



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DEL TIEMPO MUERTO EN CROMATOGRAFIA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JOAQUIN RIVERA HERNANDEZ



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

INDICE

- I. Introducción
- II. Antecedentes
- III. Planteamiento Teórico
 - Cálculo del tiempo muerto en la columna
 - Figura III.1
 -
 - III.1) Método de Guardino et al
 - Figura III.2
 -
 - III.2) Método de Guardino modificado
 - Figura III.3
 -
- IV. Parte experimental
 - IV.1) Cromatógrafos, integradores y columnas
 - IV.2) Temperaturas
 - IV.3) Flujos
 - IV.4) Estándares
 - IV.5) Inyecciones
 - IV.6) Datos calculados
 - IV.7) Programas
- V. Resultados
 - V.1) Tiempo muerto y tiempo de cálculo proporcionado por los métodos de Guardino y la modificación al mismo para la computadora SP 2100.
 - Tabla V.1
 -
 - V.2) Tablas y gráficas.
 - Referencia de bloques.

VI. Análisis de resultados y conclusiones

Figura VI.1 y VI.2

Tabla VI.1 y VI.2

VII. Apéndices

VII.1) Programa de Guardino et al

VII.2) Programa de Guardino modificado

VIII. Bibliografía

I . I N T R O D U C C I O N

La determinación precisa del tiempo de retención es de importancia fundamental en el cálculo de varios parámetros cromatográficos, por ejemplo, el factor de capacidad (k'), la resolución y el número de platos teóricos. El tiempo de retención ajustado es la diferencia entre el tiempo de retención observado (t_r) y el tiempo muerto cromatográfico (t_m).

Los índices de retención para identificaciones cualitativas, tales como los definidos por Kováts para cromatografía de gases (1) y por Smith para cromatografía de líquidos de alta presión con fase inversa (HPLC) (2), también dependen de los tiempos de retención ajustados (esto significa que se requiere determinar el tiempo muerto cromatográfico).

Estos índices de retención asumen que el logaritmo del tiempo de retención ajustado para un miembro de una serie homóloga de compuestos es una función lineal de la longitud de la cadena z :

$$\ln(t_{rz} - t_m) = b_z + c.$$

En un amplio estudio de los métodos para calcular el tiempo muerto cromatográfico para la determinación de los índices de Kováts (3) concluyeron que el método de Guardino et al (4) es el más rápido y preciso de entre todos los examinados.

Existen métodos teóricos, experimentales y matemáticos para estimar el tiempo muerto. Para elegir alguno de ellos se deben tomar en cuenta factores como: precisión de los datos iniciales y la requerida para el resultado final, así como el propósito para el que están orientados dichos datos (5).

El uso de los métodos teóricos y gráficos así como los que involucran medidas indirectas es complejo, muy lento y con utilidad limitada.

Las técnicas que utilizan mediciones directas llegan a introducir errores significativos a los cálculos del tiempo muerto y los índices de retención. En particular el uso del metano ha demostrado dar grandes errores en muchos casos y debe ser descartado. El único método que ha demostrado dar resultados precisos en una extensa variedad de condiciones ha sido el uso del neón o posiblemente helio, acompañados de un tratamiento adecuado de los datos. Al usar neón en múltiples análisis, se ha demostrado que es el método directo más confiable y preciso para determinar el tiempo muerto del sistema y es preferido en la determinación de datos absolutos termodinámicos. Sin embargo, debido a la dificultad que representa el uso de este método (en su lugar se ha recomendado el proceso acoplado cromatografía de gases-espectrometría de masas), las determinaciones matemáticas son más útiles para la gran mayoría de los análisis (11-12).

Con respecto a los métodos experimentales clásicos existen varias aproximaciones para evaluar el tiempo muerto. Consisten esencialmente en utilizar una ecuación que relacione el tiempo muerto con los tiempos de retención de tres elementos de una serie homóloga. Sin embargo, este procedimiento es poco preciso.

