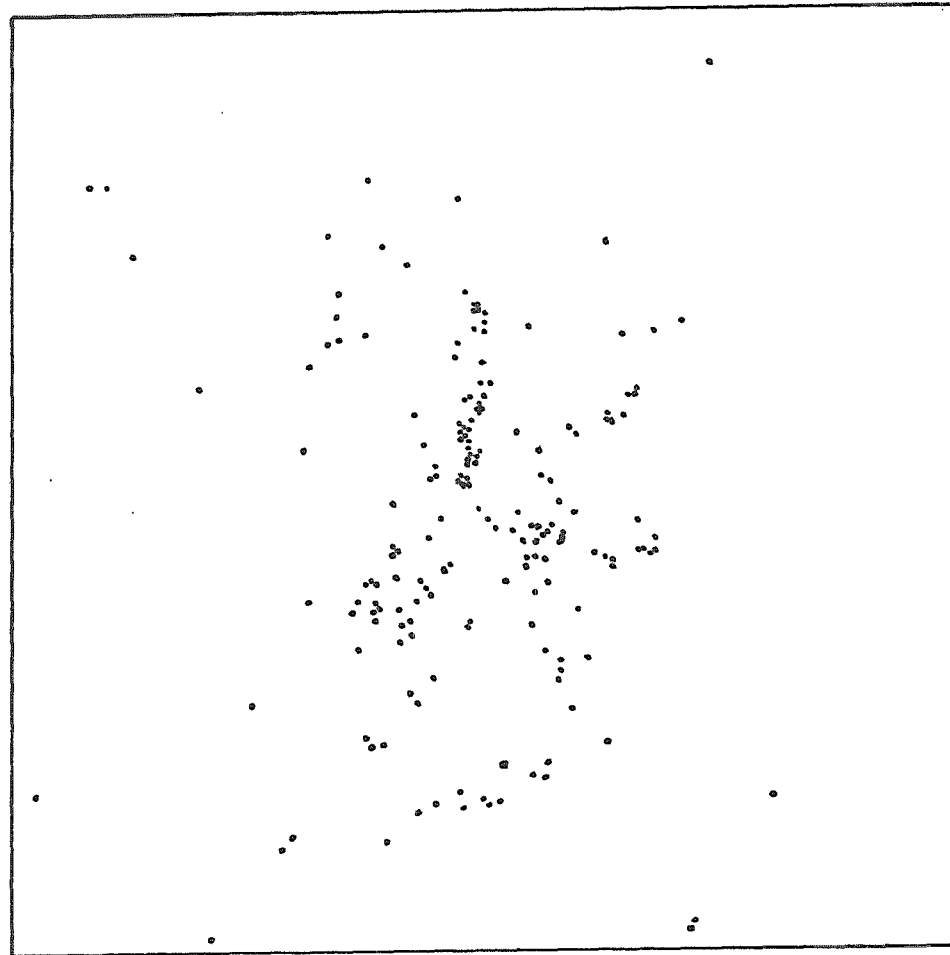


Fig. 6 .- Ampliación del cúmulo de la fig. 5.

Las fases que se encuentran mas cercanas a las esquinas (Fig. 7) son:

Fase	Xn	Xe	Xd	P'	b	P''
Hexatriacontano	0.13	0.25	0.62		0.28	1.22
Zinc Estearato	0.24	0.57	0.19	2.3		
Montan Wax	0.22	0.56	0.22	1.47		
Triton X-4	0.29	0.55	0.16		0.25	2.71
Hallcomid M-18	0.37	0.45	0.18	2.9		
Siponate DS	0.26	0.42	0.32	4.6		
Triotex-P (*)	0.35	0.48	0.17		0.26	2.78
Stepan DS-60	0.26	0.42	0.32		0.25	4.47
Trimer acid	0.27	0.41	0.32	2.99		

La b es estimada, este valor no se encontró en la literatura y solo se estimó al analizar los valores asociados a fases semejantes.

P'', calculadas a partir de b.

* .-Trietil-hexil-fosfato.

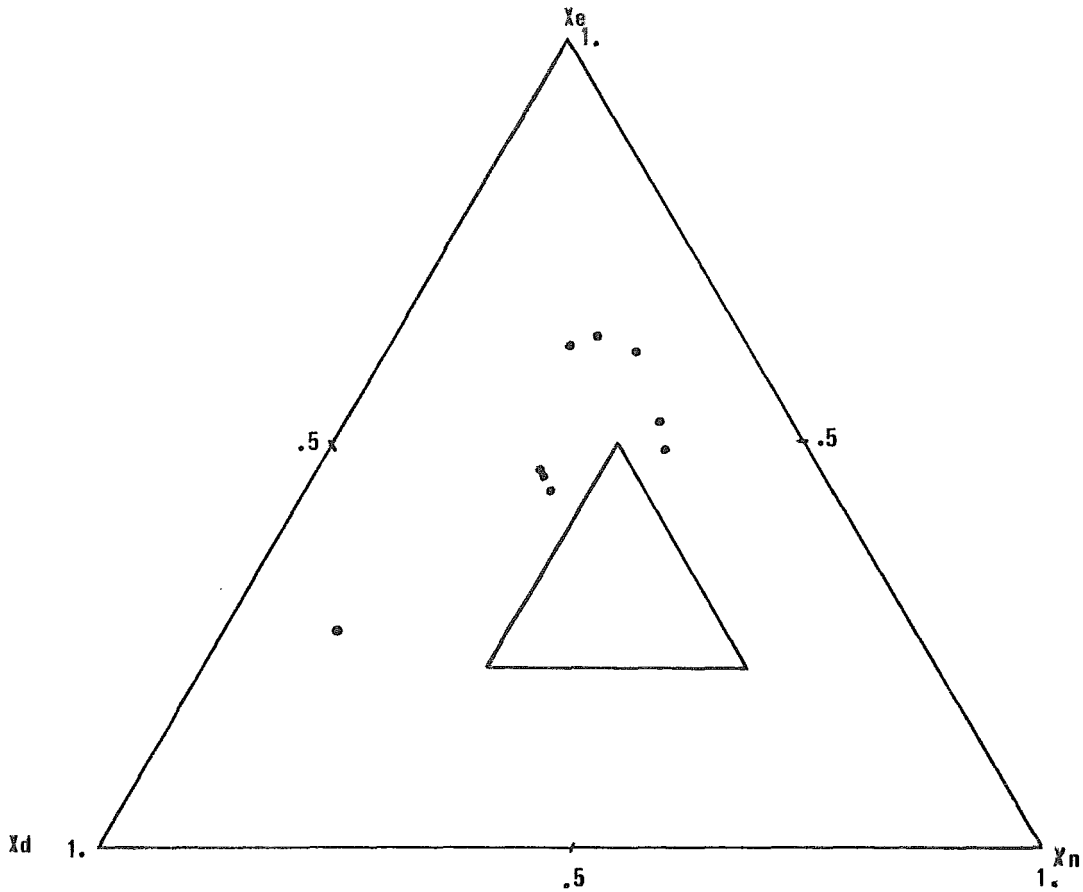


Fig. 7 .- Triángulo de selectividades mostrando solo las fases mas próximas a las esquinas.

Fase	Xn	Xe	Xd	P'
Sifon	0.2548148	0.4214815	0.3237037	4.61145
SteDS	0.2588055	0.4211332	0.3200613	
TetP	0.3547855	0.4752475	0.169967	
TriinA	0.2720478	0.4050822	0.32287	2.99559
TriX4	0.2909091	0.5520661	0.1570248	
ZnSt	0.2407862	0.5675676	0.1916462	2.30940
H M18	0.3724832	0.4496644	0.1778524	2.90456
Hextr	0.125	0.25	0.625	
MoWAX	0.2210526	0.5578947	0.2210526	1.47274

NOTA: En esta tabla y las siguientes la ausencia de valores de P' deberá interpretarse como falta de datos para calcularla, en particular de valores de b.

De estas nueve fases, ocho de ellas presentan Xe como su mayor factor de selectividad, es decir que se comportan preferentemente como aceptores de protones al interactuar con los solutos.

Se puede comprobar esta preferencia al consultar en la bibliografía (45) el uso que se ha dado a estas fases:

Montan Wax. - para compuestos halogenados.

Hallcomid M-18. - separación de alcoholes, aldehídos y cetonas, ácidos grasos y ésteres, hidrocarburos, compuestos nitrogenados y productos de pirólisis.

Ácido Trimérico. - alcoholes.

Como se observa, algunas veces, se ha aprovechado no solo su alto valor de Xe, si no el de alguno otro de sus Xi.

La fase restante, distinguible por ser la mas próxima a una de las esquinas es el hexatriacontano, hidrocarburo lineal de 36 átomos de carbono, posee: Xd mayor que Xe y Xn, sin embargo su posición en el triángulo no es significativa ya que esta fase tiene un carácter definitivamente apolar y por lo tanto sus interacciones son muy débiles.

Las constantes de McReynolds de esta fase son:

$$Y' = 2, \quad U' = 1, \quad L' = 5 \text{ y su } P' = 1.22$$

estos valores muestran su baja capacidad de interacción con los solutos. Lo que su posición en el diagrama refleja es cual de las interacciones es preferida.

Es de esperar que con un valor pequeño de Xn las interacciones por momento dipolo sean pequeñas. Y por lo que respecta a las otras dos interacciones que se están midiendo aquí, a pesar de que eran de esperarse valores bajos, dado el proceso de construcción del triángulo, no lo son tanto ($X_e = 0.25$, $X_d = 0.625$).

Asociado a cada fase se tiene el parámetro de polaridad P', cuya magnitud refleja la intensidad o fuerza global de las

interacciones soluto-fase. Valores pequeños de P' , indican interacciones débiles y por lo tanto poca retención, P' altas estan asociadas con interacciones intensas y por ello con fases mas retentivas; P' no refleja selectividad, sino capacidad de retención.

Por todo lo anterior, se puede concluir que una fase selectiva debe cumplir dos requisitos: tener valores altos en alguno o algunos de sus X_i y presentar una polaridad mínima que asegure que en las constantes de McReynolds, y por lo tanto en X_i , se refleje su selectividad. El hexatriacontano, $P'=1.22$, no se puede considerar como una fase selectiva.

Fases del conglomerado.

Una ampliación de la zona triangular comprendida entre $X_n=0.3, X_n=0.6$; $X_e=0.2$, $X_e=0.5$; y $X_d=0.2$ y $X_d=0.5$ (fig. 6), permite visualizar algunos grupos de fases cuya similitud química fue corroborada, permitiendo asimismo delimitar de mejor manera los grupos que se muestran en la fig. 8 y describen a continuación.

- I Grupo de los glicoles.
- II Grupo de los silicones I.
- III Grupo de los silicones II.
- IV Grupo de los ésteres.
- V Grupo de los ftalatos

Los glicoles, fig. 9, presentan direccionalidad a lo largo de la coordenada X_e . Esto es: si bien todas las fases interactúan preferentemente con solutos del tipo alcohol, donadores de protón, algunas lo hacen mejor que otras.

En el extremo superior se localizan los UCONES, y en el inferior los carbowax. Por su parte los politergentes B y G, entre otras fases ocupan la zona intermedia tal y como se puede apreciar en detalle en el listado de la figura 1.

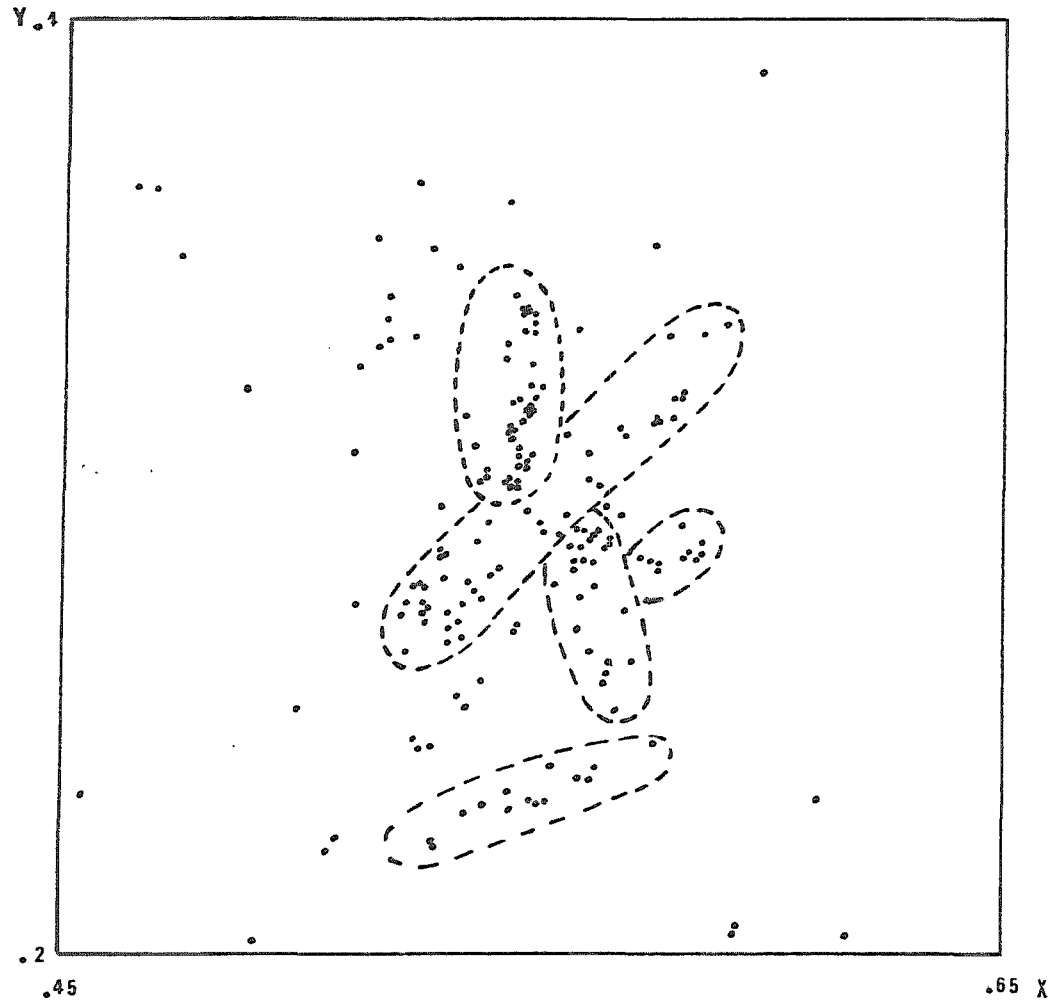


Fig. 8 .- Conglomerados distinguibles dentro del triángulo de selectividades de Snyder para las fases usadas en CG.

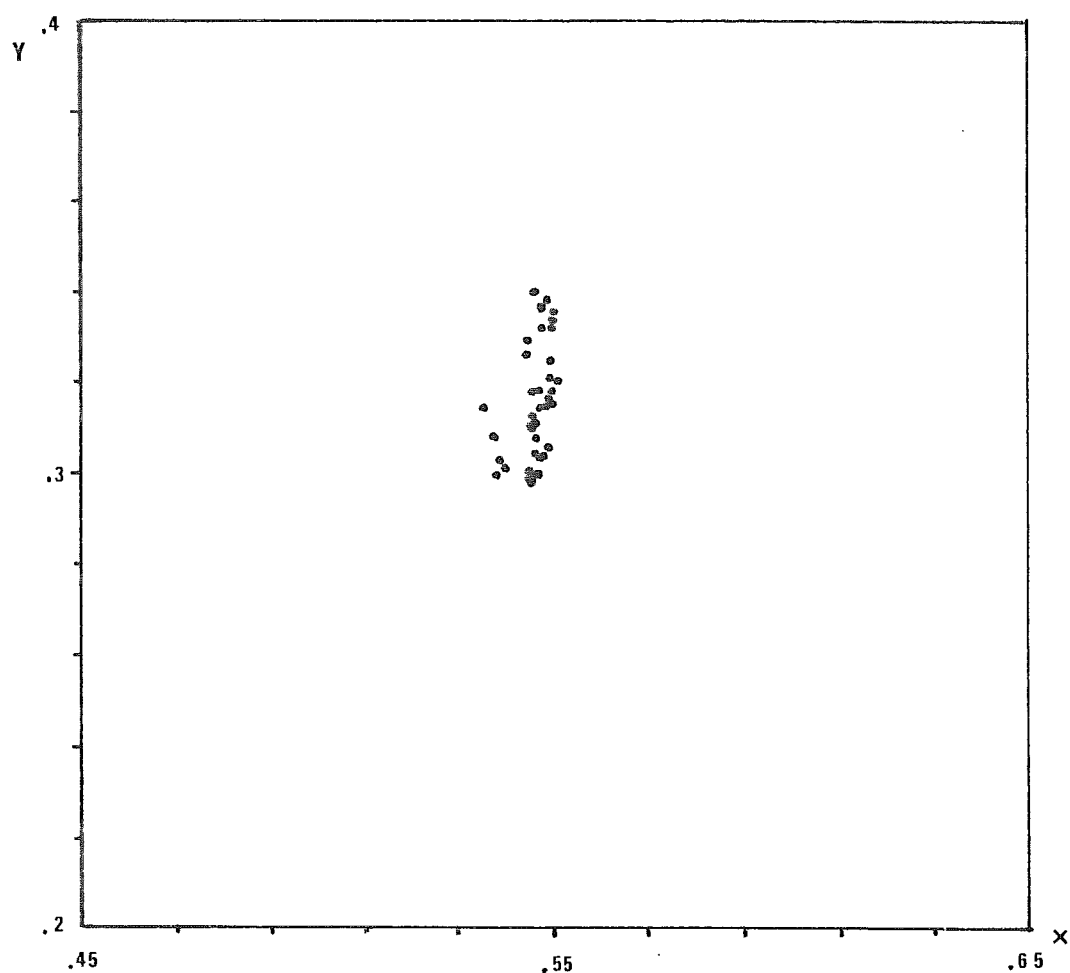


Fig. 9 .- Conglomerado glicoles.

FASE	Xn	Xe	Xd	P'
c1000	0.3626883	0.3516802	0.2856315	4.95232
c 20M	0.3709468	0.3476005	0.2814527	4.64637
c20MT	0.3708738	0.3475728	0.2815534	4.65616
C6000	0.3712999	0.3474903	0.2812098	4.67940
CMONO	0.3687589	0.3537803	0.2774608	
Emu0N	0.3660797	0.3660797	0.2678406	3.92231
ETHOF	0.3650336	0.3669549	0.2680115	3.85555
Een 5	0.3544061	0.3783525	0.2672414	
Een18	0.353	0.382	0.265	
FFAP	0.3637462	0.3504532	0.2858006	4.84762
F1400	0.3552812	0.3895748	0.255144	
I≤880	0.3693487	0.3532567	0.2773946	4.35027
I≤990	0.3713893	0.349381	0.2792297	4.54856
I≤630	0.3634634	0.3625119	0.2740247	

FASE	Xn	Xe	Xd	p ⁻
Is710	0.3642144	0.3605813	0.2752044	
Is730	0.3667524	0.3581834	0.2750643	
MER21	0.3700129	0.3481338	0.2818533	
NPGSe	0.3706897	0.3523707	0.2769397	3.5664
OrNIW	0.364532	0.364532	0.270936	3.81464
PEG4m	0.3692893	0.3496193	0.2810914	
PEG6c	0.3578709	0.3573046	0.2848245	5.04988
Plura	0.3518519	0.3902116	0.2579365	
PIF68	0.3708207	0.3533435	0.2758359	
PIF88	0.370683	0.3537989	0.275518	
PIL35	0.3618182	0.3690909	0.2690909	
PIL81	0.3546012	0.3852761	0.2601227	
PIP65	0.3652416	0.366171	0.2685874	
PIP85	0.3650047	0.3668862	0.2681091	
Ps115	0.3606115	0.368705	0.2706835	
PterB	0.3643911	0.3616236	0.2739852	3.94468
PterG	0.3638838	0.3611615	0.2749546	
PteJ3	0.3604531	0.376931	0.2626159	
PteJ4	0.3638171	0.3727634	0.2634195	
PPG2m	0.3510638	0.3909574	0.2579787	
Renex	0.3665236	0.3579399	0.2755365	
SeLEN	0.3518717	0.3647059	0.2834225	3.66653
STAP	0.3630952	0.3488095	0.2880952	4.85904
Surfo	0.3694656	0.3526718	0.2778626	4.32042
TeNPX	0.3642322	0.3614232	0.2743446	3.91378
Thano	0.3479899	0.3944724	0.2575377	
TriX1	0.3638009	0.361086	0.2751131	3.98570
TriX2	0.356091	0.3868809	0.2570281	
TriX3	0.3694171	0.3535201	0.2770628	4.37568
U1715	0.3566796	0.385214	0.2581064	
U550X	0.3516643	0.3921852	0.2561505	3.82700
U2000	0.3646512	0.3665116	0.2688372	
U1800	0.3531915	0.3900709	0.2567376	
U280X	0.3622291	0.373581	0.2641899	3.66126
U3520	0.3651252	0.367052	0.2678227	
U5100	0.3645022	0.3619048	0.2735931	4.02051
U 660	0.3650485	0.368932	0.2660194	
U90m	0.3700787	0.3559055	0.2740157	4.20863

De las fases mas utilizadas resaltan dentro de este grupo los carbowax: CW-1000, CW-6000, CW-20 000 y CW-20 000 T, fases que como se puede observar prácticamente poseen los mismos valores de selectividad entre sí. Esto parece indicar que una sola de estas fases basta para cubrir esta zona de selectividades en el triángulo.

Ya que adicionalmente estas fases no difieren mas que en 0.3 unidades de P' , se puede afirmar que solo una de ellas es necesaria para realizar trabajo cromatográfico; cambiar una por otra cualquiera de ellas, no traerá, en general, modificaciones de trascendencia.

Los silicones forman dos subagrupaciones a las que por simplicidad se denominará silicones I y silicones II.

Dentro de silicones I, fig. 10, se encuentran los fenil-metil silicones: los OV y los DC.

La variación mas importante se da a lo largo de X_d .

Al ordenar los OV en orden creciente de X_d , se encontrará la siguiente secuencia:

P'	2.24	2.54	2.69	2.92	3.01
Fase	OV7	OV11	OV17	OV22	OV25
X_d	0.297	0.312	0.314	0.326	0.33
% fenilo	20	35	50	65	75

este orden, si bien coincide con el orden determinado por el creciente porcentaje de grupos fenilo, no puede interpretarse de una manera natural, ya que sería de esperar que al aumentar el contenido de estos grupos, aumentarían: su capacidad para interactuar por momento dipolo y, lo que es mas importante, su capacidad aceptora de protones atribuible a la presencia de las nubes π , pero en ningún momento la donadora de protones que sugiere el triángulo.

Y .4

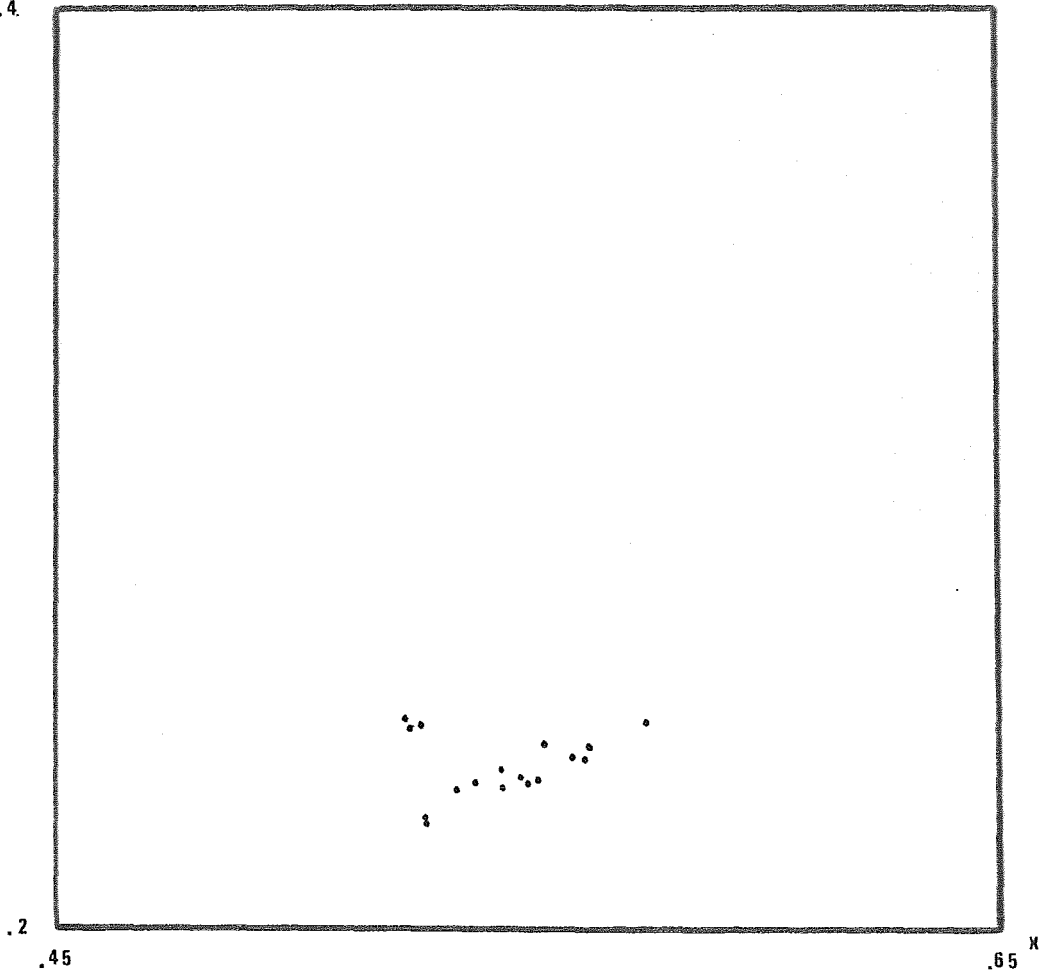


Fig. 10. - Conglomerado silicones I

FASE : RUN 1100

	Xn	Xe	Xd	P
API J	0.3858268	0.2834646	0.3307087	
DC550	0.4134615	0.2788462	0.3076923	2.284928
DC556	0.4338235	0.2830882	0.2830882	
DC702	0.4209354	0.2761693	0.3028953	
DC703	0.4237668	0.2757848	0.3004484	
DC710	0.4137931	0.2704174	0.3157895	2.629845
OS124	0.3829787	0.2841051	0.3329161	3.32534
OS138	0.3821734	0.2844933	0.3333333	3.348237
OV 11	0.4171429	0.2704762	0.312381	2.54505
OV 17	0.4153846	0.2700855	0.3145299	2.692335
OV 22	0.4048641	0.2689557	0.3261803	2.922336
OV 25	0.4013158	0.2684211	0.3302632	3.04528
OV 7	0.4232673	0.279703	0.2970297	2.23828
SP392	0.4101749	0.2686804	0.3211447	
Zo E7	0.3986928	0.2607117	0.3405955	4.068291
ZoE91	0.4088937	0.2711497	0.3199566	

La significación que pueden tener estos datos nuevamente parece sujeta a la intensidad de las interacciones soluto-fase; al valor de P' .

Por otra parte, los usos que a las fases de este grupo se han dado quedan cubiertos y rebasados por los que se reportan para OV17, la mas usada de ellas: separación de alcoholes, aldehídos y cetonas, aminoácidos, compuestos aromáticos y heterocíclicos, fármacos y alcaloides, compuestos halogenados, nitrogenados, esteroides, pesticidas y compuestos biliares y urinarios.

Silicones II. (Fig. 11,) Aquí se encuentran agrupadas fases que van desde los SE y SP hasta algunos OV y varios DC. Para este grupo es difícil precisar cual es la variación mas importante, pero ésta se da, para el grupo mas numeroso, a lo largo de X_e .

En el extremo superior se encuentran: SF96, DC200, OV101 y E-301.
En el inferior: Apiezon J, apiezon N, DC560, GESR119, OV3, SP400.

Hay algunas otras fases como el silar-10C y el mismo apiezon N que se encuentran a valores mas bajos de X_e y X_n , cosa que en principio marca una diferencia en su selectividad.

Las fases mas extremas de este grupo son: apiezon-J, DC556 y estynox.

Contraste de las fases ubicadas en los extremos de este grupo:

- .> Fases próximas a la esquina de $X_d=1$
Apiezon J y N. - usados en el análisis de compuestos aromáticos y heterocíclicos, así mismo en el de compuestos halogenados y vitaminas.
- .> Fases próximas al extremo $X_n=1$.
DC-556 y 560, OV3 y SP400: fases usadas en el análisis de aminoácidos, compuestos aromáticos, nitrogenados, inorgánicos y organometálicos.
- .> Fases cargadas al extremo $X_e=1$.

Y .4

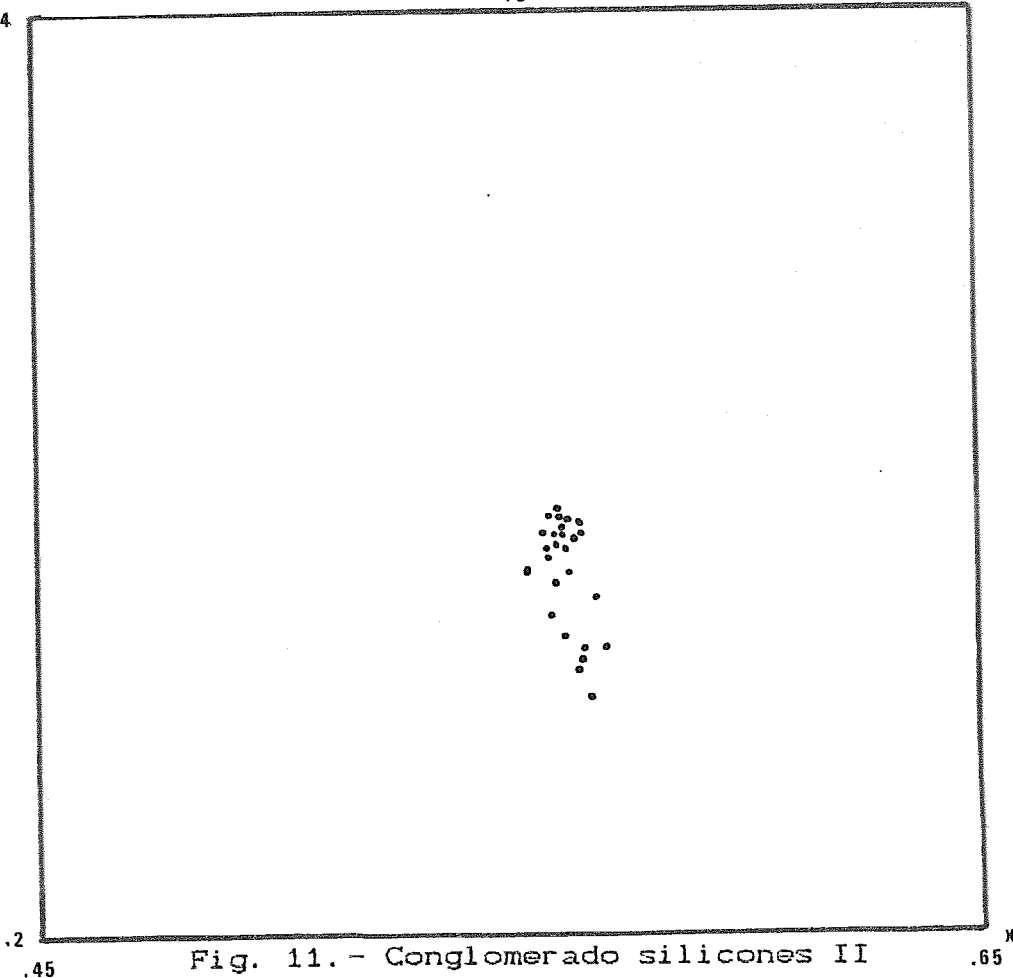


Fig. 11.- Conglomerado silicones II

.65

FASE	Xn	Xe	Xd	p'
CDP04	0. 3910985	0. 3323864	0. 2765152	
DC200	0. 3905325	0. 3372781	0. 2721893	1. 62402
DC410	0. 3930636	0. 3294798	0. 2774566	1. 62921
DC510	0. 4178404	0. 3051643	0. 2769953	
DC560	0. 4149378	0. 2987552	0. 2863071	1. 8266
DEOPH	0. 4	0. 3201794	0. 2798206	
E-301	0. 3952096	0. 3353293	0. 2694611	
M&BSi	0. 3941176	0. 3352941	0. 2705882	1. 62619
OV 1	0. 3939394	0. 3333333	0. 2727273	1. 60755
OV101	0. 3941176	0. 3352941	0. 2705882	1. 62228
OV225	0. 4089776	0. 3067332	0. 2842893	3. 93682
OV 3	0. 4217687	0. 292517	0. 2857143	1. 94881
SE 30	0. 3975155	0. 3291925	0. 2732919	1. 60169
SE 31	0. 3939394	0. 3272727	0. 2787879	1. 61002
SE 33	0. 4011976	0. 3233533	0. 2754491	1. 61382
SE 52	0. 4135021	0. 3037975	0. 2827004	1. 80387
SE 54	0. 4142259	0. 3012552	0. 2845188	1. 80323
Silar	0. 3890954	0. 3126807	0. 2982239	
SP400	0. 4149378	0. 2987552	0. 2863071	
SP232	0. 3890954	0. 3126807	0. 2982239	
UCL46	0. 3915663	0. 3373494	0. 2710843	
VeF50	0. 3920455	0. 3238636	0. 2840909	1. 65390
W 982	0. 3952096	0. 3293413	0. 2754491	1. 61265
XE 60	0. 4104913	0. 3172356	0. 2722731	3. 88663
X1150	0. 403012	0. 313253	0. 2837349	4. 60798

Estynox, hercoflex-600, DC200, E-301, M&B silicón, OV101 y fluido de silicón-98.

Se informa en la literatura su uso en la separación de: aldehídos y cetonas, aceites esenciales, ácidos grasos y ésteres, compuestos halogenados, con nitrógeno y pesticidas. Adicionalmente para OV101 se reporta que ha sido usado en el análisis de fármacos y alcaloides, esteroides y azúcares.

Al comparar los usos que han tenido las fases que representan los extremos de este grupo se encuentran pocas diferencias y en general, como se puede observar, han tenido las mismas aplicaciones, esto en cierta forma refleja su similitud y justifica el que puedan reunirse en un mismo grupo.

Se podría intentar racionalizar las posiciones que ocupan estas fases dentro del triángulo. Podría decirse por ejemplo que las fases con altos valores de X_e debieran ser fases mas selectivas hacia donadores de protones, pero el análisis anterior señala que el hacerlo no tendría gran significancia.

Todo lo anterior parece indicar que no basta que una fase presente altos valores en alguno de sus X_i para hablar de ella como una fase selectiva, si no que además se hace necesario que sus interacciones con los solutos alcancen una cierta intensidad para que dicha selectividad pueda manifestarse (vease el inciso V.3).

Los ésteres, fig. 12, forman un conglomerado muy extenso que se distribuye a lo largo de una franja, aproximadamente sobre $X_n=0.368$, y que cubre a X_e desde 0.3 y hasta alrededor de 0.34, en X_d se extiende de 0.23 a 0.32.

Las fases localizadas en el extremo superior de la franja; X_d bajas y X_e altas, son: butoxietil-estearato, butil-estearato y flexol 8N8, este último utilizado en el análisis de alcoholes y compuestos nitrogenados.

Y .38

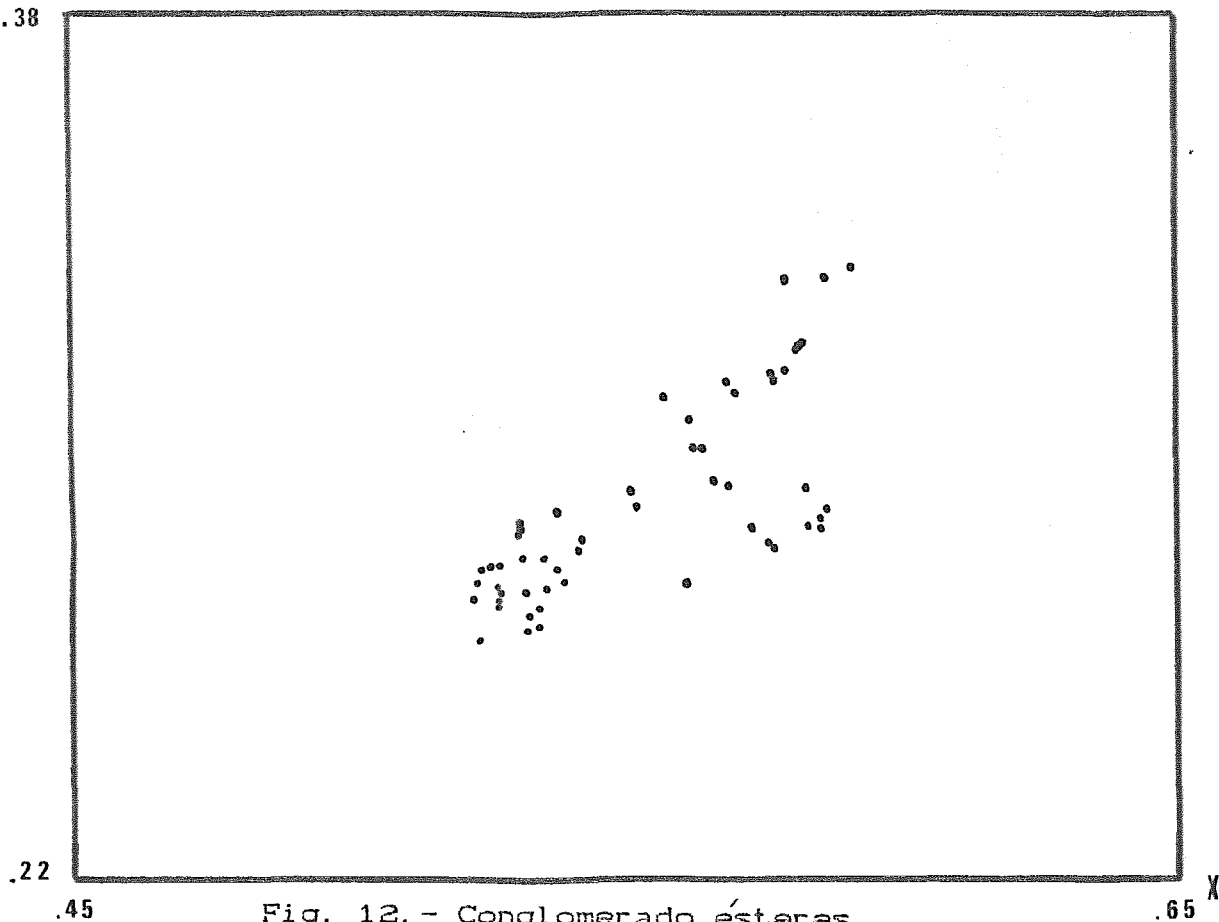


Fig. 12. - Conglomerado ésteres

FASE	Xn	Xe	Xd	p'
Resor	0.3642312	0.3320611	0.3037077	
SAIB	0.3841463	0.3353659	0.2804878	3.649176
SorHe	0.377752	0.320394	0.301854	
SucDc	0.3754896	0.3189703	0.30554	4.857989
TECP	0.3754565	0.3130022	0.3115413	6.098282
TcePE	0.3727715	0.3168558	0.3103728	
SF 96	0.3935484	0.3419355	0.2645161	1.591375
TMPTe	0.3893281	0.3596838	0.2509881	2.618824
BUOPH	0.4190801	0.330494	0.2504259	
DICHP	0.4066924	0.3307593	0.2625483	
DIDEP	0.4118404	0.3281853	0.2599743	3.308778
DIEPH	0.4123711	0.3273196	0.2603093	3.30684
DSOCP	0.4168096	0.3310463	0.2521441	2.831817
DSODP	0.4184261	0.3320537	0.2495202	2.665052
DILAP	0.4120172	0.3390558	0.248927	
DinoP	0.4184783	0.3315217	0.25	
DiocP	0.4199288	0.3309609	0.2491103	
DoriP	0.4184549	0.3347639	0.2467811	
Elast	0.4103226	0.3290323	0.2606452	

	Xn	Xe	Xd	P'
FASE	0. 3621533	0. 3233279	0. 3145188	
BCEF	0. 3730835	0. 3242476	0. 3026689	4. 908666
BUTAS	0. 3698425	0. 3345836	0. 2955739	4. 333883
CHDMS	0. 3777778	0. 3111111	0. 3111111	
CON20	0. 3622786	0. 3192081	0. 3185134	5. 958987
CYASU	0. 3649835	0. 330955	0. 3040615	5. 03531
DEGad	0. 3626943	0. 324266	0. 3130397	5. 6004
DEGS	0. 3979721	0. 3396705	0. 2623574	3. 293217
ACCIT	0. 3863636	0. 3835227	0. 2301136	
BUTOS	0. 3971631	0. 3865248	0. 2163121	
BUSTE	0. 3831418	0. 3550447	0. 2618135	
DIBUA	0. 3956044	0. 3692308	0. 2351648	2. 487195
DIESE	0. 3764706	0. 36	0. 2635294	
DEOSE	0. 393617	0. 3638298	0. 2425532	2. 53621
DSODA	0. 3963783	0. 3641851	0. 2394366	2. 602534
DSOCA	0. 394572	0. 3632568	0. 2421712	
DinaE	0. 3955556	0. 3688889	0. 2355556	
DinoS	0. 3964758	0. 3700441	0. 2334802	2. 499348
DiocS	0. 3872283	0. 3491848	0. 263587	3. 17248
ESTYN	0. 3862069	0. 362069	0. 2517241	
FIGPE	0. 3933434	0. 3842663	0. 2223903	3. 006513
FIBN8	0. 3889717	0. 3487332	0. 2622951	
He600	0. 3757604	0. 3228825	0. 301357	5. 335095
ECHSS	0. 3685988	0. 3241418	0. 3072594	4. 915707
EGA	0. 3633803	0. 3167002	0. 3199195	5. 690395
EGS	0. 3675386	0. 3179074	0. 314554	
EGSPZ	0. 3686779	0. 3149956	0. 3163265	5. 498378
EGSSX	0. 3684211	0. 3173844	0. 3141946	5. 135052
EGSSY	0. 3763174	0. 3149411	0. 3087415	4. 682467
EGSOP	0. 3688969	0. 3150995	0. 3160036	5. 466948
EGPHT	0. 3652893	0. 3311295	0. 3035813	5. 020575
LARIR	0. 3646617	0. 3308271	0. 3045113	5. 061788
LAC2R	0. 3643777	0. 3240343	0. 311580	5. 60603
LAC3R	0. 368932	0. 3078241	0. 3232439	
MER 2	0. 3777155	0. 3286615	0. 293623	4. 435009
NPGS	0. 3805584	0. 3391934	0. 2802482	
PaG25	0. 3768737	0. 3276231	0. 2955032	
PaG40	0. 3763261	0. 3098827	0. 3137912	4. 9611
PDEAS	0. 3960177	0. 369469	0. 2345133	
OctoS	0. 3930754	0. 3645621	0. 2423625	
OctDeA				

En el extremo asociado a X_d mayores y X_e menores, extremo inferior de la franja, se encuentran: el succinato de fenil-etanolamina y el etilen-glicolisoftalato. Ambas fases han sido utilizadas en el análisis de esteroides, alcaloides, fármacos, hidrocarburos y compuestos nitrogenados.

En medio de esta franja se localizan los adipatos como el EGA, el LAC1R y el LAC2R, todos ellos usados en el análisis de aldehidos y cetonas y de compuestos aromáticos y heterocíclicos.

Los ftalatos, fig. 13, si bien es cierto que pertenecen a la familia química de los esterés, se hayan enclavados en la zona de los silicónes, es decir presentan valores de X_n mayores respecto al resto de los esterés.

Las fases contenidas en este grupo que se han aplicado a una mayor diversidad de problemas son: di-n-decil-ftalato, di-isodec-il-ftalato, dinonil-ftalato y dioctil-ftalato. Sus aplicaciones incluyen análisis de alcoholes, compuestos aromáticos y heterocíclicos, de aceites esenciales, de ácidos grasos y ésteres, de compuestos halogenados, y de compuestos inorgánicos y organometálicos.

Algunas otras como el etilenglicolftalato y el di-n-propil-tetra-cloroftalato han tenido un uso mas restringido que se limita al análisis de compuestos aromáticos, heterocíclicos, inorgánicos y organometálicos.

Como se ve, en las aplicaciones de este grupo se han aprovechado, en general, los altos valores de X_n que lo caracterizan y ellas prácticamente no difieren de las que se encuentran reportadas para el grupo silicónes II, su vecino mas cercano.

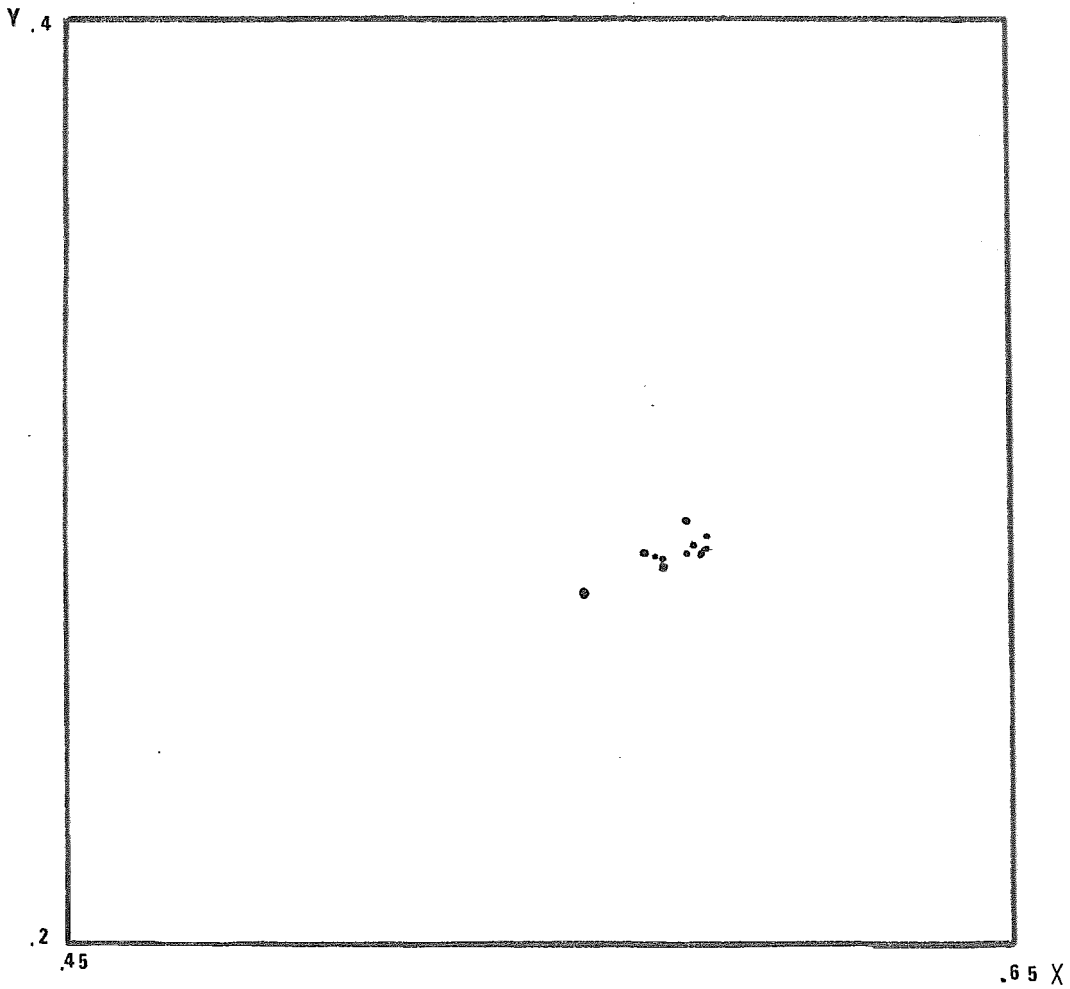


Fig. 13. - Conglomerado ftalatos

Fase	Xn	Xe	Xd	P ⁻
DICHP	0.4066924	0.3307593	0.2625483	
DIDEP	0.4118404	0.3281853	0.2599743	3.308778
DIEPH	0.4123711	0.3273196	0.2603093	3.30684
DEOPH	0.4	0.3201794	0.2798206	
DSOCP	0.4168096	0.3310463	0.2521441	2.831817
DSODP	0.4184261	0.3320537	0.2495202	2.665052
DILAP	0.4120172	0.3390558	0.248927	
DinoP	0.4184783	0.3315217	0.25	
DoriP	0.4184549	0.3347639	0.2467811	
Elast	0.4103226	0.3290323	0.2606452	

V.2) ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE P' Y k'

V.2.1) Índices de retención de Kovats y P' .

Predicción de I.

Una gráfica de I_x contra P' para butanol y benceno (fig. 14) revela el carácter exponencial de la relación entre el índice de retención y P' .

Las gráficas de la fig. 15, por su parte, confirman muy aceptablemente las predicciones que respecto al índice de retención hace el mismo Kovats (47) en lo referente a que :

a) el índice de retención de un soluto cualquiera, I_x , determinado en diferentes fases no polares, tiene valores idénticos o muy cercanos.

b) dentro de una serie homóloga, el I_x de sus miembros superiores se incrementa en 100 unidades por cada grupo metileno adicional.

Esto último hace esperar que al tomar la diferencia $I_x - 100M$, para una serie homóloga, M es el número de carbonos metílicos y metilénicos en la molécula, se obtenga una sola curva que represente el comportamiento general de esa serie homóloga (siempre y cuando M sea suficientemente grande).