Cuando los resultados se utilizan con fines de comparación, tales como el cálculo de los índices de Kováts, se prefiere un método matemático. Estos métodos son básicamente tres:

- 1) El método de Grobler y Balizs que consiste en el uso de dos regresiones lineales modificadas (13)

ii) El método de Sharples y Vernon que se basa en el análisis de una regresión no lineal (14)

iii) El método de Guardino et al que se basa en un modelo iterativo (15)

Recientemente se demostró que la función objeto de los dos primeros modelos conducía a estimadores del tiempo muerto poco exactos, en cambio el método de Guardino et al demostraba ser muy exacto y preciso. Sin embargo el método proporcionaba errores cuando el valor inicial supuesto en el esquema iterativo era superior al tiempo muerto real y el método presentaba desviaciones cuando los compuestos de la serie homóloga estudiados eran los más pequeños.

También se puede demostrar que el método puede detenerse o dar valores erróneos cuando la diferencia entre el tiempo muerto y el tiempo de retención del primer homólogo estudiado es pequeña.

El objetivo de este trabajo es proponer (16) y evaluar un modelo basado en el mismo esquema de Guardino pero sin las desventajas del mismo y que consume aproximadamente el mismo tiempo de cálculo en la computadora.

Para demostrarlo se compararon el método original de Guardino y el método modificado en una gran variedad de condiciones experimentales.

I I. ANTECEDENTES

Desde que la cromatografía gas-líquido hizo su aparición ha logrado un gran impacto en el ámbito de las técnicas que más aplicación tienen en la química analítica actual. Esta situación se justifica por la gran diversidad de columnas cromatográficas que cada año surgen, así como el perfeccionamiento en el sistema cromatográfico en general. Hechos que se ven fortalecidos por bajos costos y facilidad en el uso de los aparatos.

Pronto se hizo evidente la imperiosa necesidad de poseer un sistema uniforme para la presentación de datos cromatográficos, a fin de que los distintos laboratorios pudieran compararlos con garantía de precisión. Tal reto ha tenido que atender al hecho de que un cromatograma depende tanto de las condiciones experimentales como del equipo utilizado, así como de la creciente complejidad en las separaciones y al uso relativamente reciente de las columnas capilares.

El sistema homogéneo o uniforme para el reporte de los datos cromatográficos, deberá ser independiente tanto de las condiciones de operación como del equipo experimental que se use. Pero la propiedad que mide directamente el analista, el tiempo de retención total, t_r , es la suma de dos factores. Uno, el tiempo muerto, t_m , que depende del flujo en el sistema así como del volumen muerto del aparato. El otro, el tiempo de retención ajustado, t'_r , es una característica del proceso de separación:

$$t'_r = t_r - t_m$$

y es independiente del equipo usado, pero dependiente de variables tales como la temperatura de la columna, el flujo, la caída de presión y la fase líquida. Varios sistemas han sido considerados que dependen

solamente de la temperatura de la columna y de la fase estacionaria usada. El más útil de estos para análisis cualitativos es indudablemente el sistema para índices de retención (I) introducido por Kováts.

Si las condiciones son isotérmicas, los mencionados índices de retención (I), pueden ser calculados por interpolación mediante la expresión: $\ln t'_{rz} = AI + B$ en la que $t'_{rz} = t_{rz} - t_m$ y donde t'_{rz} es el tiempo de retención ajustado a un homólogo con número de carbono z ; I se expresa para n-alcenos definido como $100z$ para cada fase líquida a todas las temperaturas; A y B son constantes.

El sistema de índices de retención propuesto por Kováts ha sido ampliamente aceptado no solamente para la comparación de los datos de retención, sino también para la caracterización de fases estacionarias.

Con respecto a dichos índices se ha demostrado su independencia al flujo del gas acarreador. En tanto que se ha podido minimizar la dependencia de estos mismos a la capa de fase estacionaria y al soporte sólido utilizado. Asimismo se ha demostrado dependencia con la temperatura a menos de una unidad por grado en la mayoría de los casos.