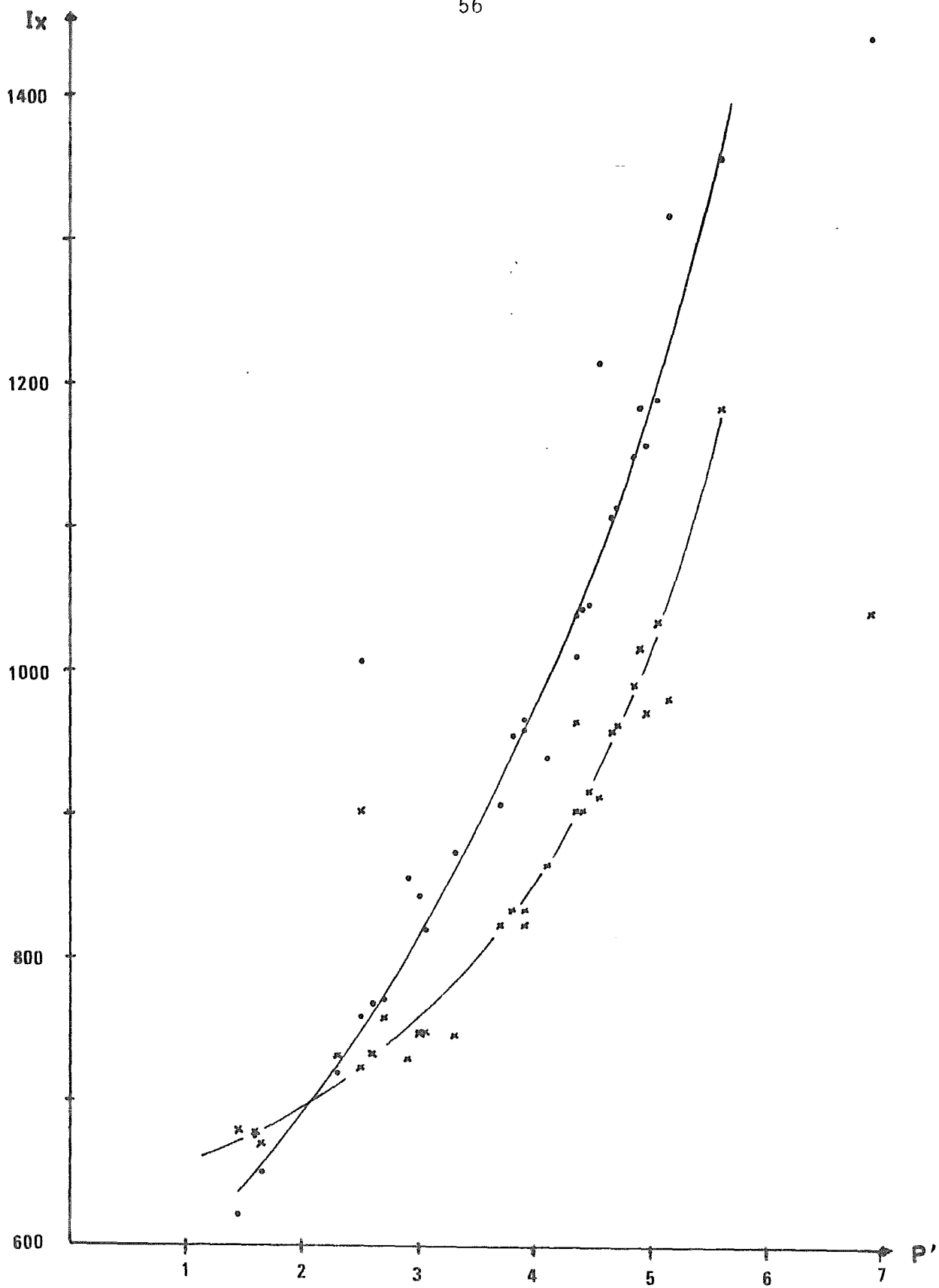
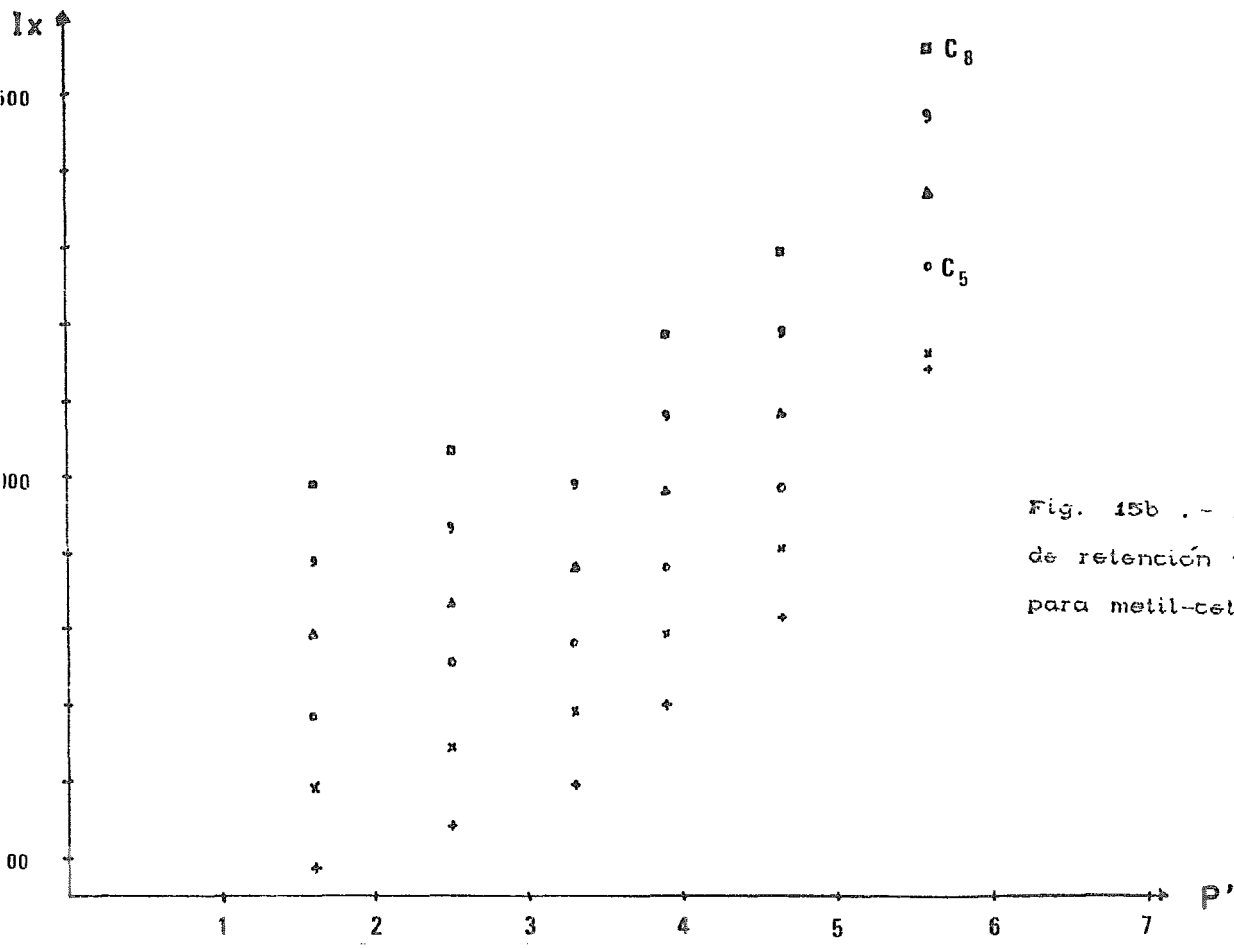
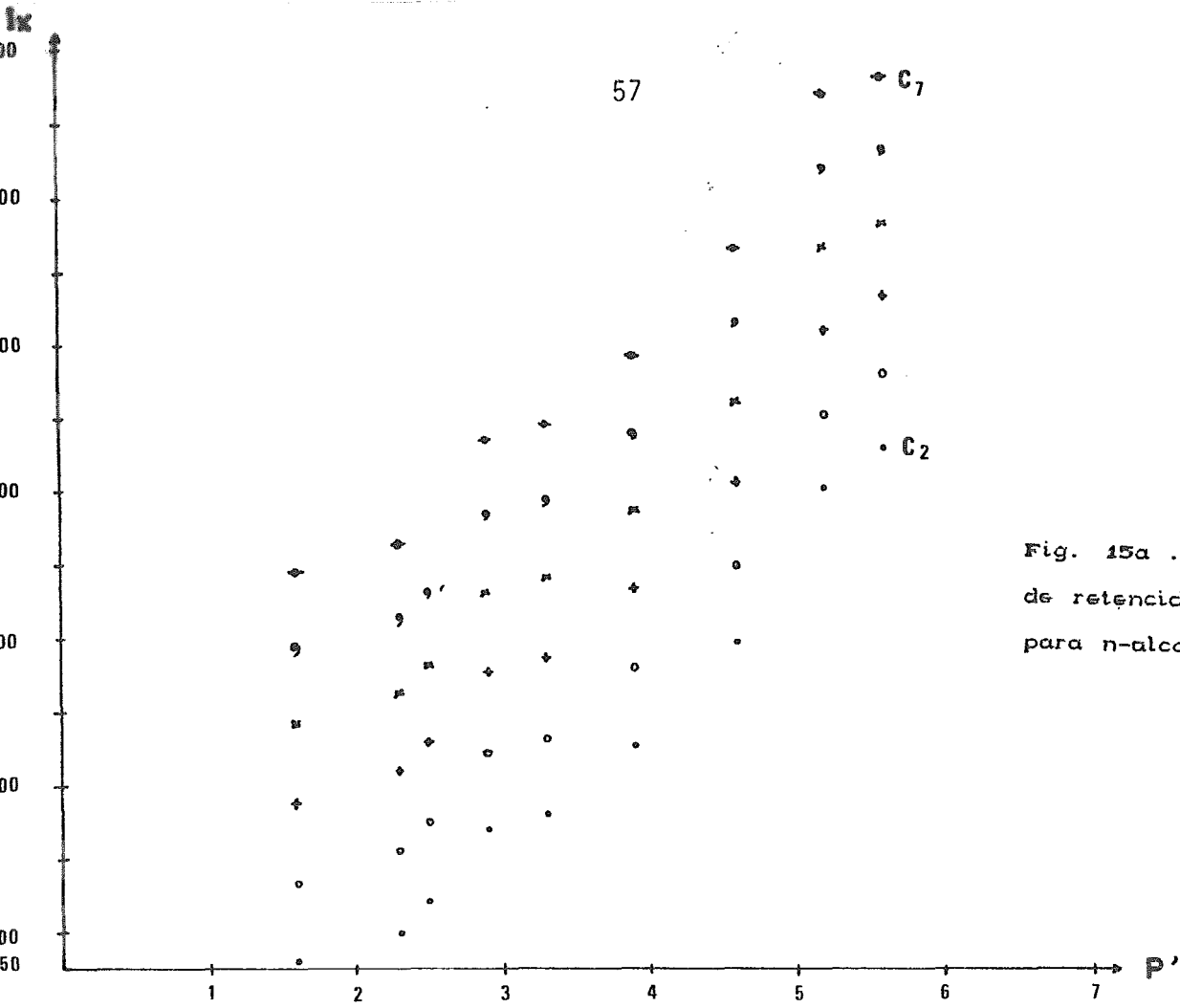


Fig. 14. - I_x vs. P' para : • n-butanol y × benceno.



Las gráficas de la figura 16 muestran los resultados de ese tratamiento. En ellas es posible ver que, si bien con cierta incertidumbre, se puede representar a cada serie por una sola curva.

Dada la trascendencia que tiene el poder conocer una función entre el I_x y P' con fines predictivos, se procedió al estudio de la relación: (I_x-100M) , P' .

En un primer intento se ajustó la función $\log(I_x-100M) = A + B(P')$ desafortunadamente esta función solo era aplicable para un intervalo muy restringido de P' y en general no resultó satisfactoria.

Observaciones mas cuidadosas permitieron inferir una función del tipo:

$$Y = A + \frac{B}{1 + C^{-Dx}}$$

misma que describe matemáticamente curvas como la mostrada en la fig. 17, en donde se identifican:

B. - como la amplitud

A. - como el $\lim_{x \rightarrow \infty} Y$

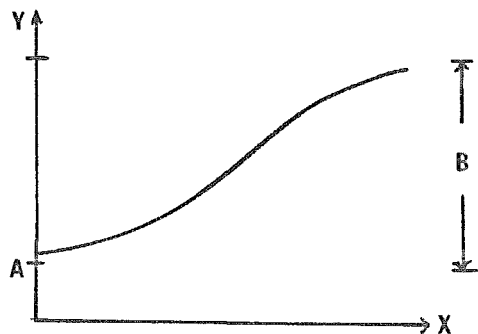


Fig. 17) Curva descrita por $Y = A + B / (1 + Ce^{-Dx})$

Este mismo patrón se observa, aproximadamente, en las gráficas de I_x-100M vs. P' trazadas para varias series homólogas.

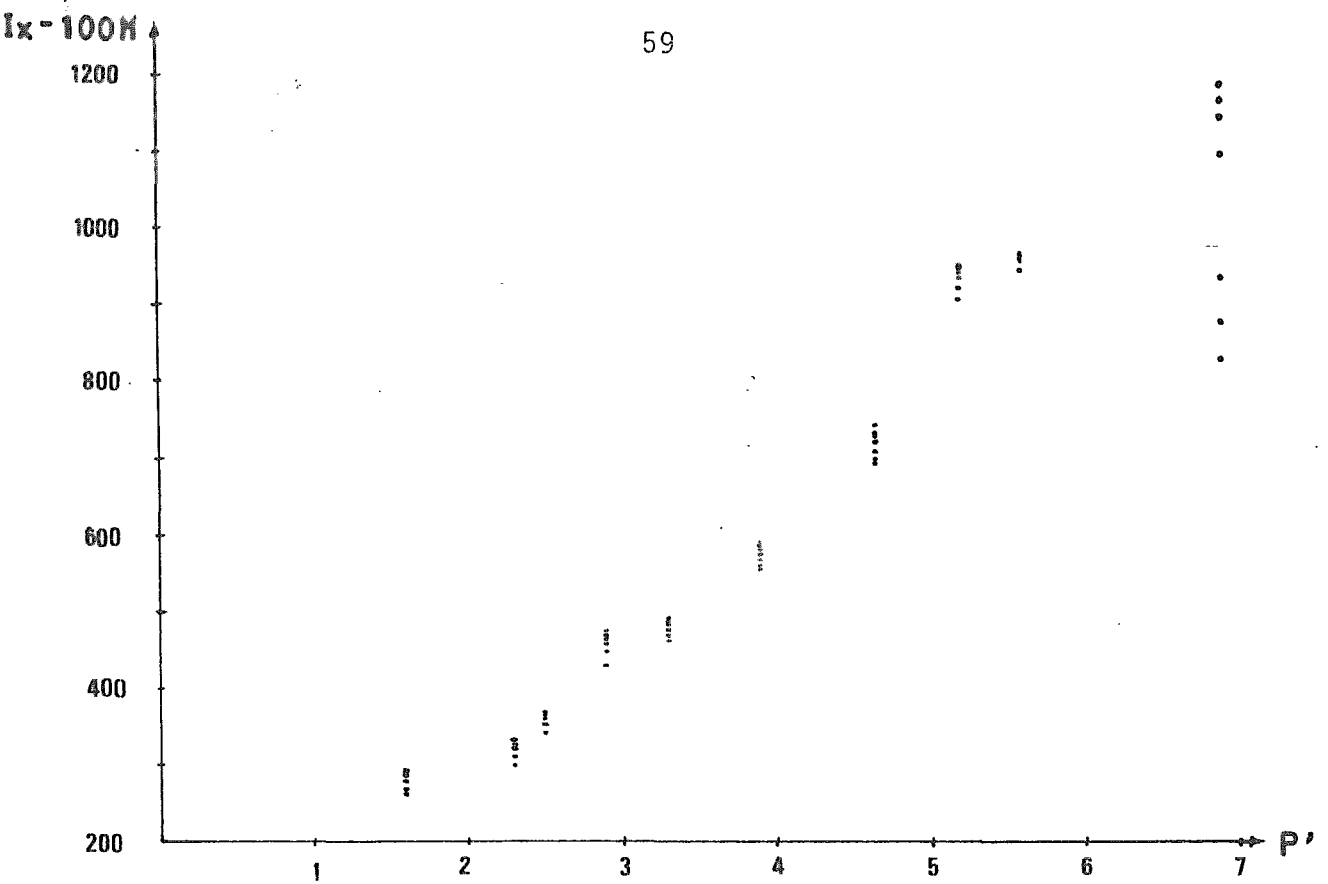


Fig. 16a) Ix-100M vs. P' para n-alcoholes

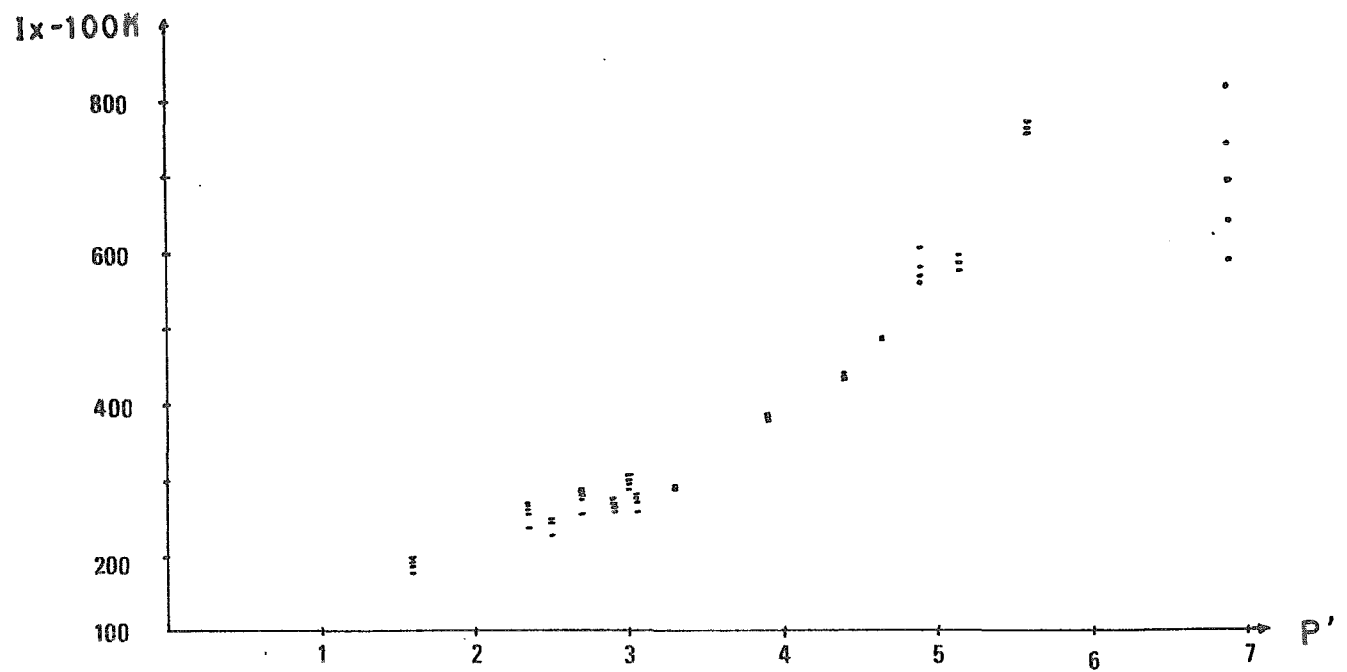


Fig. 16b) Ix-100M vs. P' para aldehídos.

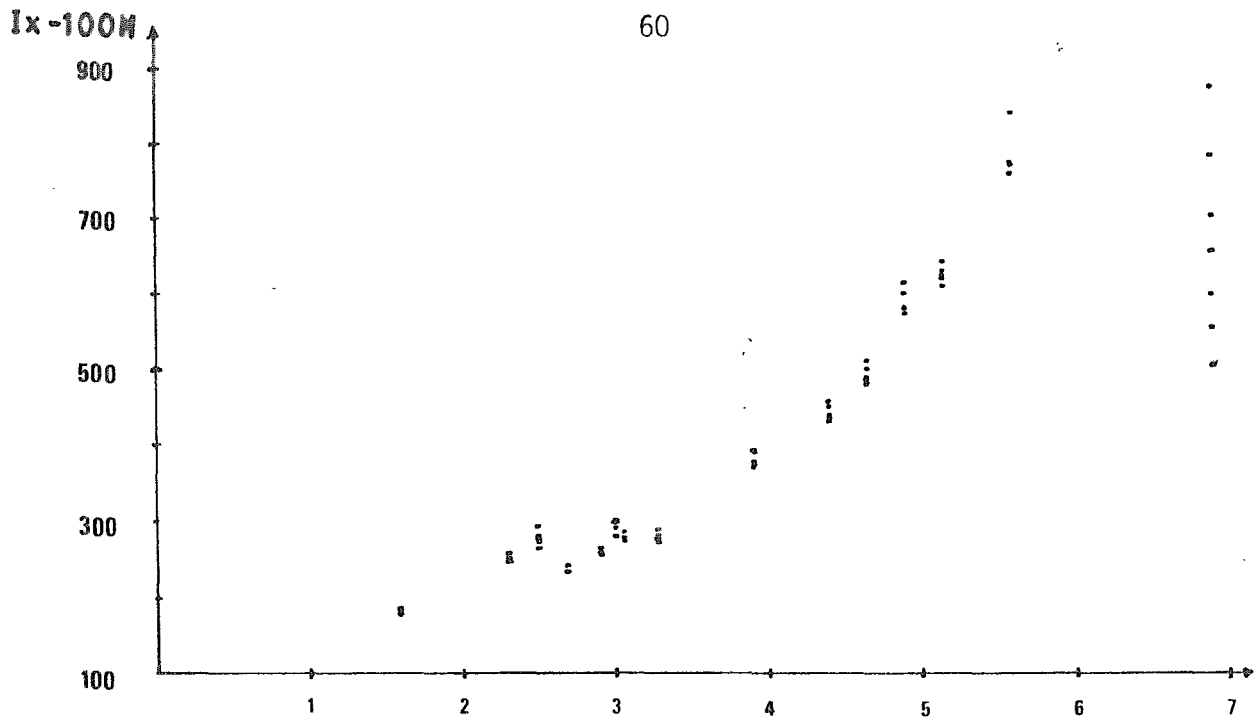


Fig. 16c Δ Ix-100M vs. P' para metil-cetonas.