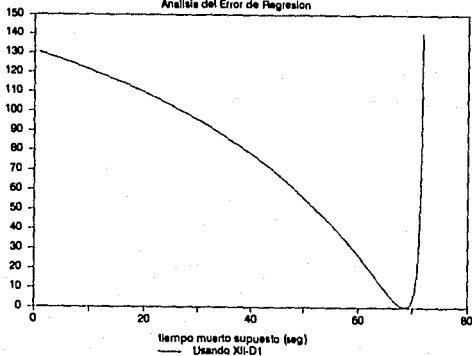
I I I. P L A N T E A M I E N T O T E O R I C O

Cálculo del tiempo muerto en la columna

Si analizamos el error de la regresión en función del tiempo muerto supuesto (t_m) para la ecuación de Kováts $\ln(t_{Rz} - t_m) = A + B$ observamos un comportamiento paraboloide (fig.III.1) alrededor del valor óptimo. Con una curva de este tipo, cualquier método iterativo (p.ej. Newton-Raphson) es capaz de encontrar, con modificaciones, el valor óptimo; sin embargo, por simplicidad de cálculo resultan más convenientes los métodos de aproximaciones sucesivas, como el propuesto por Guardino.

FIGURA III.1

Análisis del Error de Regresión



III.1) Método de Guardino et al (5,7,15)

Simplicidad, precisión y exactitud son las tres palabras fundamentales en la búsqueda de un método que permita la evaluación apropiada del tiempo muerto en cromatografía. El modelo base para esta tesis consiste en un proceso iterativo llevado a cabo sobre t_m , con A y B calculados mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Los valores óptimos del t_m , R, A y B se determinan minimizando la suma de cuadrados de las diferencias entre los valores de los índices de retención conocidos y calculados. En el diagrama de flujo de la figura III.2, SUP LIM e INFLIM son los límites superior e inferior, respectivamente, de la suma de cuadrados de la desviación, TM es el tiempo muerto supuesto, INC es el incremento en el tiempo muerto, IC es el índice de retención de Kováts calculado, SUM es la suma de cuadrados de las desviaciones, TR es el tiempo de retención no ajustado de la serie homóloga, I es el índice de retención de Kováts que se conoce (100z donde z es el número de carbonos) y PREC es la precisión para la que se requiere la respuesta.

El método empieza con un estimador inicial del tiempo muerto, TM, que se usa para determinar los tiempos de retención ajustados. Este primer estimador del tiempo muerto se calcula con los tres primeros elementos de la serie homóloga en estudio, utilizando una de las ecuaciones matemáticas clásicas:

$$t_m = 0.9 \frac{t_{z+i} t_{z-i} - t_z^2}{t_{z+i} + t_{z-i} - 2t_z} ; i=1,2,3, \text{etc.}$$

en la cual t_{z+i} , t_z , t_{z-i} son los tiempos de retención de los n miembros de la serie homóloga en cuestión con número de carbono z+i, z, z-i, respectivamente.

El valor 0.9 es un factor de corrección que busca asegurarse que el estimador inicial sea inferior al valor real, lo que no siempre se logra.

Una regresión lineal permite calcular A y B y así pueden determinarse los índices de retención. Restando éstos de los valores conocidos se obtiene una suma de diferencias que son comparadas con los límites superior e inferior. Si la estimación del T_M queda abajo del límite inferior, los límites se reducen y dicho cómputo de T_M aumenta. Cuando el cálculo resulta arriba del límite inferior, se decrementa y el incremento se abate por un factor de diez. La totalidad del proceso se repite hasta que el incremento sea menor que la precisión requerida.

Dado que el método se aproxima al t_m óptimo por la izquierda (fig.III.1), resulta indispensable que el estimador inicial del tiempo muerto sea menor al verdadero tiempo matemático; cuando no ocurre así el programa falla y proporciona como resultado el mismo estimador inicial.

Por otro lado, cuando la diferencia entre el tiempo muerto real (t_m) y el tiempo de retención del primer soluto es menor de una unidad, el programa se detiene al intentar calcular el logaritmo de un número negativo. Esto ocurre frecuentemente cuando se incluyen los elementos más pequeños de la serie homóloga.

Finalmente, para obtener el estimador inicial se necesita que los tres primeros elementos de la serie sean homólogos sucesivos (aumento de un sólo metileno entre cada uno).

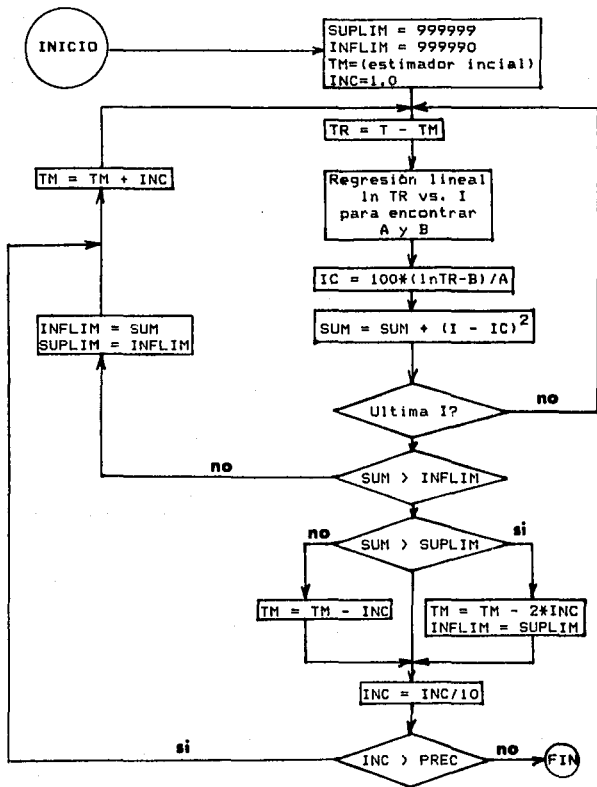


Figura III.2 DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL CALCULO DEL TIEMPO MUERTO POR EL METODO DE GUARDINO

III.2) Método de Guardino modificado (5,7,16,18)

En el método para la evaluación del tiempo muerto que se propone, la correlación (*) $\ln(t_{r,z} - t_{mgh}) = AI + B$, es utilizada con la finalidad de optimizarla variando el tiempo muerto hasta obtener el mejor ajuste de puntos sobre una recta, de forma iterativa. Como se muestra en el diagrama de flujo de la figura III.3, este método asigna valores relativos tanto al corrector inicial de búsqueda (1/5 del tiempo de retención del primer soluto, logrando un avance más rápido) como a la precisión mínima del resultado (0.1% del t_m). Si bien se utiliza un estimador inicial del t_m igual a 1/2 del tiempo de retención del primer soluto, como se verá más adelante, el resultado es independiente del mismo.

Por otro lado, cuando algún tiempo muerto supuesto resulta mayor, el programa reduce automáticamente el valor del corrector y recalcula el estimador anterior, a fin de evitar el cálculo del logaritmo de un número negativo, lo que puede ocurrir cuando:

$$t_m \text{ real} - t_{r,1} < D \text{ (corrector)}$$

La parte significativa de este proceso se refiere a las comparaciones hechas entre los errores:

- i) del valor anterior y el valor posterior al valor supuesto
- ii) del valor supuesto y el valor que daba más error (anterior o posterior) lo que permite saber cuando el valor real se encuentra en el intervalo anterior-posterior en cuyo caso se disminuye el corrector y se sigue buscando alrededor del valor supuesto.

(*) en esta expresión $t_{r,z}$ es el tiempo de retención no ajustado de un homólogo con número de carbón z y t_{mgh} es el tiempo muerto global con respecto a los hidrocarburos.