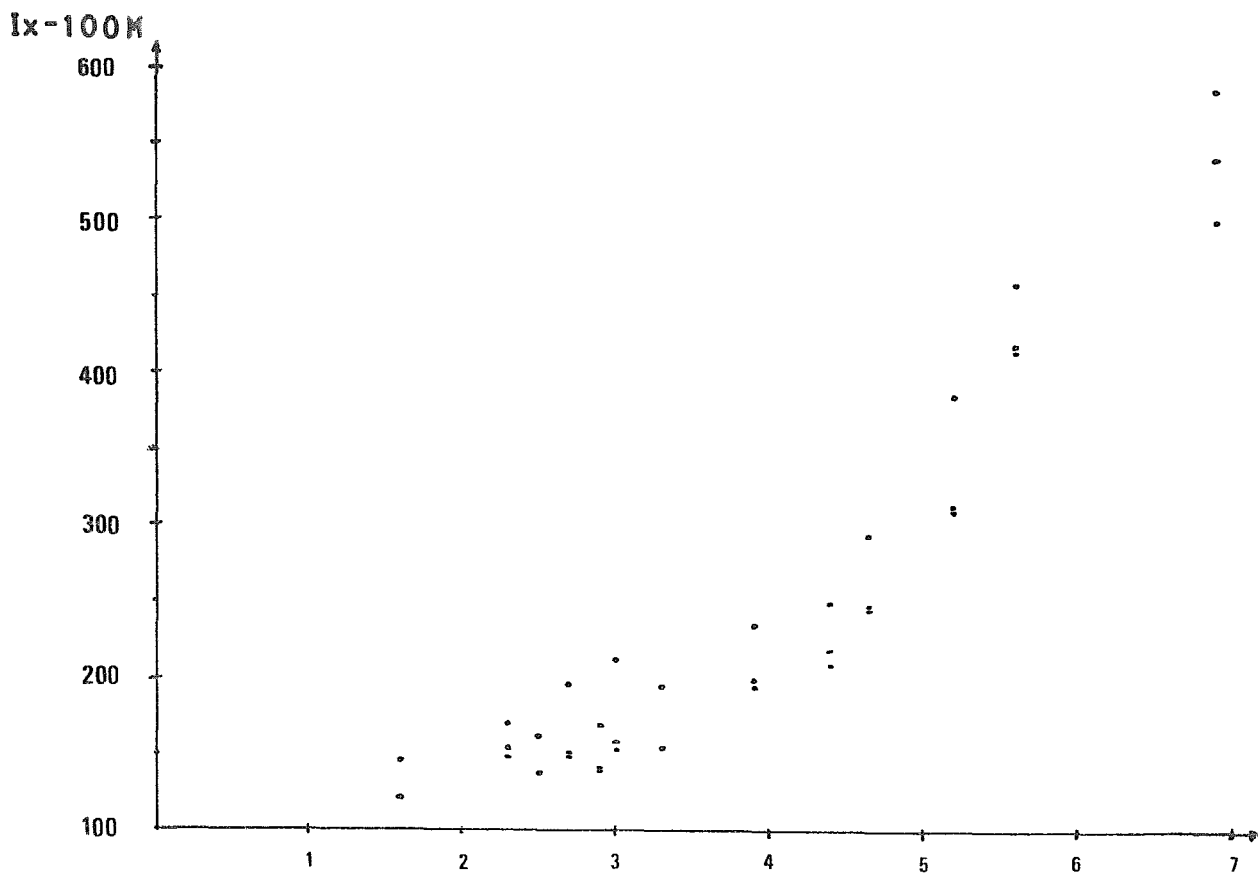


Fig. 16d Δ Ix-100M vs. P' para metil-éteres

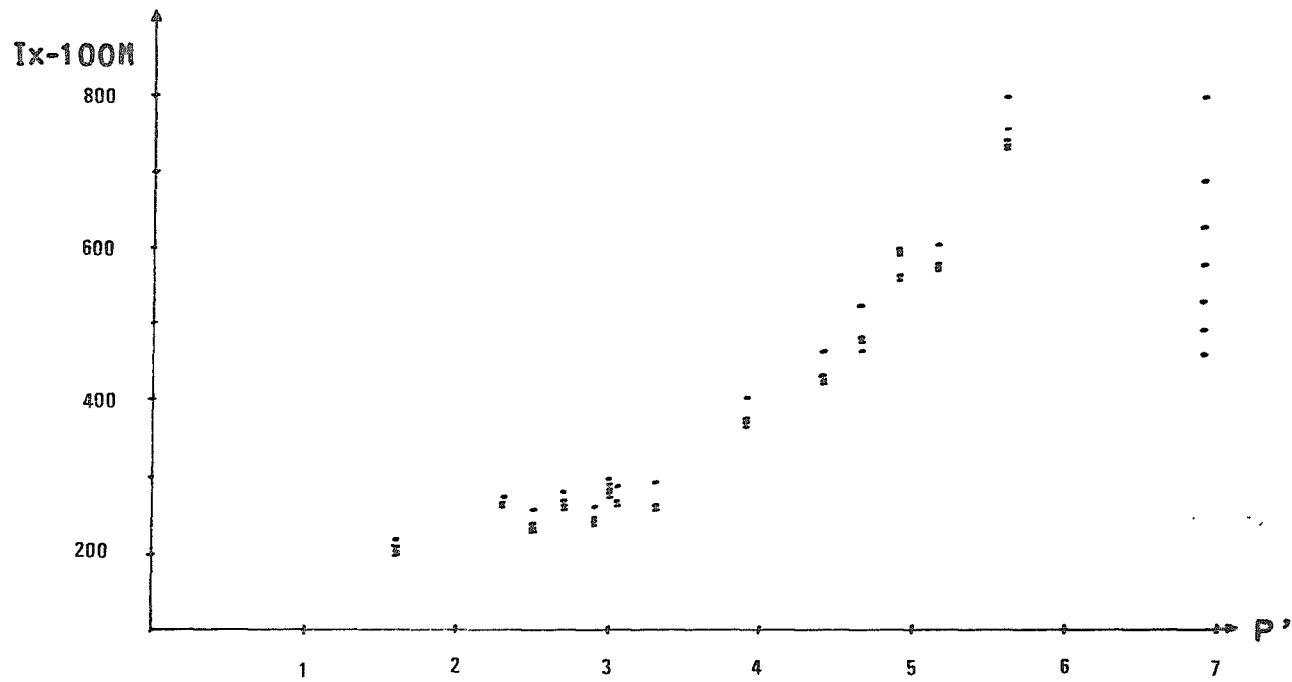


Fig. 18e) I_{x-100M} vs P' para ésteres (acetatos)

Las gráficas de la fig. 18 muestran el comportamiento típico de seis series homólogas: alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, y éteres.

Las diferencias entre ellas son numéricas mas que de forma. Todas ellas presentan una pendiente pequeña a polaridades bajas, un crecimiento notable después de $P' = 3.0$ y una tendencia asintótica para valores altos de P' .

Esta forma es interpretable en términos elementales. A bajas polaridades las interacciones por dispersión son las dominantes por lo que en general no hay cambios al ir de una fase a otra; excepto para solutos altamente polares, como los alcoholes, en donde las fuerzas de inducción modifican este comportamiento. Por encima de $P' = 3.0$ la retención, medida como $I_x - 100M$ aumenta al entrar en juego fuerzas mas intensas que la dispersión.

Este incremento alcanza un valor límite cuando P' adquiere valores próximos a $P' = 7$ indicando que la retención ya no puede aumentar mas, al parecer, debido a la cada vez menor solubilidad de los solutos en las fases.

El ajuste de dicha función a los datos de los cinco solutos en aproximadamente 30 fases se efectuó maximizando el coeficiente de correlación mediante ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación linearizada al punto de inflexión. (Ver capítulo IV).

Dicho ajuste permitió, asimismo, el cálculo de las constantes involucradas en la función de cada serie homóloga.

El ajuste se efectuó utilizando solamente un soluto de cada serie homóloga, considerando que a partir del homólogo C_3 el comportamiento es bastante regular, correspondiendo en general un incremento de 100 unidades en el índice de retención por cada grupo metileno adicional.

No hay que olvidar que en general los homólogos pequeños presentan comportamientos particulares que no resultan predecibles.

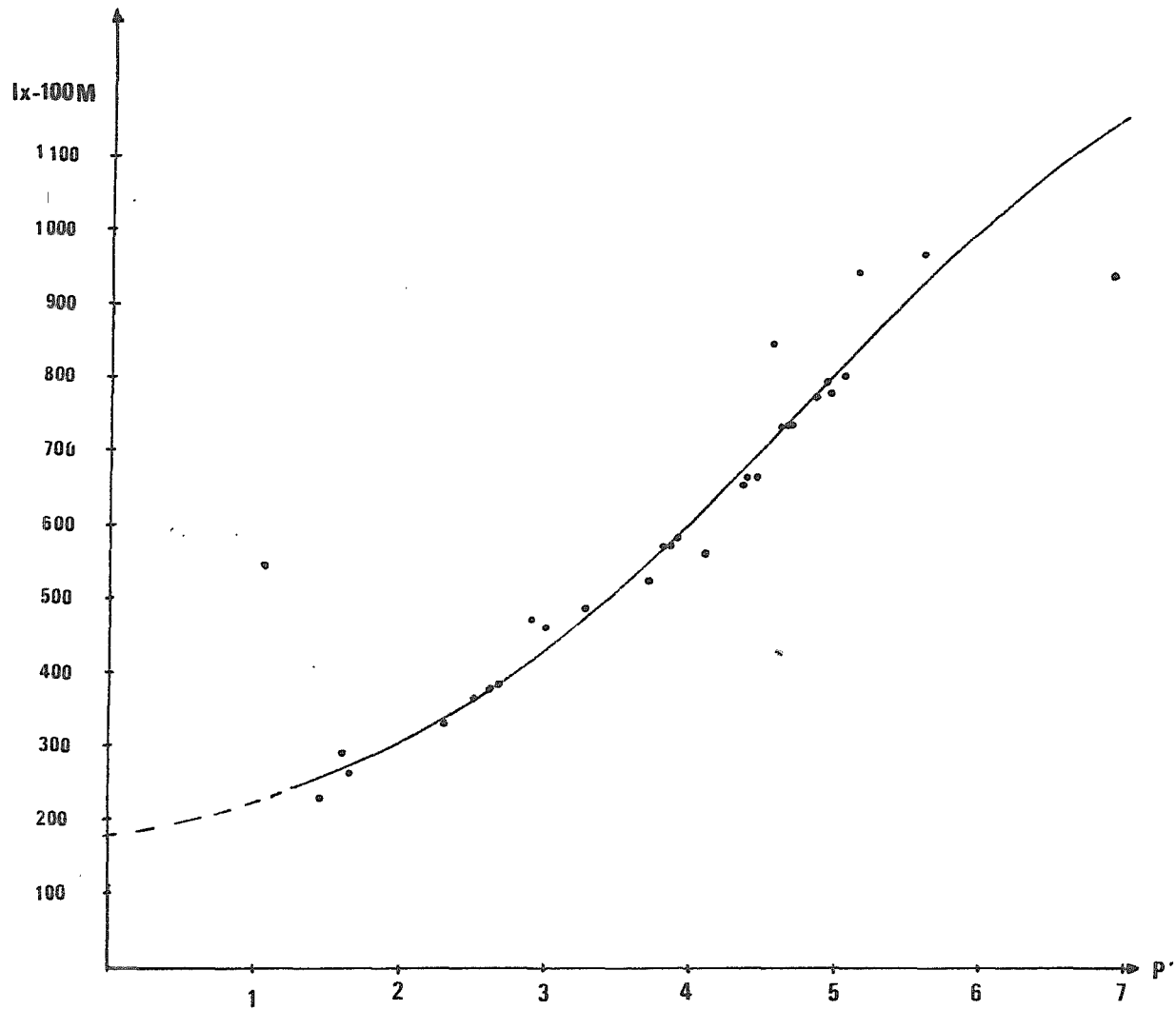


Fig. 18a) Curva Ix-100M vs. P' para n-alcoholes (1-hexanol)

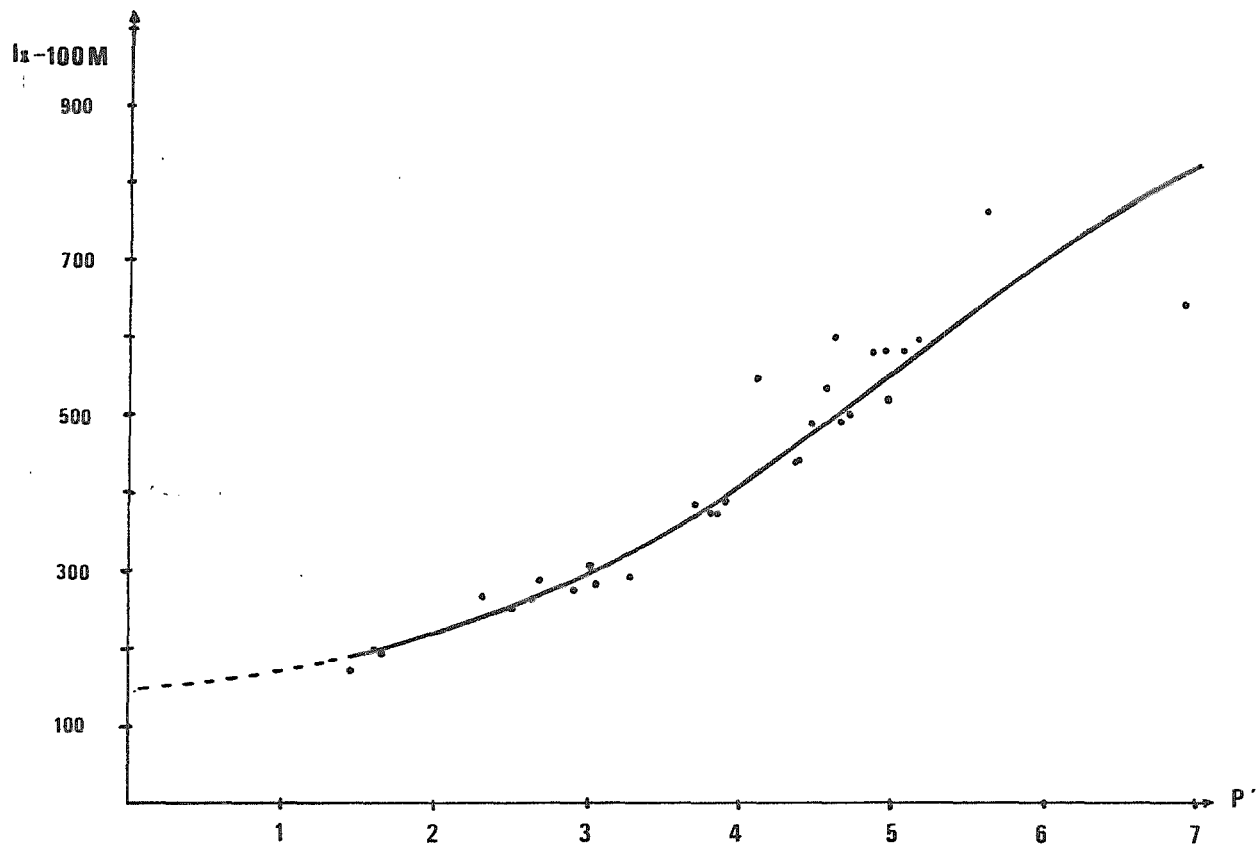


Fig. 18b) Curva Ix-100M vs. P' para aldehídos (1-hexanal)

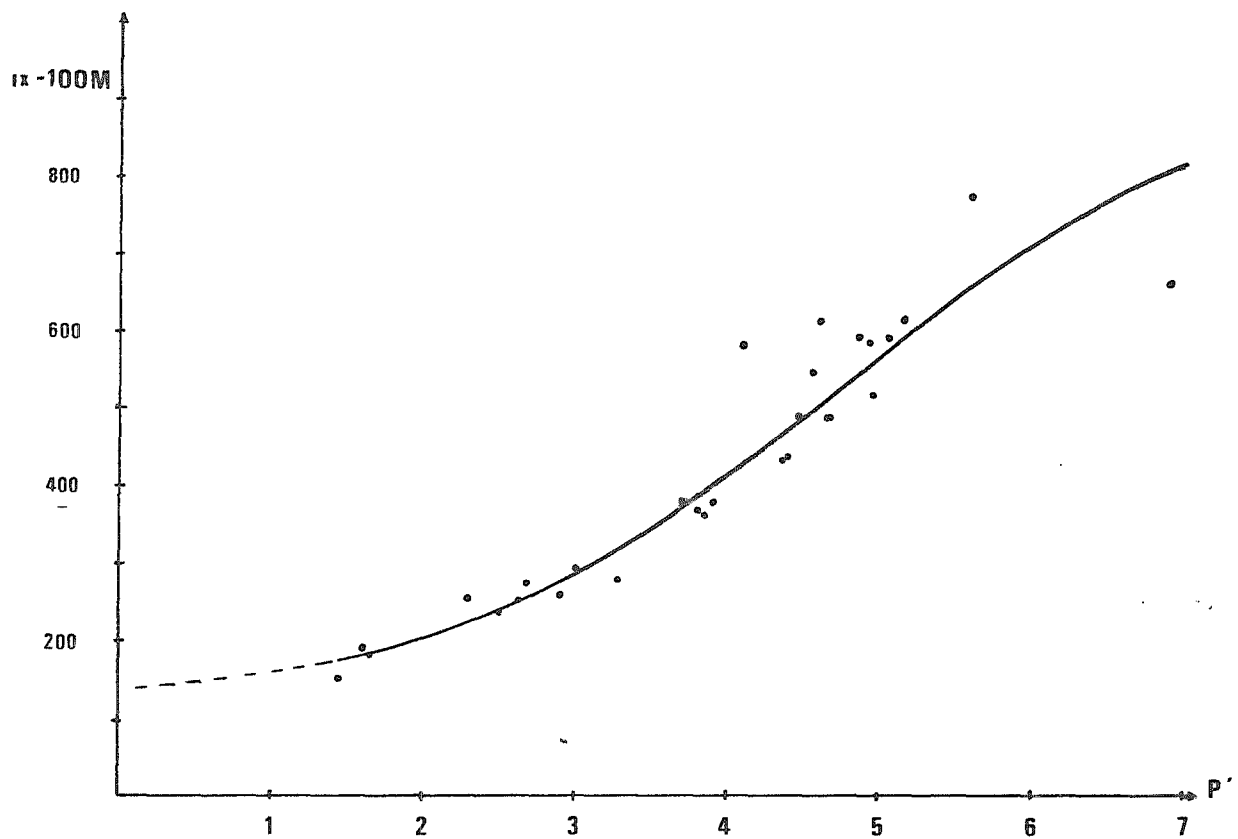


Fig. 18c) Curva Ix-100M vs. P' para metil-cetonas (2-hexanona)

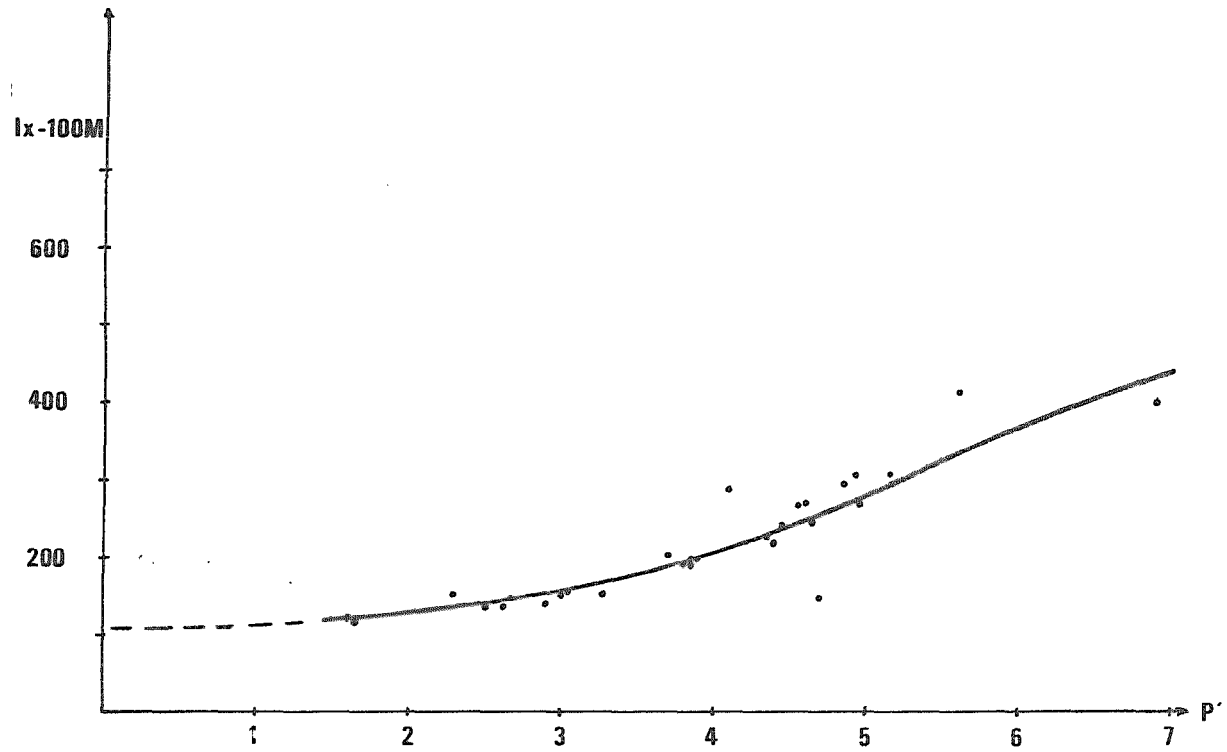


Fig. 18e) Curva Ix-100M vs. P' para éteres (butil-metil, éter)

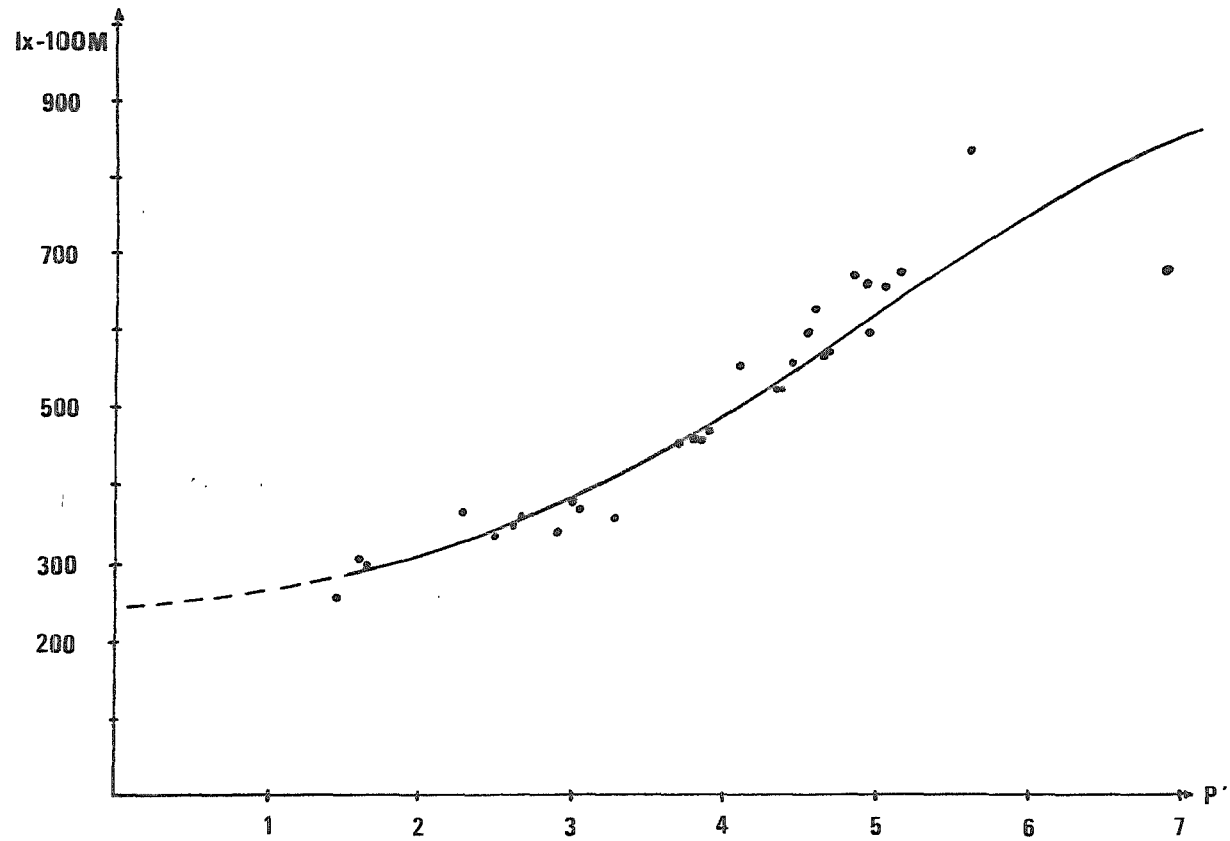


Fig. 18d) Curva Ix-100M vs. P' para acetatos.
(acetato de n-butilo)

Los parámetros obtenidos se tabulan a continuación:

Parámetro	Familia				
	alcoholes	aldehídos	cetonas	ésteres	éteres
A	140	115	130	122	97,5
B	1240	911	810	774	455
C	25,905	24,283	40,950	33,872	43,909
D	0,6934	0,6618	0,7328	0,7193	0,7696
I Inflexión	750	565	530	497	335
Y (P = 1,2)	239,9	179,9	167,7	272,9	113,5
P' (I Inf.)	4,9	5,05	4,65	4,35	5,1
r	0,9529	0,9112	0,9122	0,9907	0,6707
n	29	31	30	31	29

Tabla V.1: Parámetros de la función $I: -100M = A+B/1+C(EMP) - DP'$ para cinco series homólogas.

En la tabla V.1 se puede apreciar como la amplitud, B, aumenta conforme se incrementa la polaridad del grupo funcional que define a la serie homóloga.

Al comparar los valores de $Y_{P=1.2}$ se observa claramente que estos son mayores conforme aumenta la polaridad de la serie homóloga. Solo los ésteres muestran discordancia.

Esta tendencia es explicable en términos de interacciones soluto-disolvente. Si la polaridad del soluto aumenta, mas variadas y de mayor intensidad pueden ser sus interacciones con la fase estacionaria, en particular con fases de muy baja polaridad.

Algo mas que se debe mencionar es lo referente a la dispersión de los datos. Por un lado la dispersión se refleja en el valor del coeficiente de correlación, tal es el caso para las cetonas, aldehídos y ésteres. Por otro lado dicha dispersión está directamente relacionada con la diferencia en selectividad, o afinidad por el soluto, entre una fase y otra.

No parece haber impedimento en pensar que al trazar un gráfico de Ix-100M se obtiene una medida de la interacción entre el grupo funcional y las fases. Es decir podemos considerar a Ix-100M como una medida únicamente de la retención debida al grupo funcional, toda vez que se ha eliminado la contribución debida a la cadena hidrocarbonada.

Por lo tanto: las fases para las que Ix-100M queda notablemente fuera de la tendencia general pueden ser consideradas selectivas, tal es el caso de : Quadrol, hiprosa, Hallcomid M18 y DEGS para los alcoholes.

Para los aldehídos se pueden distinguir las siguientes fases: DEGS, XF-1150, y Zonyl E-7, mismas que sobresalen en la curva trazada para las cetonas. Son fases selectivas para el grupo carbonilo.

Para los acetatos, las fases mas alejadas de la curva promedio son DEGS, octacetato de sucrosa y XF-1150, en tanto que en la curva de los éteres se pueden distinguir apenas dos fases: DEGS y Zonyl E-7

Todo esto indica que, al menos para las fases estudiadas aquí, las interacciones específicas no son capaces de dar lugar a la existencia de fases altamente selectivas, salvo casos muy aislados, por lo que se puede concluir que la retención en general se ve poco afectada por este tipo de interacciones.

Las ecuaciones de la tabla V.1 pueden ser usadas, de manera general, con fines predictivos.