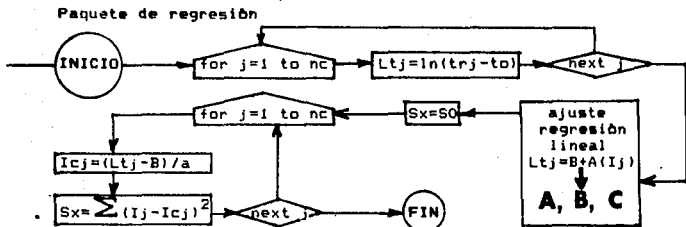
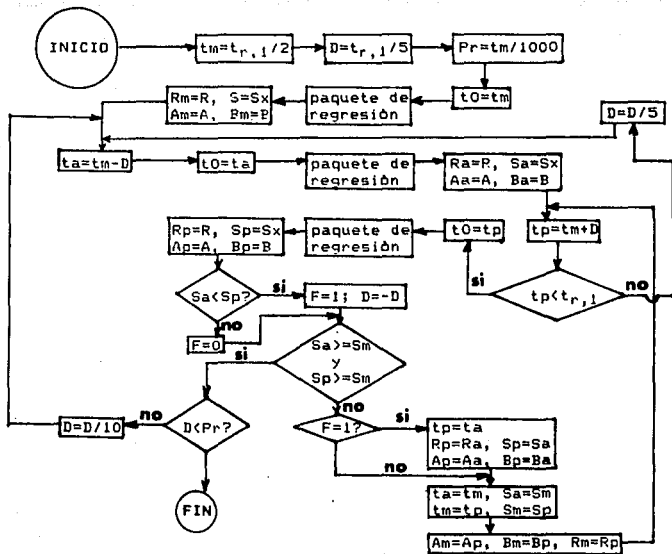


Figura III.3 DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL CALCULO DEL TIEMPO MUERTO POR EL METODO DE GUARDINO MODIFICADO

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1) Cromatógrafos, integradores y columnas

El trabajo experimental fue llevado a cabo en tres cromatógrafos equipados respectivamente con detector de ionización de flama. Dos de ellos Varian Aerograph series 1400 y 2700, conectados respectivamente a un integrador Hewlett-Packard 3392 A y a una computadora-integrador Spectra Physics SP 4100. En estos cromatógrafos se instalaron columnas empacadas, de acero inoxidable de 2 mm de diámetro interno, Carbowax 20M al 5% en Chromosorb WHP 100/120, de 60m y OV-1 también al 5% en el mismo soporte sólido y la misma longitud.

Al tercer cromatógrafo, Hewlett-Packard 5890, conectado a un integrador 3392A de la misma firma, se le instaló una columna capilar de metil silicón con longitud de 30m.

IV.2) Temperaturas

Las temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de columna fueron tres: 80, 150 y 220.

El control isotérmico en los dos primeros cromatógrafos citados arriba, fue realizado mediante un termopar Fierro-constantan (símbolo ANSI, J) conectado a su vez a la computadora-integrador también citada antes y auxiliándose de tablas de referencia (19).

El tercer cromatógrafo posee un control interno para temperatura constante.

IV.3) Flujos

En los cromatógrafos con columnas empacadas el flujo de nitrógeno (gas acarreador) fue de 30ml/min; para el detector, el flujo de hidrógeno fue también de 30ml/min y el de aire 300ml/min.

Para el cromatógrafo con columna OV-1, se trabajó además con un flujo de 18ml/min de nitrógeno.

Los flujos se determinaron con un caudalímetro de película de jabón a temperatura y presión ambiente ($t=23^{\circ}\text{C}$ y $P_0=585$ mm de Hg).

Los flujos correspondientes al cromatógrafo con columna capilar también se determinaron de la misma manera y fueron:

1o) flujo total (total flow) 167 ml/min (H_2), flujo de purga 8 ml/min (H_2) y el de gas de arrastre (column head pressure) 2 ml/min (H_2);

2o) flujo de gas auxiliar 30 ml/min (N_2);

3o) Detector: 29 ml/min (H_2) y 400 ml/min (aire).

IV.4) Estándares

Tres series homólogas fueron estudiadas :

n-alcoholes: desde butanol (C_4) hasta tridecanol (C_{13})

n-ésteres metílicos: desde caproato (C_7) hasta eicosanoato (C_{23})

n-hidrocarburos: desde hexano (C_6) hasta nonadecano (C_{19})

Dichas series fueron obtenidas de estándares para cromatografía distribuidos por Polyscience Corporation (PSC).

IV.5) Inyecciones

Utilizando una jeringa Hamilton modelo #701 de 10 microlitros de volumen total, se inyectaron por triplicado, aproximadamente 0.2 microlitros de cada soluto. El septum utilizado fue de silicón de alta temperatura (Alltech HT-X).