Su uso permite obtener el índice de retención, I, de un soluto en cualquier fase cuya polaridad sea conocida. Al usarlas debe recordarse que describen a una serie homóloga y que no son aplicables, estrictamente, a solutos isómeros ya sea posicionales o estereoquímicos, circunstancia que representa una primera limitación.

Problemas aun mayores surgen en cuanto se intenta trabajar con solutos que estan formados por al menos dos grupos funcionales, por ejemplo el 2-butoxietanol.

En este caso, el problema no es directo y para poder hacer un cálculo predictivo del índice de retención, se deberá realizar el

estudio de la ecuación que describa a la nueva serie homóloga o buscar un método alternativo

V.2.2) Una propuesta mas para calcular índices de retención. Se analizó la posibilidad de manejar la selectividad como un parámetro relativo y no absoluto como lo manejó Snyder. Se encontró que la selectividad relativa, que mas adelante se define, se puede utilizar para predecir índices de retención, incluso de solutos mixtos, con una incertidumbre de entre el 5 y el 10 %.

La selectividad relativa entre dos fases se calculó con la expresión:

$$M_i = \frac{(\Delta \text{ Cte. McReynolds})_i}{(\Delta \text{ Cte. McReynolds})_Y + (\Delta \text{ Cte. McReynolds})_U + (\Delta \text{ Cte. McReynolds})_L}$$

por lo que la selectividad relativa entre dos fases hacia un soluto de tipo i , M_i , representa la diferencia de ellas frente al soluto i referida a la diferencia global de las fases medida como la suma de las diferencias de constantes de McReynolds.

Para calcular el índice de retención se deben conocer:

- .> el índice de retención de Kovats del soluto en una fase 1 (f1)
- .> las constantes de McReynolds de f1 y de la segunda fase que desea emplearse (f2)

Se considera que las interacciones entre soluto y fase estacionaria son del tipo: donador-aceptor de protón y dipolares, por lo que para estudiar un soluto, éste deberá clasificarse dentro de cualquiera de las tres categorías anteriores. En caso necesario podrá considerarse como una especie multifuncional.

Una vez que se tiene $I_x(f1)$ y M_i , se calcula $I_x(f2)$ de acuerdo con la siguiente expresión:

$$I_x(f2) = I_x(f1) * (1 + M_i)$$

En el caso de que los solutos pertenezcan a mas de un grupo, el cálculo se hará de la siguiente manera:

$$I_x(f2) = I_x(f1) * (1 + (\sum M_i / i))$$

Desde luego esto es solo una aproximación ya que se considera que dentro de una molécula multifuncional, la contribución a la retención es determinada en igual medida por cada una de sus partes, por ejemplo la parte aceptora de protones y la donadora en el caso del 2-butoxi-etanol, pero finalmente proporciona una idea razonablemente buena de lo que se puede encontrar.

A continuación se ejemplifica este procedimiento utilizando varios solutos. Como se verá, los resultados pueden considerarse satisfactorios.

Cálculo de $M_i (f_2, f_1)$

La fase 2 es DEGS $P'=5.6$, sus valores característicos están al final de la tabla V.2

Fase 1	P'	Cte. McR. donador	Cte. McR. aceptor	Cte. McR. dipolo	$\sum \Delta$ Cte. McR.
CW-6000	4.58	540	437	577	
Δ Ctes. McR. $(f_2 - f_1)$		211	288	263	762
$M_i (f_2, f_1)$		0.277	0.378	0.345	
CW20000	4.65	536	434	572	
Δ Ctes. McR. $(f_2 - f_1)$		215	291	268	
$M_i (f_2, f_1)$		0.33	0.25	0.42	
DEGAd	5.04	603	665	554	
Δ Ctes. McR. $(f_2 - f_1)$		148	60	288	494
$M_i (f_2, f_1)$		0.30	0.12	0.58	
Suc. octacet.		570	546	671	
Δ Ctes. McR. $(f_2 - f_1)$		181	179	169	529
$M_i (f_2, f_1)$		0.34	0.34	0.32	
XF-1150	4.6	520	669	471	
Δ Ctes. McR. $(f_2 - f_1)$		231	56	369	656
$M_i (f_2, f_1)$		0.35	0.09	0.56	
DEGS	5.6	751	725	840	

TABLA V.2) Valores de M_i para cinco fases respecto a DEGS (fase 2)

2. - Cálculo de $I_x(f_2)$, utilizando $I_x(f_1)$ y $M_i(f_2, f_1)$.

Se utilizaron los siguientes datos (tomados de la literatura, 51)

Fase	soluto		
	Pentanol	THF	Isopropanol
CW 20M	1223	883	883
CW 6M	1227	882	886
Zo-E7	1053	912	766

y se procedió al cálculo de $I_x(f_2)$ usando $M_i(f_2, f_1)$ del inciso anterior:

a) caso del pentanol. Este soluto es un alcohol, que se puede clasificar, sin problemas, como un donador de protón y por lo tanto:

$$I_{nC_5OH}^{F_2} = I_{nC_5OH}^{F_1} (1 + Me)$$

cuando $f_1 = CW-20M$

$$\begin{aligned} I_{nC_5OH}^{DEGS} &= I_{nC_5OH}^{CW-20M} (1 + 0.33) \\ &= 1223 (1 + 0.33) = 1627 \end{aligned}$$

de tablas:

$$I_{nC_5OH}^{DEGS} = 1467$$

por lo que se tiene un error relativo porcentual de:

$$\frac{1627 - 1467}{1467} * 100 = 10.9 \%$$

b) Caso del THF. Soluto caracterizado como aceptor de protones.

$$I_{\text{THF}}^{\text{DEGS}} = I_{\text{THF}}^{\text{F1}} (M_d + 1)$$

cuando f1 es CW-20M :

$$I_{\text{THF}}^{\text{DEGS}} = 883 (1 + 0.25) = 1104$$

de tablas: $I_{\text{THF}}^{\text{DEGS}} = 1164$

por lo que se tiene un error relativo porcentual de :

$$\frac{1104 - 1164}{1164} * 100 = 5\%$$

Las tablas 6 y 7 contienen los datos correspondientes a varios solutos mas, y solo se dará aquí un ejemplo mas.

c) Caso del 2-butoxi-etanol. Por un lado es un donador de protón pero por otro también es un aceptor.

$$\text{Fase 1: Zo-E7 ; } I_{\text{2-Btxol}}^{\text{ZoE7}} = 1280$$

$$M_e (\text{DEGS, Zo-E7}) = 0.42$$

$$M_d (\text{DEGS, Zo-E7}) = 0.19$$

por lo tanto, si se considera un incremento promedio en la retención se tiene:

$$\begin{aligned} I_{\text{Btxol}}^{\text{DEGS}} &= 1280 \left[1 + \left(\frac{0.42 + 0.19}{2} \right) \right] \\ &= 1280 (1 + 0.305) \\ &= 1670 \end{aligned}$$

En tablas se encuentra: $I_{\text{Btxol}}^{\text{DEGS}} = 1668$ por lo que se obtiene un error por exceso de solamente 0.1%

Desde luego seria de esperar mejores resultados, si se contara con un procedimiento adecuado para ponderar la importancia que, dentro de los diferentes tipos de solutos, tiene cada grupo constituyente a la retención, asimismo se supone que al tomar mas solutos tipo, no tres sino cinco o los diez de McReynolds, las predicciones resulten mas acertadas.

SOLUTO/AFA3E 2		EG-E7	NF-1150	CW-20M	CEGAa
2-etilhexanal (a)	I (f1)	1299	1329	1197	1000
en DEGS 1460	I (*)	1539	1448	1496	1456
		5%	0.8%	2.5 %	0.3%
2,2-dimetoxipropano (a)	I (f1)	887	843	831	---
en DEGS 1163	I (*)	1056	919	1009	---
		9%	21%	11 %	---
2-butoxi-etanol (c)	I (f1)	1280	1400	1392	1473
en DEGS 1668	I (*)	1670	1798	1796	1782
		0.1%	2.4%	7.6%	6.8%
n-pentanol (d)	I (f1)	1053	1226	1223	1298
en DEGS 1467	I (*)	1495	1655	1627	1687
		2%	13%	11%	15 %
T.H.F. (a)	I (f1)	912	944	883	979
en DEGS 1164	I (*)	1085	1029	1104	1096
		6.6%	11.6%	5 %	6 %
Ciclopentanol (d)		1085	1290	1287	1390
en DEGS 1569		1541	1742	1643	1807
		1.8%	11%	4.7%	15 %
2-cloro-etanol (b)	I (f1)	1027	1332	1353	1433
en DEGS 1672	I (*)	1365	1772	1799	1906
		18%	6%	7.5%	14%

Cloruro de etilano	I (f1)	853	1075	1061	1127
en DEGS 1335	I (*)	1104	1425	1416	1532
		17%	7%	6%	15%
Cicloformo (e)	I (f1)	767	971	1005	1045
en DEGS 1225	I (*)	993	1237	1343	1421
		19%	4.7%	9.3%	15.6%

TABLA V.3: Índices de retención calculados usando los valores de M_1 .

- a.- soluto aceptor de protones
- b.- molécula con las tres funcionalidades (dipolo, aceptor y donador de protones)
- d.- soluto donador de protones
- c.- funcionalidad a y c.
- e.- soluto con funcionalidad mixta dipolo y aceptor de H
- I: (*).- índice de retención calculado.

V.2.3) El índice de retención de Kovats y k' .

De la definición de índice de retención para un soluto x , I_x , se tiene :

$$I_x = 100 N + 100 [(\log V_x' - \log V_N') / (\log V_{N+1}' - \log V_N')]$$

Dado que se puede escribir: $\log V' = a + bN$ y análogamente:

$$\log V_{N+1}' = a + b(N+1)$$

la diferencia: $\log V_{N+1}' - \log V_N'$ es igual a b por lo que el índice de retención se puede reescribir como:

$$I_x = 100 \left[N + \frac{\log V_x' - \log V_N'}{b} \right]$$

El índice de retención también puede expresarse en la forma:

$$I_x = \frac{100}{b} \left\{ \log V_x' - a \right\}$$

donde a y b son la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente, de la recta que describe el comportamiento de los hidrocarburos.

De la última expresión se obtiene:

$$\log V_x' = \frac{b I_x}{100} + a \quad (3.1)$$

de la definición de k' , se tiene que $V' = k' V_0$. Sustituyendo lo anterior en la expresión de $\log V'$ se tiene:

$$k' = \frac{1}{V_0} \left[10^{\frac{b}{100} I_x + a} \right]$$

De acuerdo con esta relación, se puede calcular el factor de capacidad k' para un soluto x si se conocen a, b y V_0 de la columna a utilizar y si se puede estimar el I_x en dicha columna. Dicho de otra manera, si se quiere calcular el factor de capacidad k' para un soluto cualquiera x , se debe:

a) Determinar a, b y V_0 de la columna. Esto se puede hacer fácilmente al inyectar una mezcla de hidrocarburos lineales y utilizar los datos de t_r obtenidos para calcular A, B y t_0 usando la ecuación:

$$\log t_r' = A + BC I \dots \dots \dots (3.2)$$

Al comparar las ecuaciones 3.1 y 3.2, se pueden establecer las siguientes igualdades:

$$a = A + \log F_0 ; F_0 - \text{flujo de la fase móvil en ml/s}$$

$$b = BC(100)$$

$$V = F \cdot t$$

Ambas ecuaciones están relacionadas por el volumen muerto V_0 . En la literatura se encuentran reportados datos de b mas no así de a .

a es la ordenada al origen de la ecuación $\log V'$ vs. número de átomos de carbono, por lo que corresponde a: $\log(Vr_0 - V_0)$ para el homólogo cero de los hidrocarburos. Vr_0 corresponde al volumen de retención esperado para el hidrocarburo hipotético de cero átomos de carbono. Todos los valores de a evaluados experimentalmente son negativos, menores conforme la polaridad de la fase aumenta.

Fase	OV-17	CW-20M	TCEP
a	-0.9930	-1.1813	-1.4849



Como se puede apreciar, la ordenada al origen depende de dos parámetros:

V_{r_0} - que depende en principio solo de la naturaleza de la fase, ya que siempre está asociado al comportamiento de los hidrocarburos.

V_0 - que puede determinarse de manera sencilla para cada columna.

La predicción de k' requiere del conocimiento de a . Una manera de evitar hacer la regresión lineal sería contar con valores tabulados de V_{r_0} . De esa manera solo se tendría que evaluar V_0 (valor que serviría para calcular a y que también se usaría explícitamente en el cálculo de k')

Resulta claro que esta parte del tratamiento, sea que se haga la regresión lineal o que se usen valores tabulados no constituye en realidad un gran problema sino, a lo mas, un poco de trabajo.

Por lo que se refiere al cálculo de los índices de retención el problema es mas delicado, ya que las imprecisiones que en esto se tengan repercutirán en k' de manera muy importante.

Las dos propuestas presentadas en este trabajo tratan de ser de carácter general y por los resultados obtenidos se aprecia que a pesar del grado de imprecisión que presentan se pueden considerar favorables.

Si se desea evaluar el cambio en k' al cambiar de una fase 1 a otra (fase 2) se puede usar la expresión:

$$k_2' = k_1' \left[\frac{10^{a_2 + b_2 I_2}}{10^{a_1 + b_1 I_1}} \right]$$

que supone que $V_{o_2} = V_{o_1}$ y en la que es claro que k_2' sera mayor o menor que k_1' dependiendo del valor que tenga el factor entre corchetes.

Conforme la polaridad de la fase dos aumenta las tendencias observadas para a , b e I son las siguientes:

a decrece, b decrece pero I aumenta

esta es la razón por la que no es trivial visualizar el cambio que experimentara k' al aumentar la polaridad de la fase.

A través de la evaluación de las nuevas k' y por lo tanto de las nuevas α , se pueden planear mejoras en la resolución. Este hecho, puede constituir un avance hacia el planteamiento de una metodología eficaz en la elección de fase estacionaria.

V.2.4) I_x, k', α . Un modelo de predicción.

En la fase 1, se puede hablar de la selectividad para dos solutos cualesquiera como:

$$\alpha = \frac{K_{s2}'}{K_{s1}'} = \frac{V_{s2}' \cdot V_{o1}'}{V_{s1}' \cdot V_{o2}'}$$

por tratarse de la misma columna $\alpha = \frac{V_{s2}'}{V_{s1}'}$,

como se ha visto, en una columna:

$$\log V_{s1}' = (bI)_1 / 100 + a$$

$$\log V_{s2}' = (bI)_2 / 100 + a$$

por lo que se puede escribir:

$$\log \alpha_1 = [b/100] * [I_{s2} - I_{s1}]_1 \quad ; \quad i = \text{fase 1}$$

de donde:

$$\alpha_1 = 10^{\frac{b}{100} (I_{s2} - I_{s1})_1}$$

analogamente se puede expresar:

$$\alpha_{II} = 10 \frac{b_2}{100} (I_{s2} - I_{s1})_{II} \quad ; II=fase2$$

y para comparar selectividades basta tomar el cociente: $\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$

por lo tanto:

$$\alpha_2 = \alpha_1 \left\{ \frac{10 \frac{b_2}{100} (I_{s2} - I_{s1})_{II}}{10 \frac{b_1}{100} (I_{s2} - I_{s1})_I} \right\}$$

Esto significa que para calcular α_{II} se hace necesario:

- a) determinar α_I .
- b) conocer b_1 y b_2 .
- c) predecir de la mejor manera los índices de retención a utilizar.

V.3) ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES SOLUTO-FASE ESTACIONARIA

V.3.1) El volumen específico y P' .

Utilizando los datos de volumen específico (V_g) reportados por Celanese (51), se estudio la tendencia, para series homólogas, de V_g y $\log V_g$ al aumentar P' , encontrandose en general una tendencia creciente que se invierte a $2.5 < P' < 3.0$ para proporcionar curvas como las que se muestran en la fig. 19.

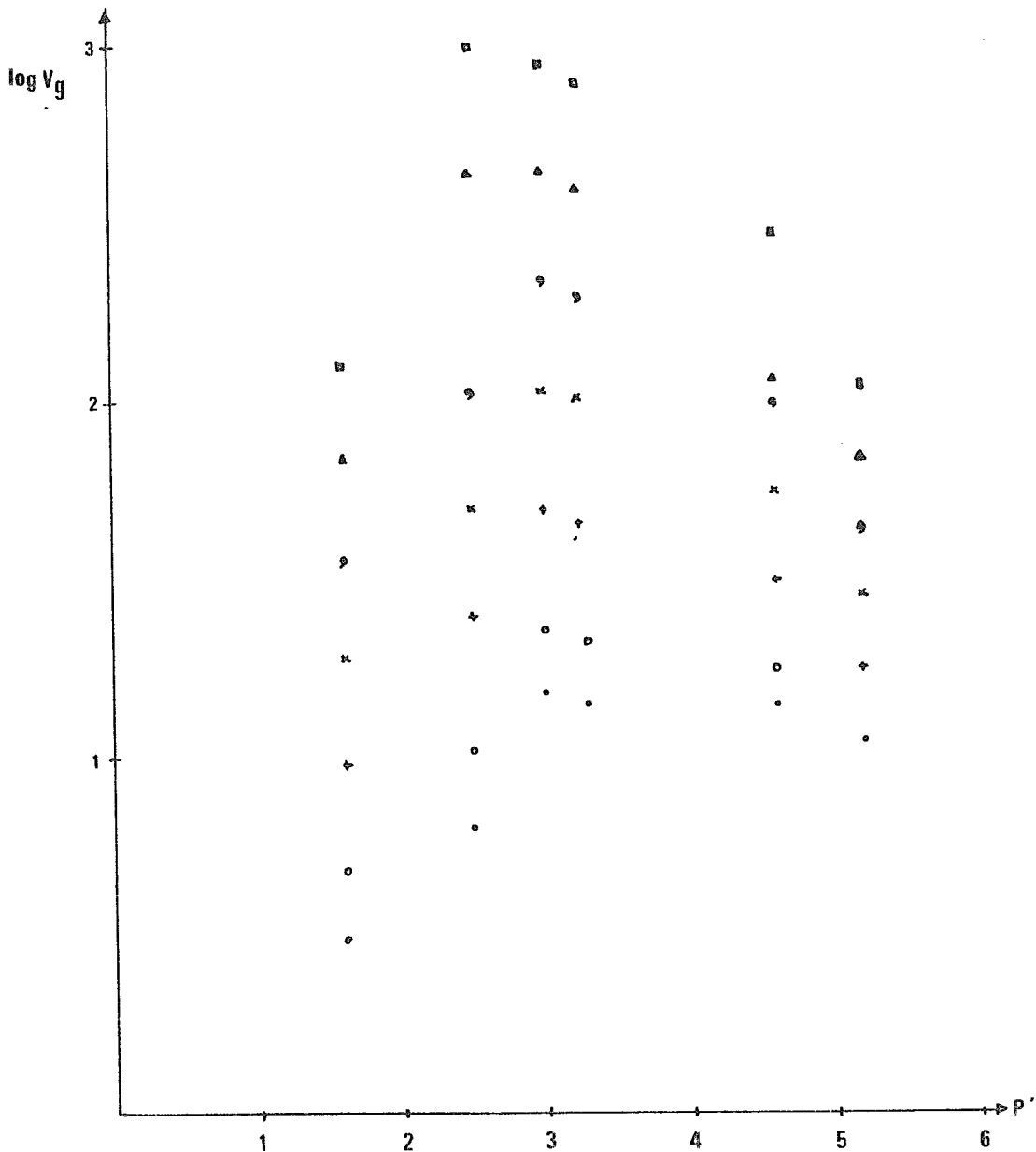


Fig. 19a) Log V_g vs. P' para los n-alcoholes

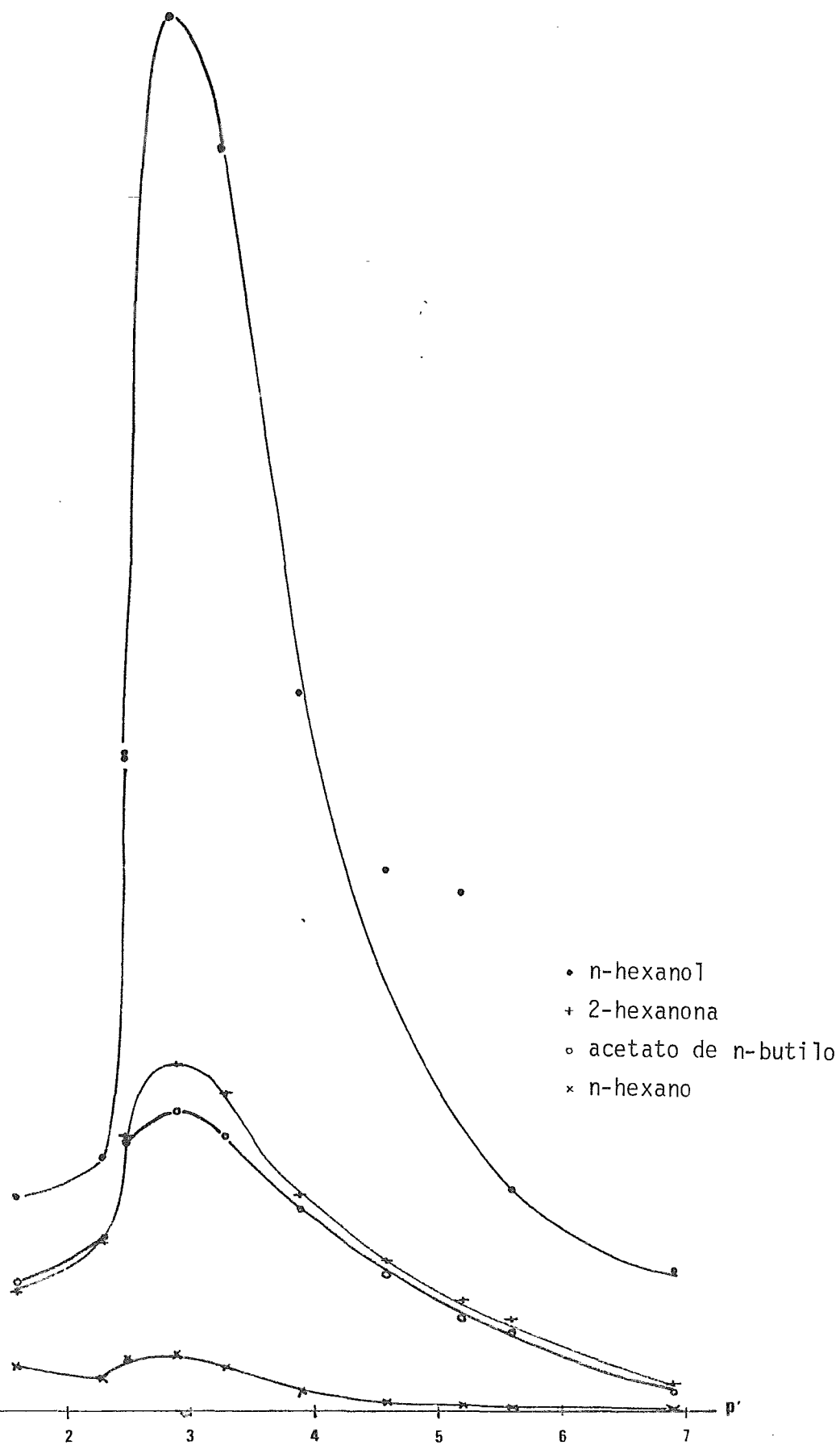


Fig. 19b \triangleright V_g vs. P' para algunos solutos.

Por otro lado, las gráficas de la figura 20 muestran la dependencia que existe entre lo que se llamará en lo sucesivo $\log(Vg)_{cr}$ y P' .

$\log(Vg)_{cr}$ es el logaritmo del cociente del volumen específico de un soluto X en una fase cualquiera, relativo al volumen específico de ese mismo soluto en una fase no polar. En particular se uso SE-30 como fase de referencia.

De manera general se pueden hacer las siguientes observaciones:

a) En todas las familias hay una tendencia a tomar valores mayores de $\log(Vg)_{cr}$ al aumentar P' , la cual alcanza a manifestarse solo hasta P' igual a tres, aproximadamente. Esto es congruente con la forma de las curvas de la fig. 19

b) Asimismo, todas las familias de curvas se invierten ($P'=3$) colapsándose, casi completamente, en las proximidades de $P'=3.9$

c) Después del punto de colapso, hay una inversión en el orden de las curvas; la retención relativa, $\log(Vg)_{cr}$, es contraria a la que se encuentra antes del punto de cruce.

d) La posición sobre el eje vertical de cada serie homóloga, esta directamente relacionada con la polaridad de su grupo funcional; a mayor polaridad del grupo funcional mayores son los valores de $\log(Vg)_{cr}$ para esta serie homóloga.

e) A P' menor que 3.9, las curvas que describen a una serie homóloga están mas dispersas, es decir mas separadas, cuanto mayor es la diferencia en los puntos de ebullición de los solutos que describen.

f) Para P' superior a 3.9, las curvas asociadas a una serie homóloga estan mas separadas entre sí cuanto mas diferencia en sus valores de solubilidad en agua se encuentra.