IV.6) Datos calculados

Tanto el método de Guardino et al así como la modificación al mismo y motivo de esta tesis, arrojan los siguientes parámetros:

- i) el tiempo muerto (t_m) obtenido para cada serie de datos y el tiempo muerto global (t_{mg})
- ii) coeficiente de correlación (R)
- iii) ordenada al origen (B)
- iv) pendiente (A)

IV.7) Programas

Los dos diagramas de flujo referidos en esta tesis así como el programa para la emisión de las tablas que aparecen al pie de cada gráfica se interpretaron en lenguaje TurboBasic utilizando una computadora personal BPM con las siguientes características: Procesador 8088-II corriendo a 8MHz, tarjeta Color Graphics Adapter con monitor monocromático, 640 Kilobytes de RAM y una unidad de disco rígido de 20 Megabytes.

El programa para la construcción de las gráficas fue diseñado en hoja electrónica Lotus 1-2-3.

V. RESULTADOS

V.1) Tiempo muerto y tiempo de cálculo proporcionados por los métodos de Guardino y la modificación al mismo para la computadora SP 2100

TABLA V.1

Guardino modificado			Guardino	
t_m supuesto inicial (s)	t_m calculado	tiempo de cálculo (s)	t_m calculado	tiempo de cálculo (s)
0	68.661	1'54.25"	68.661	4'26.71"
20	68.661	1'37.87"	68.661	3'26.75"
40	68.661	1'15.21"	68.661	2'26.41"
60	68.661	1'28.16"	68.661	1'26.17"
61.812	68.661	1'40.87"	68.661	1'45.04"
68.6612	68.6612	39.54"	68.6612	16.24"
70	68.661	1'05.74"	70	15.78"
80	68.661	1'21.40"	80	15.71"
90	68.661	1.34.23"	87.889	13.05"

V.2) Tablas y Gráficas

La presentación de los resultados obtenidos se organizó mediante bloques de datos. Como se muestra en la referencia siguiente, cada bloque queda registrado por la serie homóloga en cuestión, el tipo de columna, la razón de flujos y las tres temperaturas de trabajo.

Como cada inyección se realizó tres veces se tiene que para cada miembro de determinada serie y a cierta temperatura le corresponden tres tiempos de retención, que claro está, son similares entre sí. Estos datos se reportan en tablas, por lo que cada bloque implica tres de ellas junto con sus correspondientes gráficas.

Debido a que por cada tabla hay tres tiempos de retención correspondientes a cada uno de los solutos, se reportan en principio, los tres tiempos muertos respectivos junto con sus otros datos calculados. Además se ha trabajado con todo el conjunto de cifras (las tres columnas juntas y respectivos números de carbonos) implicando resultados globales.

Los cálculos efectuados se encuentran al pie de cada tabla.

Al graficar para cada tabla el $\ln(t_r - t_{mgh})$ vs. número de carbonos es posible obtener rectas que evidencian la linealidad entre estos dos factores. En la diferencia (*) $t_r - t_{mgh}$, t_r es el tiempo de retención correspondiente a un miembro de cierta serie homóloga; t_{mgh} es, el tiempo muerto global con respecto a los hidrocarburos: se trata de una constante por tabla analizada. La totalidad de las gráficas fueron construidas a partir de los resultados suministrados por la modificación al programa de Guardino, objetivo de este trabajo.

(*) ya mencionada en III.2

Referencia de Bloques

Serie homóloga	T(°C)	Col. OV-1 Flujo 30:30:300 Clave A	Col. OV-1 Flujo 18:18:180 Clave B
ALCOHOLES	220 150 80	BLOQUE I-A Tab-Gráf I-A1 pág.21 " I-A2 pág.22 " I-A3 pág.23	BLOQUE IV-B Tab-Gráf IV-B1 pág.30 " IV-B2 pág.31 " IV-B3 pág.32
ESTERES	220 150 80	BLOQUE II-A Tab-Gráf II-A1 pág.24 " II-A2 pág.25 " II-A3 pág.26	BLOQUE V-B Tab-Gráf V-B1 pág. 33 " V-B2 pág. 34 " V-B3 pág. 35
HIDROCARB.	220 150 80	BLOQUE III-A Tab-Gráf III-A1 pág.27 " III-A2 pág.28 " III-A3 pág.29	BLOQUE VI-B Tab-Gráf VI-B1 pág.36 " VI-B2 pág.37 " VI-B3 pág.38