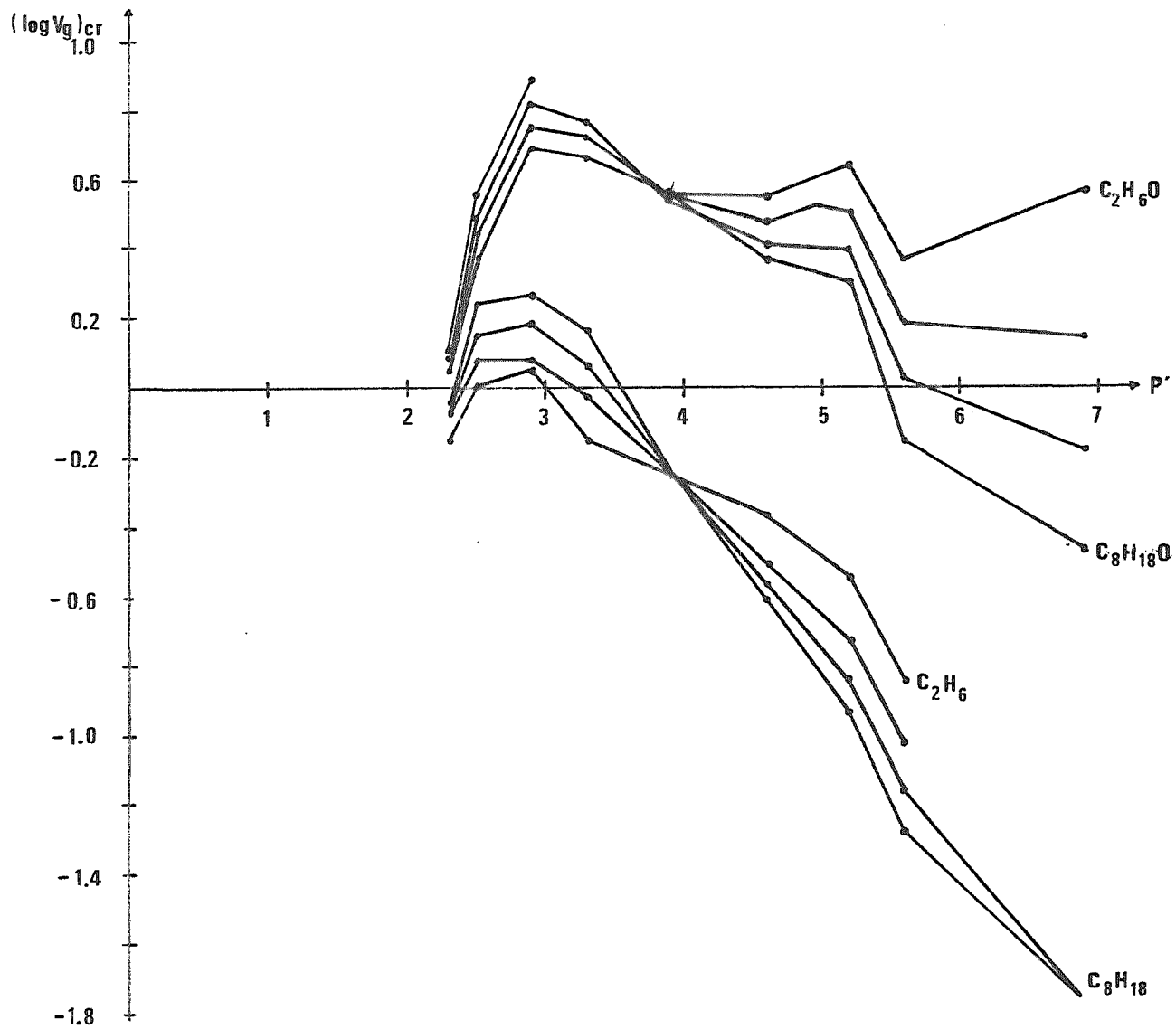


Fig. 20a) $\log Vg_{cr}$ vs P' para: n-alcoholes y n-alcanos.

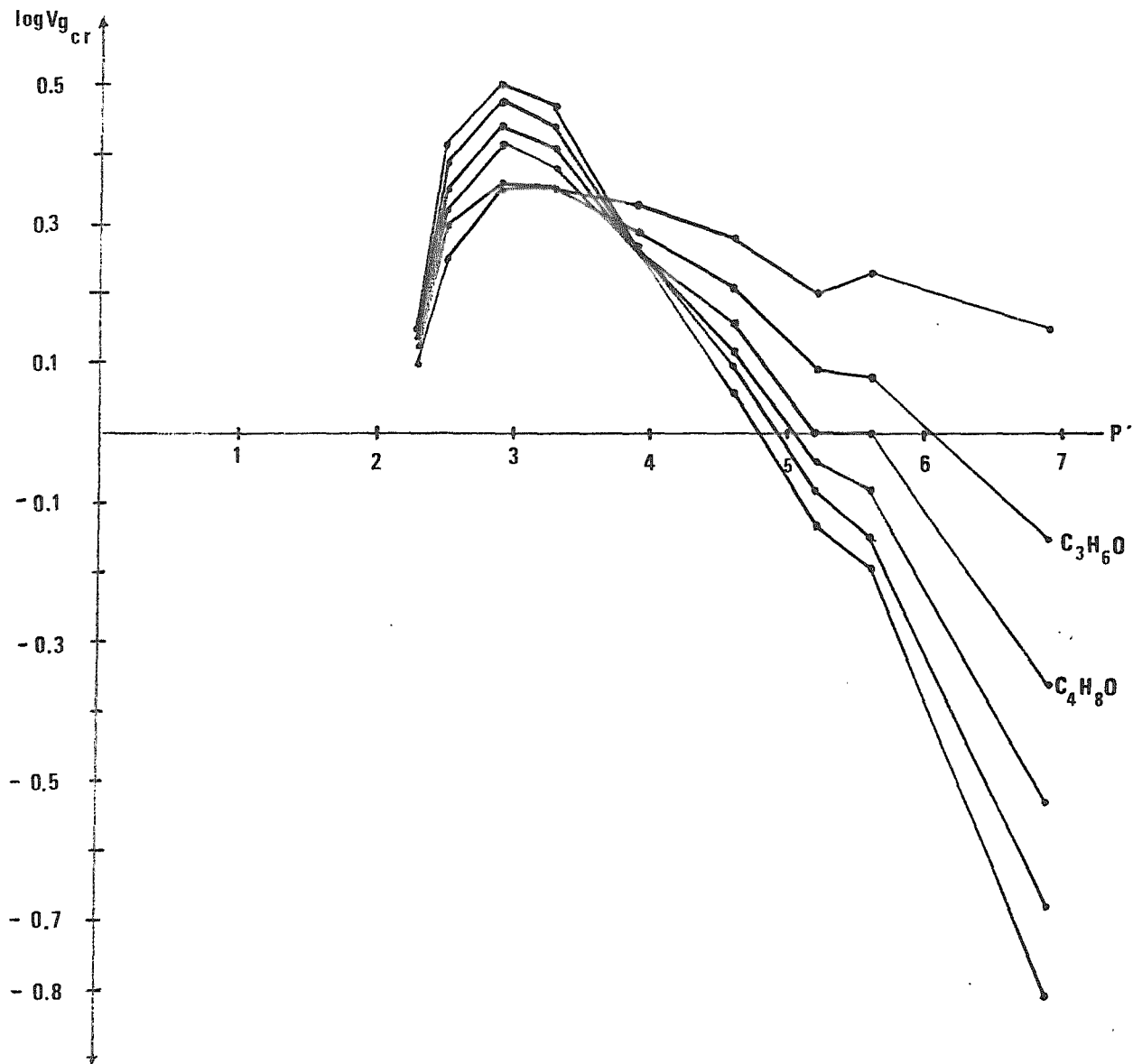


Fig. 20b $\log Vg_{cr}$ vs P' para aldehídos

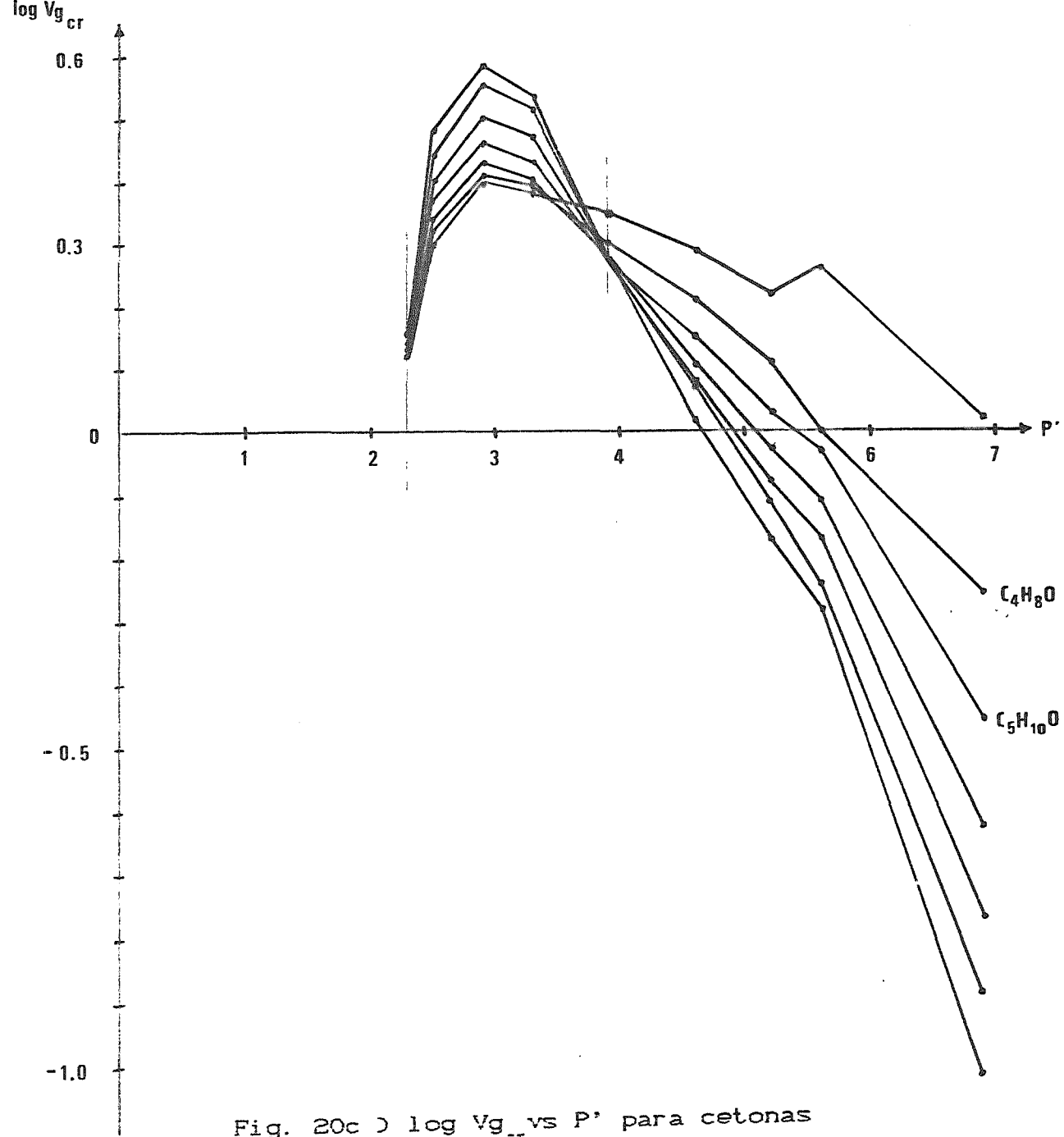


Fig. 20c) $\log V_{g_{cr}}$ vs P' para cetonas

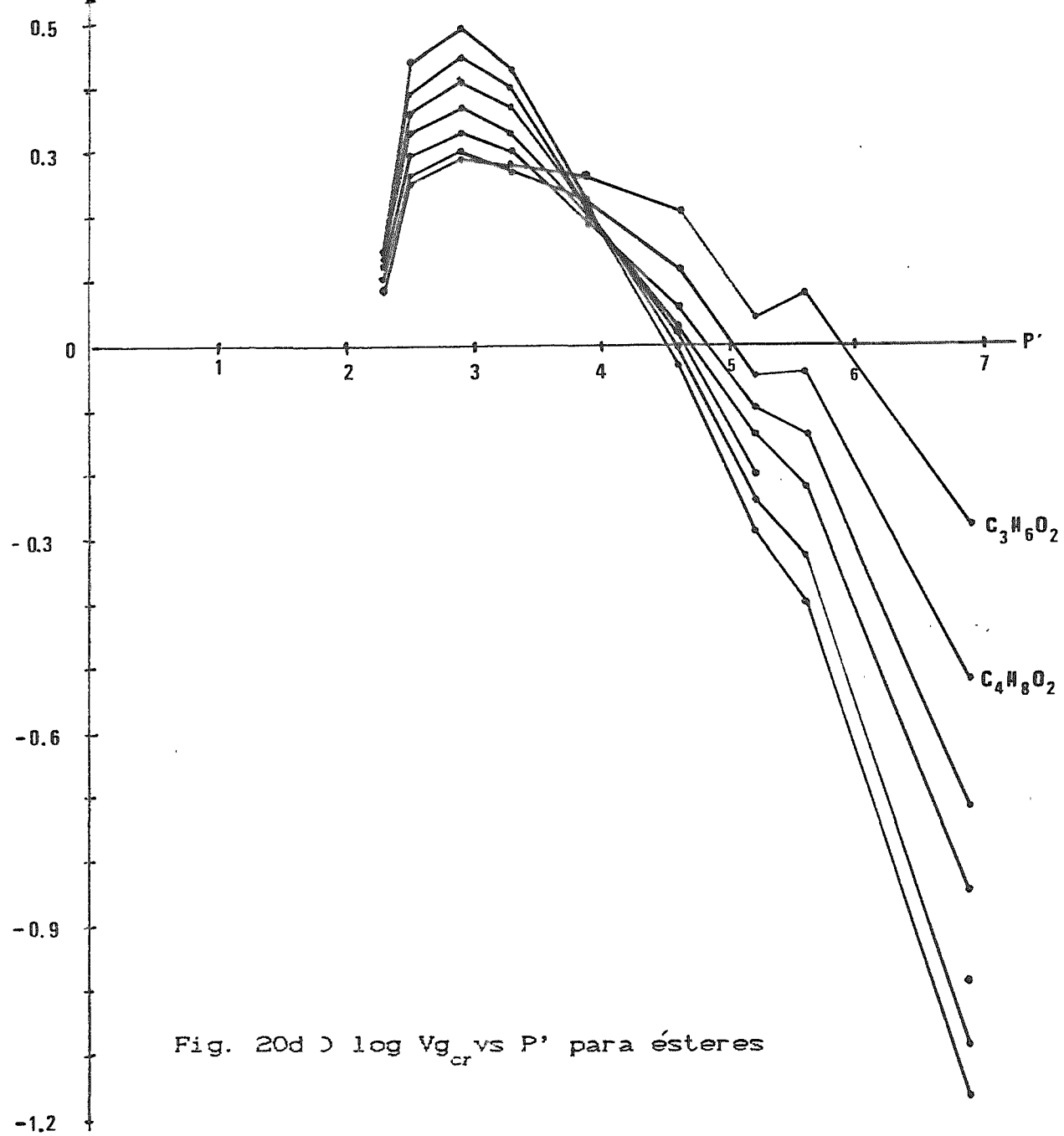


Fig. 20d $\log Vg_{cr}$ vs P' para ésteres

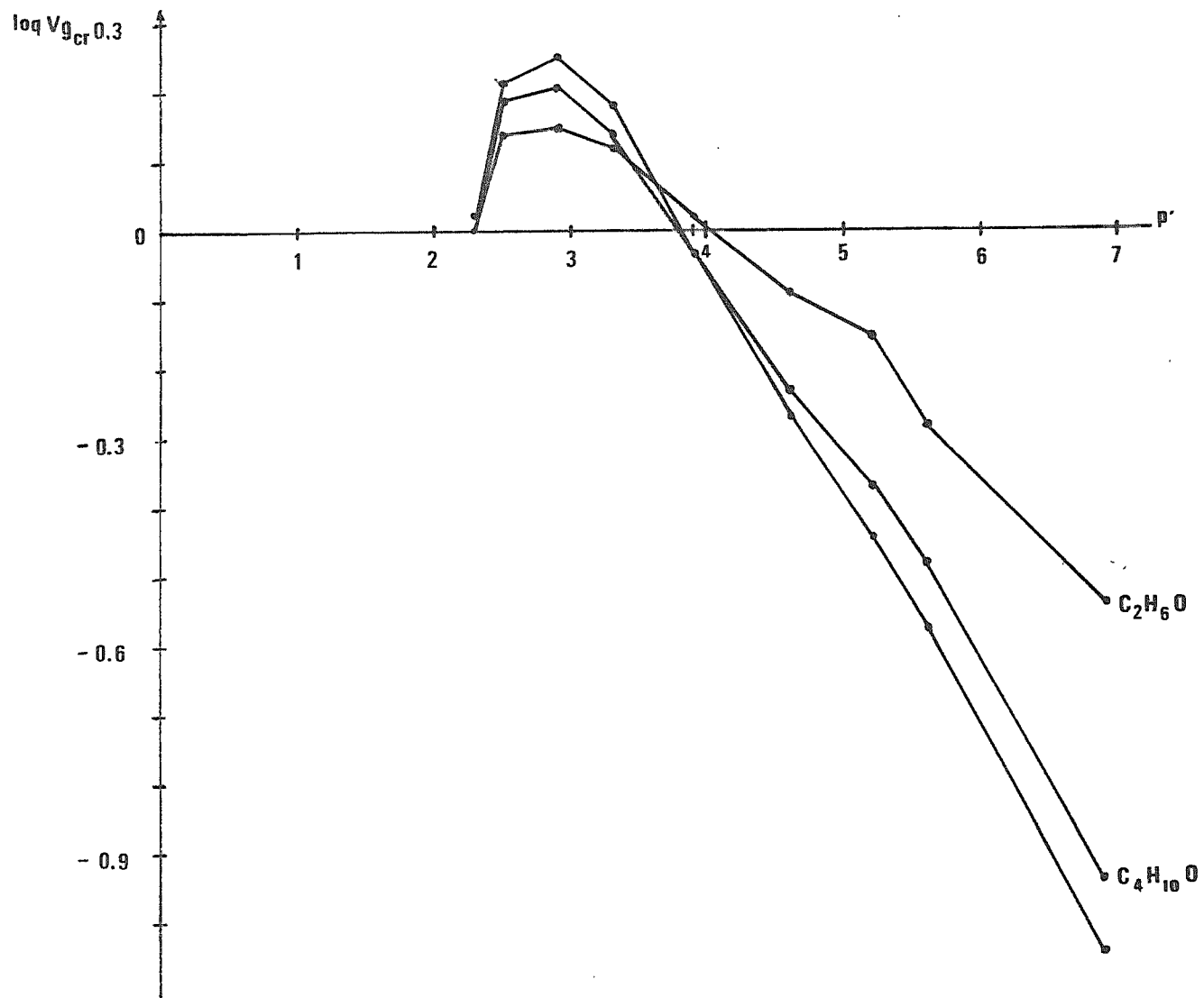


Fig. 20e $\log V_{g_{cr}}$ vs P' para éteres

Con el fin de enfatizar el significado de las gráficas obtenidas, se hará un análisis breve de lo que podría esperarse.

a) Lo que ocurre en la fase de referencia:

a.1) Caso de un soluto no polar.

Dada su naturaleza y la de la fase de referencia, es de esperar que solo interactúe a través de fuerzas de dispersión.

El incremento en V_g al aumentar el número de carbonos dentro de la familia de los hidrocarburos, es un reflejo de la creciente polarizabilidad de los solutos, como se manifiesta en el aumento de su índice de refracción y puntos de ebullición, parámetros directamente relacionados con la polarizabilidad.

Tabla V.4 : Relación entre No. de Carbonos y punto de ebullición.

No. C	hidroc.	n-OH	cetona	aldehído	éster	éter
2	-88	78	----	21	---	---
3	-42.1	97	57	49	58	
4	-0.5	117	80	75	77	35
5	36.1	138	102	103	102	71
6	69	157	127	131	126	
7	98	176	152	153	142	

a.2) Caso de solutos polares.

Este tipo de solutos puede interaccionar con la fase no polar a través de dispersión y mediante dipolo-dipolo inducido. Estas últimas serán tanto mayores cuanto mayor sea el momento dipolar del soluto.

De acuerdo a lo anterior es de esperar que en la fase de referencia :

- .> Dentro de una serie homóloga V_g aumente si el punto de ebullición aumenta.
- .> Para solutos de familias diferentes, V_g sea mayor para los solutos mas polares.

Antes de especular respecto al caso de las fases polares, cabe hacer la siguiente aclaración. Se llamará fase polar , f_p , a cualquiera que no sea la de referencia, si bien de antemano sabemos que entre ellas existen algunas realmente polares y otras que manifiestan esta característica en forma menos intensa; bajos valores de P' .

b) Fase polar.

b.1) Solute no polar.

En una fase polar, f_p , un soluto no polar intreractúa básicamente a través de:

- .> Dispersión
 - .> Dipolo-dipolo inducido
- ambas dependientes de la polarizabilidad del soluto.

Un tercer factor, que se manifestará mas claramente en tanto la fase sea mas polar, y rigurosamente el soluto mas apolar, es lo que en este trabajo se denominará heterofobicidad, es decir la no afinidad entre solutos y fases de naturaleza diferente.

b.2) Solute polar.

Este tipo de solutos puede ser retenido en una fase polar gracias a los siguientes tipos de interacción:

- .> dispersión
- .> dipolo-dipolo inducido
- .> dipolo-dipolo
- .> específicas

Las dos primeras son interacciones que dependen de la polarizabilidad del soluto, las otras, en el caso mas general, dependen de características tanto del soluto como de la fase estacionara involucrados.

Por todo lo anterior, sería de esperar que al aumentar P' :

- .> Solutos no polares: presenten mayores valores de V_g , en tanto no sea importante la heterofobicidad ya que ésta hará que decrezcan.
- .> Solutos polares: manifiesten, a todo lo largo del eje P' , una tendencia creciente en sus valores de V_g .
- .> Solutos medianamente polares: tengan comportamientos entre los dos extremos anteriormente planteados.

Al tomar en las ordenadas $\log(V_g)_p / (V_g)_{np}$ para cada soluto se está restando, de las interacciones totales en la fase p , las que se dan entre el soluto y la fase no polar np .

Tomando en cuenta todo lo anterior se puede iniciar el proceso de análisis de las gráficas.

Considerese en primer lugar la forma típica de las curvas, fig. 21

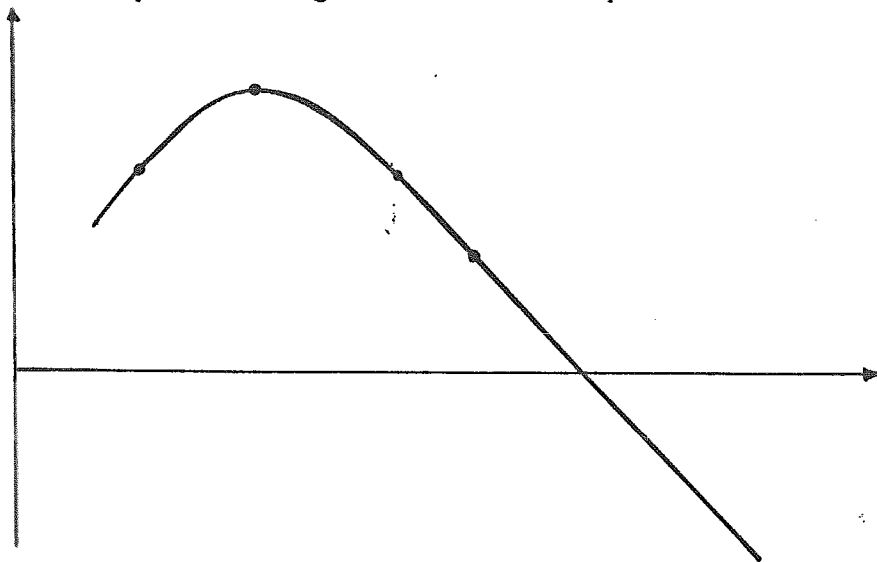


Fig. 21

El aumento en $\log(Vg)_{cr}$ al ir de A a B, corresponde al incremento de las interacciones dipolo-dipolo inducido cosa que es congruente con la especulación vertida en líneas anteriores. Esto es aplicable a todo el intervalo $P' < B$.

La pendiente negativa que aparece en el tramo B-C, y en general para $P' > B$, indica que la heterofobicidad se hace mas importante que las interacciones dipolo-dipolo inducido y consecuentemente el volumen específico, Vg , decrece.

Con D se ha marcado el punto en el que prácticamente se cruzan todas las líneas asociadas a la serie homóloga. Es el valor de P' en el que la retención relativa no depende del peso molecular del soluto. De esto se deduce que los efectos dispersivos y los heterofóbicos son proporcionales al peso molecular del soluto y proporcionales entre si.

Al aumentar el número de carbonos en la cadena de un soluto, se incrementan su polarizabilidad y su peso molecular, por lo que se manifiestan dos efectos contrarios : a) el aumento en Vg , al aumentar la polarizabilidad b) el decremento en Vg al disminuir su solubilidad en agua. P' es una medida de la solubilidad en agua de las fases, por lo que al disminuir la solubilidad en agua del soluto es de esperar que Vg disminuya.

En $P'=3.9$ el valor de $\log(Vg)_{cr}$ esta asociado exclusivamente a las interacciones dipolo-dipolo y específicas entre los solutos y la fase estacionaria, es por ello que:

- a) Todas las líneas de una serie homóloga coinciden generando un punto de cruce.
- b) $\log(Vg)_{cr}$ tiene valores que decrecen segun decrece la polaridad de la serie homóloga, se tiene:

alcoholes > aldehídos cetonas > ésteres > aromáticos > éteres > hidrocarburos

Resumiendo:

A) P' fija

A. I) $P' < 3.9$

a) Diferentes tipos de solutos presentarán mayores diferencias en V_g , y por lo tanto también en $\log(V_g)_{cr}$, cuanto mas diferentes sean entre sí.

Los mayores valores de V_g corresponden a los solutos mas polares.

b) Dentro de una misma serie homóloga, las diferencias en $\log(V_g)_{cr}$ estan asociadas con las diferencias en polarizabilidad de los solutos, o lo que es equivalente, con sus diferencias en índice de refracción o puntos de ebullición (para solutos no asociados) .Este último es el criterio mas accesible para el cromatografista.

A. II) $P' = 3.9$

En este valor de P' $\log(V_g)_{cr}$ es una medida exclusivamente de las interacciones entre los grupos funcionales y la fase estacionaria ya que los efectos por la presencia de la cadena: dispersivos, de dipolo-dipolo inducido y heterofobicidad se encuentran compensados.

A. III) $P' > 3.9$

$\log(V_g)_{cr}$ será mayor cuanto mas polar sea el soluto analizado. Dentro de una serie homóloga las diferencias en $\log(V_g)_{cr}$ serán mayores cuanto mayor diferencia en su solubilidad en agua se encuentre (tabla 12). Esta tendencia se hace mas notable cuanto mayor es P' , es decir cuando se trabaja en fases altamente polares.

Familia	2	3	4	5	6	7
Alcoholes				2.7 (22)	0.8 (20)	0.18 (13)
Aldehidos		20 (20)				0.02 (20)
Me-cetonas	26.7 (20)	6 (25)	1.75 (20)			
Hidrocarburos		6.5 (18)		0.036 (16)	0.014 (15)	

Tabla V.5 Solubilidades en agua. Entre paréntesis la temperatura en °C a la que fue determinada.

B) Incremento en P'

B.I) $P' < 3.0$

Al cambiar la polaridad de la fase, se encontrará un incremento en los valores de V_g hasta aproximadamente $P'=3.0$

B.II) $P' > 3.0$

Para el rango $P' > 3.0$ se encuentran, sistemáticamente, valores de $\log(V_g)_{cr}$ cada vez menores, la caída en este parámetro es mas marcada para los solutos menos polares; dentro de una serie homóloga esto corresponde a los de mayor peso molecular.

Como se puede observar en las gráficas de las fig. 19 y 20 en general hay concordancia entre lo previsto en el análisis y los resultados encontrados, y así vemos como:

a) MeOH, el mas polar de los solutos incluidos en este estudio, presenta una tendencia creciente en sus valores de $\log(V_g)_{cr}$ prácticamente a todo lo largo del eje P' .

b) Los hidrocarburos, solutos apolares, presentan valores crecientes de $\log(V_g)_{cr}$ solo hasta valores de P' entre 2.9 y 3.5, momento en el que empieza a ser dominante el efecto de heterofobicidad, mismo que los conduce a presentar, a partir de ese momento, valores mas pequeños de $\log(V_g)_{cr}$

c) Las cetonas, como ejemplo de solutos medianamente polares, presentan las mismas tendencias que los hidrocarburos pero con valores siempre por encima de ellos. Por otro lado, en tanto los hidrocarburos presentan una caída pronunciada y los alcoholes una muy leve conforme P' aumenta, las cetonas presentan una pendiente intermedia entre estos dos extremos.

P' es una medida de la solubilidad en agua de las fases, si la heterofobicidad se considera como la no afinidad o rechazo entre solutos no polares y disolventes o fases polares, es de esperar que para solutos apolares este rechazo se alcance a bajos valores de P' . Si disminuye el carácter no polar disminuye la tendencia heterófila y la pendiente es menos negativa por lo que se tarda mas en alcanzar al eje P' .

Esto se observa claramente en las gráficas de la fig. 20 y así los hidrocarburos cortan al eje P' antes que los éteres, aromáticos, ésteres, cetonas, aldehídos y alcoholes. En el caso extremo de los alcoholes muchos de ellos no cruzan nunca el eje de P' .

V.3.2) La influencia del grupo funcional en el comportamiento de V_g como una función de P' .

Al tomar la diferencia $\log V_g - nb$ es de esperar que se tenga una medida de la retención determinada por el grupo funcional.

Los resultados obtenidos al tomar dicha diferencia en función de P' para varias series homólogas se ilustran en la fig.22.

En ella es posible apreciar como para solutos poco polares, se obtiene prácticamente una meseta lo que indica la poca selectividad que las fases muestran por esos grupos funcionales (carbonilo, éster y éter).

Esta conclusión es acorde con la obtenida del análisis de la curva Ix-100M contra P' .

Para los hidrocarburos es observable una caída permanente a lo largo de todo el eje de P' atribuible al efecto de heterofobicidad que entra en juego.

En el caso de los alcoholes, en donde tanto los efectos por heterofobicidad como los de dispersión son secundarios, se observa una tendencia creciente que solo se modifica a P' elevadas.

La diferencia entre $\log V_g$ y $\log V_g - nb$ es un reflejo directo de las interacciones entre la cadena del soluto y la fase estacionaria. Del análisis de $\log V_{g_{cr}}$ se concluyó que a $P' = 3.9$, se manifiestan exclusivamente las interacciones grupo funcional-fase estacionaria.

Al tomar dicho punto como referencia haciendo coincidir las curvas $\log V_g$ y $\log V_g - nb$, (Fig.23), se observa lo siguiente:

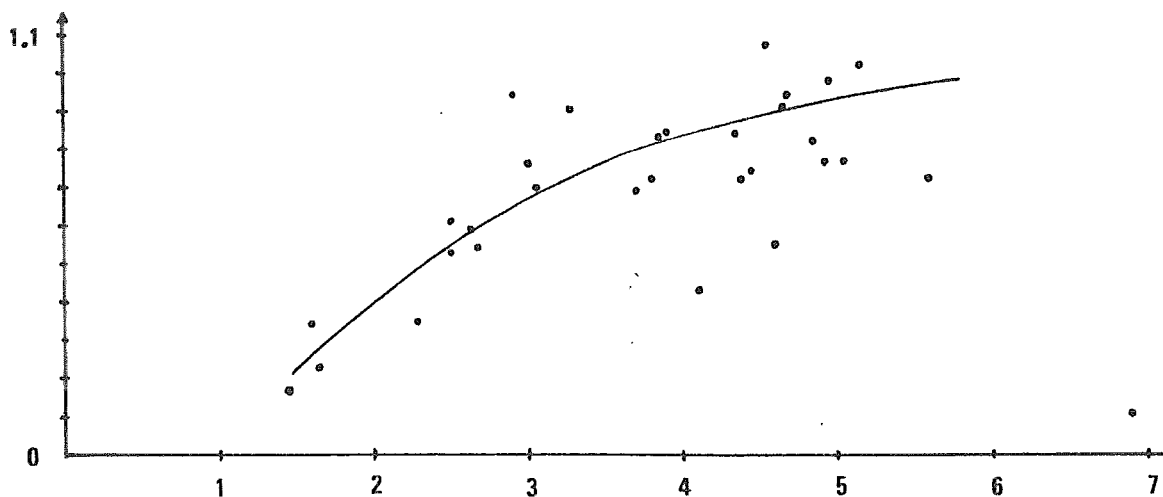


Fig. 22a) Log Vg-nb para alcoholes (1-hexanol)

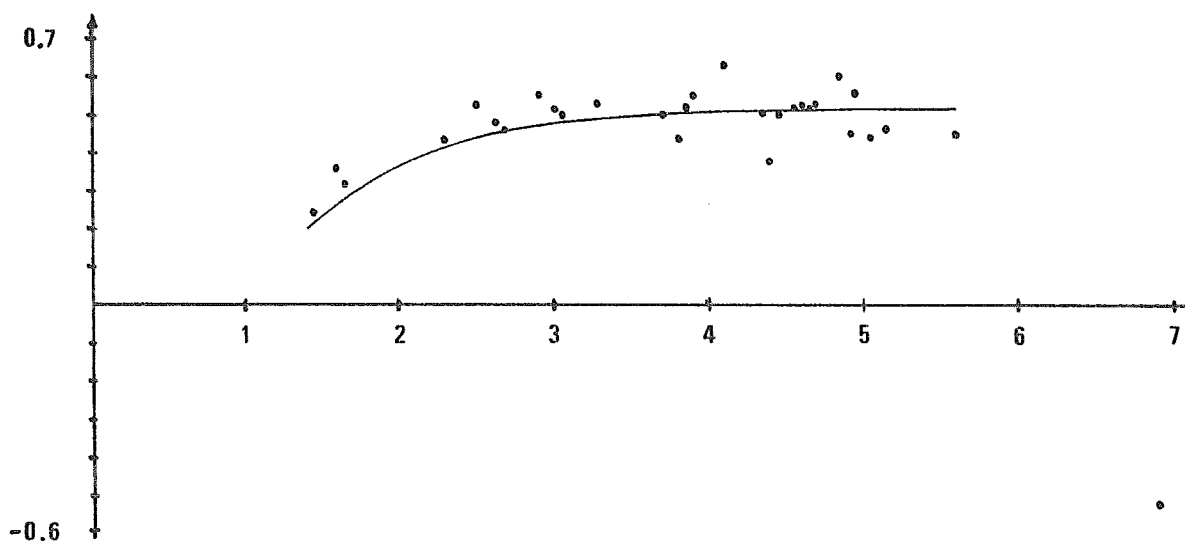


Fig. 22b) log Vg-nb para acetatos (acetato de n-butilo)

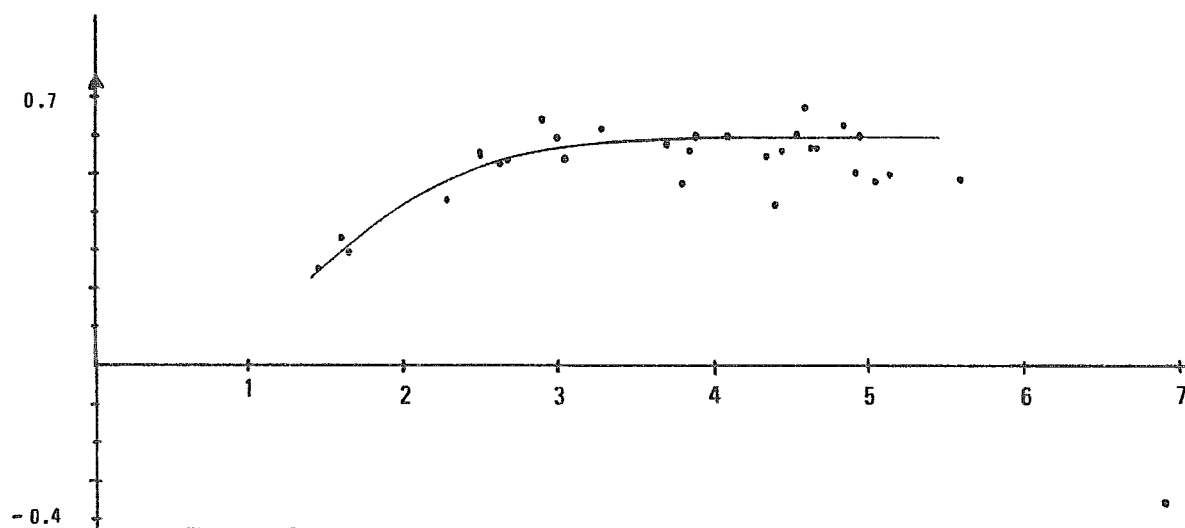


Fig. 22c) log Vg-nb para aldehídos (1-hexanal)

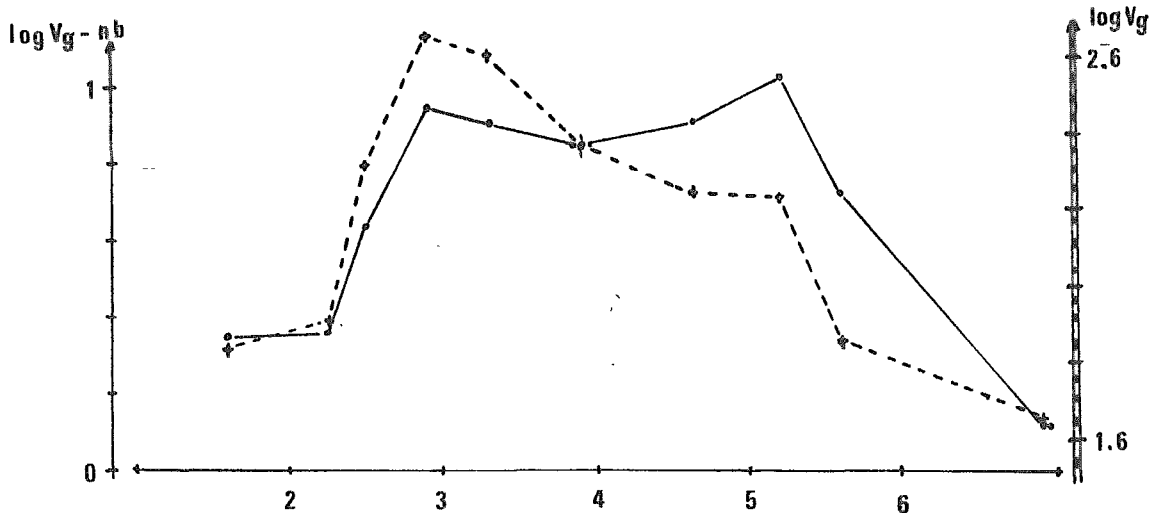


Fig. 23a) $\log V_g$ y $\log V_g - nb$ superpuestas en $P' = 3.9$ para n-alcohol (1-hexanol)

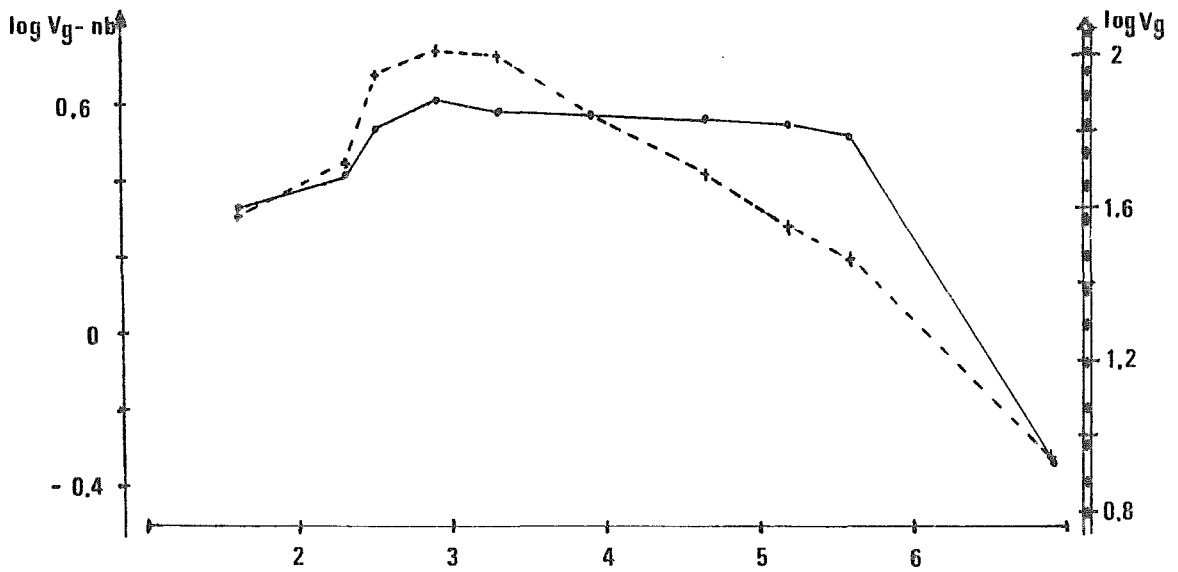


Fig. 23b) $\log V_g$ y $\log V_g - nb$ superpuestas en $P' = 3.9$ para cetona (2-hexanona)

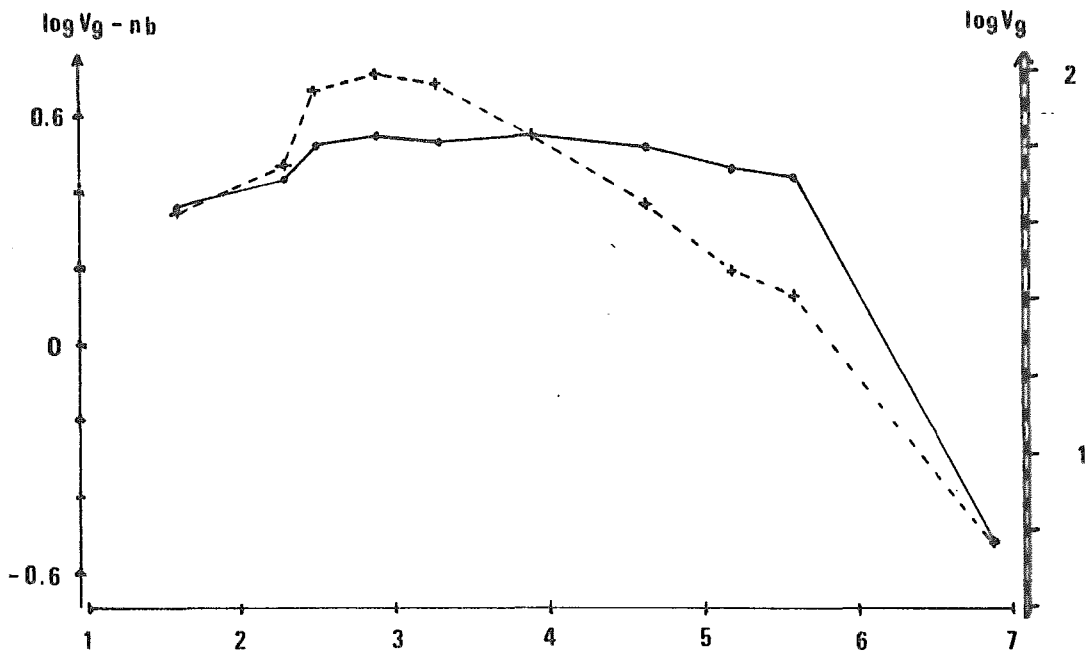


Fig. 23c) log Vg y log Vg-nb superpuestas en $P' = 3.9$ para éster (acetato de n-butilo)

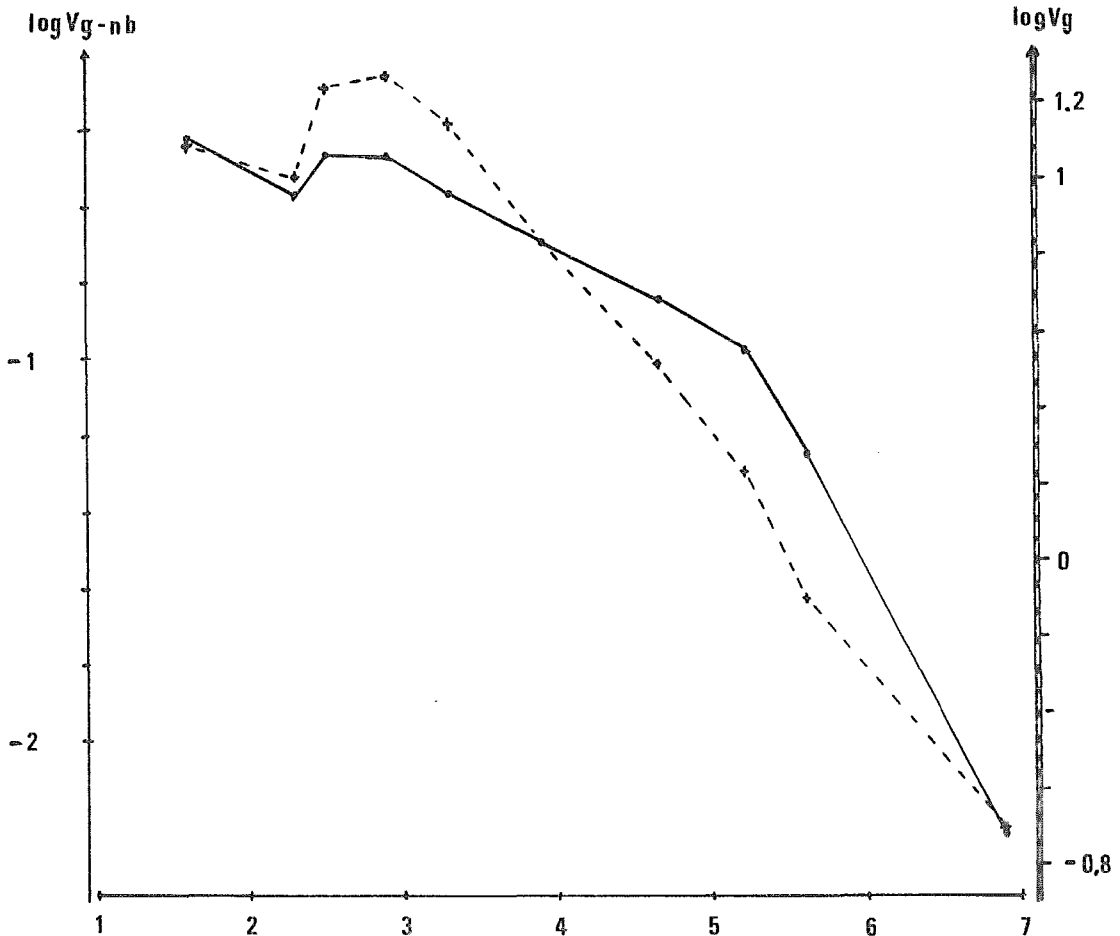


Fig. 23d) log Vg y log Vg-nb superpuestas en $P' = 3.9$ para hidrocarburo (n-hexano)

a) Por abajo de $P' = 3.9$ $\log Vg$ tiene valores superiores a $\log Vg-nb$. Esto indica que la contribución a la retención por la presencia de la cadena es positiva.

b) Por encima de $P' = 3.9$ $\log Vg-nb$ tiene valores superiores a $\log Vg$. Al restar el efecto de la cadena la curva sube, esto indica que en esta zona de P' la contribución de la cadena es contraria a la que proporciona por abajo de $P' = 3.9$.

Esto reafirma las conclusiones que se obtuvieron del análisis de la curva $\log Vg_{cr}$ vs. P' .

V.4) EL TRIÁNGULO DE SELECTIVIDADES BAJO UNA NUEVA PERSPECTIVA

Se ha mencionado que el hexatriacontano no es una fase selectiva, contrariamente a lo que parece indicar su posición en el triángulo.

Éste fué el punto de partida para concluir que una fase es selectiva solo si tiene un valor suficientemente alto de P' .

Determinar el valor mínimo de P' necesario para que se manifieste la selectividad de una fase no es trivial y de hecho para tener una idea aproximada de él fué necesario hacer un análisis adicional, no contemplado en el estudio del triángulo (vease V.3).

De ese análisis se dedujo que el valor de P' mínimo se encuentra aproximadamente en $P' = 2.9$

Sólo 71 de las 229 fases en estudio satisfacían la nueva condición (figura 24) de ellas las que se encuentran mas próximas a las esquinas son:

Fase	P'	Xn	Xe	Xd	nombre
OV-210 y QF-1		0.4744	0.2387	0.2969	Trifluoro-silicón.
Ve-940		0.3136	0.4645	0.2219	
Ac. trimérico		0.2720	0.4051	0.3229	
Siponate DS-10	4.61	0.2548	0.4215	0.3237	Dodecil-bencen-sulfonato de Na.
Quadrol *	4.55	0.3319	0.4015	0.2665	N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi propil) etilenediamina.
THEED *	5.9	0.3251	0.3823	0.2926	N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi etil) etilendiamina.
Hiprosa *	5.16	0.3242	0.3765	0.2993	Octaquis(2-hidroxi propil)sucrosa.
Diglicerol *	6.92	0.3037	0.3711	0.3252	Diglicerol
Zo-E7	4.07	0.3987	0.2607	0.3406	Tetra(fluoroalquil)1,2,4,5 tetra-carboxibenceno.
XF-1150	4.6	0.4030	0.3132	0.2837	Fluido de silicón, 50% nitrilo.

* Fases selectivas para alcoholes (46). También se informa su uso para trabajar aldehídos, cetonas y compuestos nitrogenados (45).

TABLA V.6) Fases con $P' > 2.9$ ubicadas mas cercana de las esquinas del triángulo.

La coincidencia entre la selectividad esperada de las fases y lo que se manifiesta en sus aplicaciones hace esperar que aquellas fases cuya información no aparece se comporten según lo dictan sus valores de Xi.

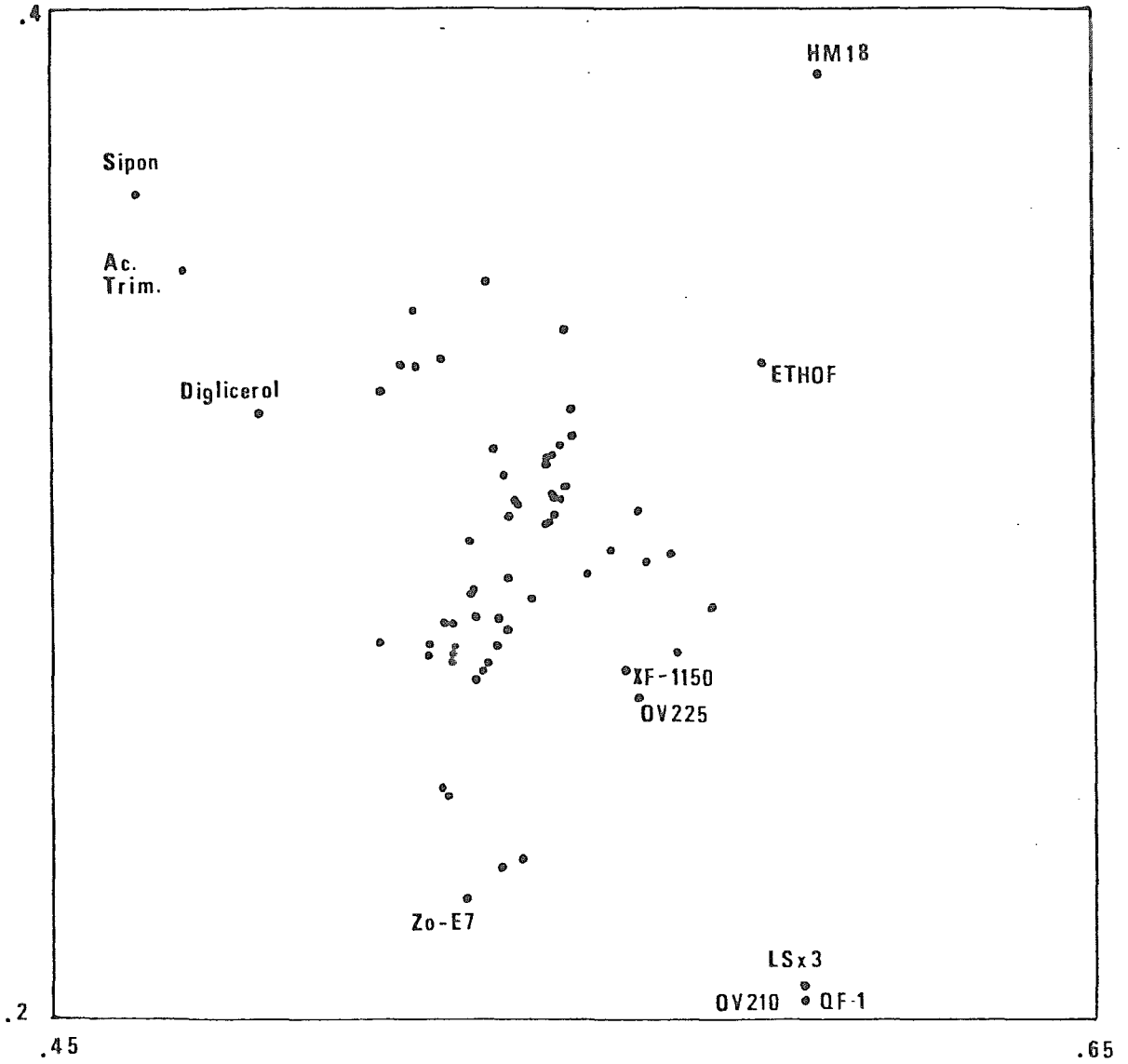


Fig. 24) Fases con $P' > 2.9$

AMBR	2.90456	0.3724832	0.4496644	0.177852
AMZ2	2.922336	0.4048641	0.2689557	0.226180
AMZ4	2.952192	0.3136095	0.464497	0.221893
AMZ6	2.995596	0.2720478	0.4050822	0.33287
AMZ8	3.006513	0.3933434	0.3842663	0.221396
AMZ10	3.027004	0.3516643	0.3921852	0.256150
AMZ12	3.029807	0.320951	0.3952452	0.283803
AMZ14	3.04528	0.4013158	0.2684211	0.330263
AMZ16	3.05196	0.3318841	0.384058	0.284058
AMZ18	3.07248	0.3872283	0.3491848	0.263587
AMZ20	3.043744	0.4743852	0.2387295	0.286885
AMZ22	3.063054	0.4732053	0.2406471	0.286147
AMZ24	3.07612	0.3913977	0.3835616	0.289041
AMZ26	3.093217	0.3979721	0.3396705	0.262357
AMZ28	3.104902	0.4737883	0.2383778	0.287833
AMZ30	3.10684	0.4123711	0.3273196	0.260309
AMZ32	3.132779	0.4118404	0.3281853	0.259974
AMZ34	3.132534	0.3829787	0.2841051	0.332916
AMZ36	3.148237	0.3821734	0.2844933	0.333333
AMZ38	3.1436774	0.386174	0.340882	0.272944
AMZ40	3.15664	0.3796897	0.3523707	0.276939
AMZ42	3.1649176	0.3841463	0.3353659	0.280487
AMZ44	3.166126	0.3622291	0.373581	0.264189
AMZ46	3.166553	0.3518717	0.3647059	0.283422
AMZ48	3.169587	0.3940991	0.3382908	0.267650
AMZ50	3.181464	0.364632	0.344632	0.270836
AMZ52	3.1955591	0.3650326	0.3444449	0.268011
AMZ54	3.196537	0.4104913	0.3112356	0.272271
AMZ56	3.1913788	0.3642322	0.3614232	0.274344
AMZ58	3.192317	0.3650797	0.3650797	0.267846
AMZ60	3.193825	0.4099776	0.3067332	0.284289
AMZ62	3.1944496	0.3643911	0.3616236	0.273986
AMZ64	3.1947305	0.3638069	0.361086	0.275111
AMZ66	4.02051	0.3645022	0.3618048	0.273591
AMZ68	4.068291	0.3986928	0.2607117	0.241145
AMZ70	4.09863	0.3700787	0.3559955	0.274114
AMZ72	4.09042	0.3694656	0.3526719	0.272114
AMZ74	4.033833	0.3699425	0.3146936	0.295171
AMZ76	4.05411	0.3149147	0.3532567	0.270144
AMZ78	4.075884	0.3594171	0.3535391	0.272891
AMZ80	4.075404	0.3777155	0.3286515	0.293511
AMZ82	4.051156	0.3319269	0.4015471	0.266524
AMZ84	4.049562	0.3713893	0.349380	0.279106
AMZ86	4.00798	0.401012	0.313253	0.241114
AMZ88	4.01145	0.3543148	0.4214815	0.323114
AMZ90	4.04637	0.3709468	0.3474305	0.281444
AMZ92	4.04111	0.3708738	0.3475728	0.280511
AMZ94	4.04111	0.3728376	0.3146078	0.301114
AMZ96	4.079406	0.3111399	0.3111399	0.281114
AMZ98	4.082457	0.3111399	0.3111399	0.280211
AMZ100	4.07741	0.3111399	0.3504532	0.281114

Fase	P ⁻	Xn	Xe	Xd
Suc0c	4. 857989	0. 3754896	0. 3189703	0. 30554
STAP	4. 85904	0. 3630952	0. 3488095	0. 28809
BUTAS	4. 908666	0. 3730835	0. 3242476	0. 30266
EGA	4. 915707	0. 3685988	0. 3241418	0. 30725
c1000	4. 952324	0. 3626883	0. 3516802	0. 28563
PDFAS	4. 9611	0. 3763261	0. 3098827	0. 31379
LARIR	5. 020575	0. 3652893	0. 3311295	0. 30358
DEGAd	5. 03531	0. 3649835	0. 330955	0. 30406
Re4AA	5. 048586	0. 3582503	0. 3427464	0. 29900
PFARr	5. 04988	0. 3578709	0. 3573046	0. 28482
LAC2R	5. 061788	0. 3646617	0. 3308271	0. 30451
EGSSV	5. 135052	0. 3684211	0. 3173844	0. 31419
Hyrrn	5. 155797	0. 3242009	0. 3764586	0. 29934
FCNAS	5. 335095	0. 3757604	0. 3228825	0. 30135
EGPHT	5. 466948	0. 3688969	0. 3150995	0. 31600
EGSSX	5. 498378	0. 3686779	0. 3149956	0. 31632
DEGS	5. 6004	0. 3626943	0. 324266	0. 31303
LAC3R	5. 60603	0. 3643777	0. 3240343	0. 31158
FAS	5. 690395	0. 3633803	0. 3167002	0. 31991
THEED	5. 896384	0. 3250812	0. 3823052	0. 29261
CVASU	5. 958987	0. 3622786	0. 3192081	0. 31851
TECP	6. 098282	0. 3754565	0. 3130022	0. 31154
DIGLV	6. 916368	0. 3036837	0. 3710692	0. 32524

El OV-210 y el QF-1 presentan prácticamente la misma selectividad. Su posición dentro del triángulo es aproximadamente la misma e indica una gran preferencia por las interacciones de tipo polar. Análogamente Zo-E7 y XF-1150 serán fases útiles en la separación de compuestos con altos momentos dipolares como derivados halogenados, nitrados, alcoholes, etc.

El QF-1 y el OV-210, con los valores mas grandes de X_n , son en principio las fases con mas capacidad para separar por interacción dipolar, y después de ellas el XF-1150 y el Zo-E7.

Al comparar estas dos últimas fases, se puede esperar que el Zo-E7 sea una fase que además presente una gran capacidad de interacción con moléculas aceptoras de protones, a diferencia del XF-1150 cuya interacción preferida sería con moléculas donadoras de protón, dada la diferencia tan marcada entre sus valores de X_d .

Por lo anterior, al tratar de separar una amina de un alcohol, si se quiere que la amina sea menos retenida que éste, sería aconsejable el uso de XF-1150, por el contrario, si se quiere que salga después del alcohol sería preferible usar Zo-E7.

Otras fases con altos valores de X_n son OV-22 ($P'=2.9$) y OV-25 (con $P'=3.0$), sin embargo no se encontró en la literatura ninguna referencia que permitiera corroborar su selectividad. Algo análogo sucede con Spn.80 ($P'=3.03$), U-550X (3.03), F18N8 (3.0) y Castorwax (3.05). Esto parece indicar que el valor mínimo de P' no es estrictamente 2.9 hecho que no resulta sorprendente.

V.5) ALGUNOS RESULTADOS NUMÉRICOS

V.5.1) Resultados numéricos. Parte 1

Se hicieron algunos experimentos para analizar los alcances del triángulo de selectividades. Este análisis estuvo limitado a unos cuantos casos pues no se contaba ni con las fases ni con los solutos para hacerlo mas exhaustivo.

Segun los valores de X_i de OV-17, OV-210, CW-20M y TCEP, era posible esperar que los solutos: 2-butanona, 2-etoxi-etanol, acetato de butilo y alcohol caprílico tuvieran el siguiente orden de elución.

A) En OV-17 y OV-210 ,ambas no selectivas, la separación debe obedecer a diferencias en peso molecular, por lo que se espera el siguiente orden de elución: 2-butanona, 2-etoxi-etanol, acetato de n-butilo y alcohol caprílico.

Este coincide con el determinado experimentalmente, como se ve al comparar sus I experimentales.

	2-butanona	2-etoxi-etanol	acetato de n-butilo	alcohol caprílico
1. OV-17	100	118	117	1094
2. OV-210	100	117	1109	1117
3. CW-20M	111	101	119	120
4. TCEP	100	100	118	117

En este caso, el criterio del punto de ebullición (ver apartado V.2) no es del todo aplicable. Este último indica que el 2-etoxi-etanol debería abandonar la columna después del acetato de n-butilo, en tanto que el criterio del peso molecular indica

lo contrario. Esta discordancia se explica si se toma en cuenta que el 2-butoxi-etanol es una molécula que forma fácilmente puentes de hidrógeno, lo que hace que la temperatura de ebullición sea mayor que la esperada al considerar solamente fuerzas de dispersión.

Para CW20M y TCEP con $P' > 3.9$ se espera que ya se manifieste su selectividad.

Constantes de McReynolds para las fases CW20M y TCEP.

benceno n-butanol 2-pentanona nitropropano 1,4-dioxano

CW-20M	320	536	368	570	494
TCEP	593	957	732	1028	859

De acuerdo con los valores de la tabla anterior solo se puede predecir el orden de elución de dos solutos, la cetona y el alcohol.

El orden de elución encontrado fué:

2-butanona, acetato de n-butilo, 2-etoxietanol, alcohol caprílico

En él se corrobora que el tiempo de retención de la cetona es inferior al determinado para el alcohol

Valores experimentales	2-butanona	acetato de n-butilo	2-etoxi- etanol	alcohol caprílico
I (CW20M)	1512	1684	1339	2039
I (TCEP)	1285	1376	1587	1657

V.5.2) Resultados numéricos. Parte dos

Como ilustración del uso de las expresiones desarrolladas en el inciso V.2.3 , se presenta el cálculo de k' para n-butanol, 2-butanona, acetato de n-butilo y dioxano en CW-20M y TCEP.

Los valores calculados se comparan con los encontrados experimentalmente.

La tabla XI contiene la información, obtenida experimentalmente, que caracterizó a las fases y que fue utilizada en los cálculos de k' .

FASE	a	b	R'	V_0 (ml)
OV-17	-0.9930	0.2518	2.59	6.1
CW-20M	-1.1813	0.2045	1.64	5.25
TCEP	-1.4849	0.1988	6.1	7.0

Tabla XI

Por otro lado, la tabla XII, muestra los índices de retención y factores de capacidad, calculados y experimentales, de los solutos ya mencionados.

Fase	Soluto	I calculado	I experimental	I (tablas)	k' calc	k' enc
OL-17	n-butanol		745	745		1.24
	butanona		896			0.97
	acetato de n-butilo		899			2.2
	diclorano		938	939		2.1
CW-20M	n-butanol	1139	1139	1139	2.2	2.05
	butanona	914	1012	904	0.92	1.1
	acetato de n-butilo	1075	1091	1065	1.3	2.4
	diclorano	1056	1094	1099	1.52	1.5
TCEP	n-butanol	1415	1461	1447	0.7	2.2
	butanona	1121	1279		0.9	1.5
	acet. n-but.	1268	1378		0.6	2.5
	diclorano	1099	1191	1107	0.8	1.15

* Valores calculados según M_1 (Cap. V.2.2).

Tabla XII

Al analizar esta tabla se puede concluir que para fases altamente polares las desviaciones en I se vuelven mas importantes y por lo tanto las desviaciones en k' son extremadamente fuertes; k' depende exponencialmente de I.

VI D. - CONCLUSIONES

1) Las interacciones que determinan la retención son: dispersión, dipolo-dipolo inducido, dipolo-dipolo y específicas como contribuciones positivas y la heterofobicidad como contribución negativa.

2) Por abajo de $P'=2.9$ (como límite aproximado) la retención es función exclusiva de fuerzas de dispersión e inducción, por lo que las separaciones obedecen prácticamente a diferencias en el peso molecular de los solutos en series homólogas y a la polaridad de ellos en el caso mas general.

3) Ya que por encima de $P'=2.9$ las interacciones polares superan a las de dispersión, las interacciones específicas fuertes pueden manifestarse dando cabida a la existencia de fases selectivas.

4) De manera general, por encima de $P'=2.9$, los solutos son mas retenidos cuanto mas polares son. Dentro de una serie homóloga el tiempo de análisis será mayor cuanto mayor sean las diferencias de solubilidad en agua entre el soluto mas pequeño y el de mayor peso molecular que se estén trabajando.

5) El triángulo de selectividades puede usarse como guía siempre y cuando se recuerde que:

- .) la selectividad solo se puede manifestar para fases con valores de P' mayores que 2.9, aproximadamente.
- .) por la cercanía que guardan los grupos de selectividad, los cambios que se pueden obtener al ir de un grupo al otro pueden ser significativos solo al elegir fases de grupos lejanos.

6) El triángulo permite racionalizar la elección de las llamadas fases preferidas. Ellas pertenecen a grupos de selectividad diferentes y con ellas, adicionalmente, se cubre prácticamente el intervalo de polaridades disponible.

7) Se proponen las siguientes ecuaciones para la predicción de la retención y la selectividad en CG

$$k_2' = k_1' \left\{ \frac{10^{a_2 + b_2 I_2}}{10^{a_1 + b_1 I_1}} \right\}$$

$$\alpha_{II} = \alpha_I \left\{ \frac{\frac{b_2}{100} (I_{s2} - I_{s1})_{II}}{10 \frac{b_2}{100} (I_{s2} - I_{s1})_I} \right\}$$

Para su uso se requiere:

- .) la caracterización de ambas fases mediante: a_1 , a_2 , b_1 y b_2 .
- .) la predicción adecuada de los valores de I

8) Se proponen dos procedimientos para predicción de I

a).- el uso de una función del tipo:

$$I_x - 100M = A + B / (1 + C * \text{EXP}(-D * P'))$$

P' es la polaridad de la fase

M es el número de metilos y metilenos del soluto.

Se establecieron las ecuaciones correspondientes a alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y éteres.

De acuerdo con el comportamiento observado en el estudio del índice de retención existen muy pocas fases selectivas, la mayoría de las fases solo pueden calificarse como poco polares o polares.

b).- el uso de factores M_i , que reflejan la diferencia en la capacidad de interacción, entre dos fases, con el soluto i.

9) En la predicción de k' y α deberán usarse valores lo más exactos posibles ya que por el tipo de función que guardan con I , las desviaciones en este, por pequeñas que sean, pueden llevar a calcular valores lejanos a los que se determinarán experimentalmente. Es decir valores poco exactos de I , conducen a valores de k' y α también poco exactos.

Adicionalmente la determinación experimental de k' esta sometida a una serie de variables que con mayor facilidad proporcionan valores mas imprecisos que los que pueden obtenerse en la determinación del índice de retención.

Por lo anterior se aconseja el uso del índice de retención, I , preferentemente al de k' .

10) Este trabajo da pie a un estudio mas profundo, o por lo menos con mas alcance que éste, para construir una estructura mas consistente respecto a los procesos que ocurren dentro de la columna cromatográfica y en como éstos determinan la retención y la selectividad de las mismas. Aspectos como la presencia de cadenas ramificadas, o de solutos multifuncionales son sumamente interesantes y prometedores y deberá trabajarse aun en ello para poder hacer mas generalizaciones.

11) De la misma manera el esclarecimiento de los parámetros en las ecuaciones $I_{x-100M} = f(P')$ ofrece un nuevo campo para la investigación.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Martin, A.P.J; and Synge, R.L.M.
Biochem. J. 35, 1358, 1941.
- 2.- Ambrose D.
Gas Chromatography.
London Butterworths.
2a. Ed. 1971
- 3.- Karger, B.L.; Snyder, L.R.; Horvath, C.
An introduction to separation science.
John Wiley & sons Inc., 1973
- 4.- Lowry, S.R; et all.
J. Chrom. Sci. 12, 124-27, 1974
- 5.- Rohrschneider, L.
in: Advances in Chromatography
Giddings J. C. & Keller R. A., Editor.
Vol. 4
Marcel Dekker Inc. New York pp. 333-63, 1967
- 6.- Haken, J.K.; et all.
J. Chrom. 117 (1), 23-8, 1976
- 7.- Golovnya, R.V.; Mizerina, T.A.
Usp. Khim, 49 (1), 171-91, 1980
en C.A. 92: R 157 256k
- 8.- Golovnya R.V.; Arsen'ev, Yu. N.
Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. (6), 1356-9, 1971.
en C.A. 75: 80 548w
- 9.- Shnol V. Ya; Fridman, V.A.; Gel'shtein R.M.
Khim. Prom-st (Moscow) 12, 898-901, 1975
en C.A. 84: 127 068b

- 10.- Burns, W.; Hawkes, S.J.
J. Chrom. Sci. 15 (6), 185-90, 1977
- 11.-Weiner, P.H.; Parcher, J.F.
J. Chrom. Sci. 10(10) 612-15, 1972
- 12.- De Clercq, H.; Massart, D.L.
Anal. Chem. 47 (13), 2168-74, 1975
- 13.- Massart, D.L.; Lenders, P.
J. Chrom. Sci. 12 (11) 617-25, 1974
- 14.- Ecknig, W.; Lenz, E.
J. Chromatog., 64 (1), 7-14, 1972
- 15.- Amirov, K.M.; M.S. Vigdergauz, M.S.
Usp. Gazov. Khromatogr. 4, pte. 1, 233-40, 1975
en C.A. 88: 182 050p
- 16.- Vernon, F.; Gopal, P.L.
J. Chromatogr. 150 (1), 45-51, 1978.
- 17.- Golovnya, R.V.; Misharina, T.A.
Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. (7), 1622-5, 1977.
en C.A. 87: 157 954h
- 18.- Golovnya, R.V.
Chromatographia, 12 (6), 533-8
en C.A. 91: 129 402r
- 19.- Konopczynski, A.
Chem. Anal. (Warsaw) 22, 6, 1129-35, 1977
en C.A. 88: 163 413t
- 20.- Haken, J.K.; Srisukh, D.
J. Chrom. 199, 199-208, 1980
- 21.- Tourrea, D.A.
J. Chrom. 30(2), 357-77, 1967

en C.A. 68: 9163e

22.- Walraven, J.J.; et all.

Chromatographia (5-6), 195-8, 1968

en C.A. 69 : 64 454h

23.- Bondivienne, R.; Busch, N.

J. Gas Chromatogr. 6(8), 455-7, 1968

en C.A. 69:89 896e

24.- Vandenneurel, F.A.; Court, A. Sally

J. Chrom. 38 (4), 439-59, 1968.

25.- Topalova, I.

Sofii. Univ. Khim. Fak. 65 (157-67), 1970-7. Pub. 1973

en C.A. 80: 100 541x

26.- Millership, J.S.; Woolfson, A.D.

J. Pharm. Pharmacol. 24 (Suppl. Br. Pharm. Conf. 1977)1977

en C.A. 88: 110 958t

27.- McGregor, T.R.

J. Chrom. Sci. 17(6), 314-16, 1979

28.- Gasciot-Matas M.; Firpo-Paines G.

J. Chrom. 187(1), 1-19, 1980

29.- Takács, J.M.; et all.

J. Chrom. 81 (1), 1-8, 1973

30.- Hoshikawa, Y; Kuriyama, T; Yamabe, M.

Bunseki Kagaku 18(9), 1081-8, 1969.

en C.A. 72: 28 194b

31.- Papazova, D

J. Chrom., 216, 321-5, 1981

32.- Bermejo, J.; et all.

J. Chrom Sci. 22, 252-55, 1981

- 33.- Saura, F.C.; García, R.A.
J. Chrom. 216, 326-32, 1981
- 34.- Lutgarde, Budeynes; Massart, D.L.
Anal. Chem. 53 (13), 1990-3, 1981
- 35.- Risby, T.H.; Jurs, P.C.; Reinbold, B.L.
J. Chromatogr. 99, 173-92, 1974
- 36.- Reinbold, B.L.; Risby, T.H.
J. Chromatogr. Sci. 13, 372-77, 1975
- 37.- Wold, S.; Yancey, J.
J. Chromatogr. Sci. 13, 115-17, 1975
- 38.- Snyder, R.L.
J. Chromatogr. 92, 223-30, 1974
- 39.- Snyder, R.L.
J. Chrom. Sci. 16, 223-34, 1978
- 40.- R.J. Laub. (Global optimization strategy for gas-chromatographic separation).
in: Physical Methods in Modern Chemical Analysis.
Edited by Theodore Kuwana.
Vol. 3 Academic Press., 1983
- 41.- Snyder, R.L.; Kirkland, J.J.
Introduction to Modern Liquid Chrom.
2a. Ed. John Wiley & Sons Inc. 1979
- 42.- Klee, M.S.; Kaiser, M.A.; Laughlin, K.B.
J. Chromatogr. 279, 681-8, 1983
- 43.- Shah, P.; Na, H.; Rogers, L.B.
J. Chrom. 329 (1), 5-12, 1985

- 44.- Supina
The packed column in gas chromatography
Supelco Inc. 1974.
- 45.- Guide to stationary phases for gas chromatography
Yancey J. A., editor.
12th Edition. Analabs Inc. 1979.
- 46.- Wolde, S.; Yancey, J.
J. Chrom. Sci. 13, 115-17, 1975
- 47.- Ettre, L.S.
Anal. Chem. 36(8), 31A- 41A, 1964
- 48.- Guardino, X.; Albaigés, J
J. Chrom. 118, 13-22, 1976
- 49.- Miller I. ; Freund J.E.
Probabilidad y Estadística para ingenieros.
Prentice Hall Inc.
- 50.- Gas Chromatographic retention data
by McReynolds W.O.
Celanese Chemical Company
Bishop, Texas
Preston Technical abstracts company. 4th printing, 1984.