Serie homóloga	T(°C)	Col.CBWX Flujo 30:30:300 Clave C	Col.Capilar metil silicón Flujo 30:29:400 Clave D
ALCOHOLES	220 150 80	BLOQUE VII-C Tab-Gráf VII-C1 pág.39 " VII-C2 pág.40 " VII-C3 pág.41	BLOQUE X-D Tab-Gráf X-D1 pág.48 " X-D2 pág.49 " X-D3 pág.50
ESTERES	220 150 80	BLOQUE VIII-C Tab-Gráf VIII-C1 pág.42 " VIII-C2 pág.43 " VIII-C3 pág.44	BLOQUE XI-D Tab-Gráf XI-D1 pág.51 " XI-D2 pág.52 " XI-D3 pág.53
HIDROCARB.	220 150 80	BLOQUE IX-C Tab-Gráf IX-C1 pág.45 " IX-C2 pág.46 " IX-C3 pág.47	BLOQUE XII-D Tab-Gráf XII-D1 pág.54 " XII-D2 pág.55 " XII-D3 pág.56

TABLAS y GRAFICAS

GRAFICA I-A1

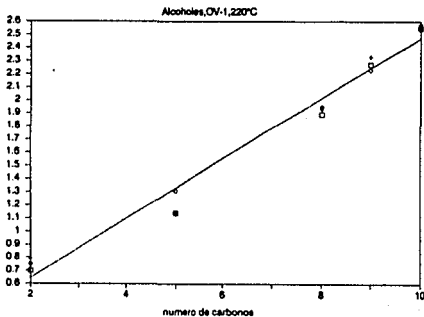


Tabla I-A1
tmgh: 19.986

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
2	22.00	22.20	22.10	2.01	2.21	2.11	0.70	0.79	0.75
3	23.10	23.10	23.70	3.11	3.11	3.71	1.14	1.14	1.31
8	26.60	26.90	27.00	6.61	6.91	7.01	1.89	1.93	1.95
9	29.70	30.30	29.30	9.71	10.31	9.31	2.27	2.33	2.23
10	32.80	33.20	32.90	12.81	13.21	12.91	2.55	2.58	2.56

Guardino Modificado

tm	21.527	21.881	21.104	21.452(tmg)
R	1.000	0.999	0.999	0.996
A	0.400	0.456	0.303	0.363
B	-1.547	-2.054	-0.600	-1.187

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	22.346(tmg)
R	0.000	0.000	0.000	0.999
A	0.000	0.000	0.000	0.004
B	0.000	0.000	0.000	-1.190

GRAFICA I-A2

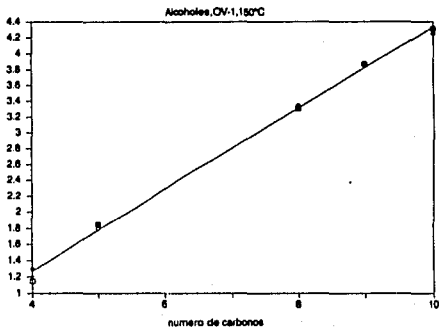


Tabla: I-A2
tmgh: 18.147

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
4	21.30	21.50	21.80	3.15	3.35	3.65	1.15	1.21	1.30
5	24.50	24.50	24.20	6.35	6.35	6.05	1.85	1.85	1.80
8	45.60	45.90	46.50	27.45	27.75	28.35	3.31	3.32	3.34
9	66.10	65.50	65.40	47.95	47.35	47.25	3.87	3.86	3.86
10	92.70	92.90	88.30	74.55	74.75	70.15	4.31	4.31	4.25

Guardino Modificado

tm	16.433	16.853	17.195	16.719(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.455	0.464	0.464	0.458
B	-0.223	-0.307	-0.346	-0.258

Guardino Original

tm	18.655	18.910	19.359	19.359(tmg)
R	0.998	0.998	0.998	0.997
A	0.005	0.006	0.006	0.006
B	-1.099	-1.151	-1.286	-1.407

GRAFICA I-A3

Alcoholes, DV-1, 80°C

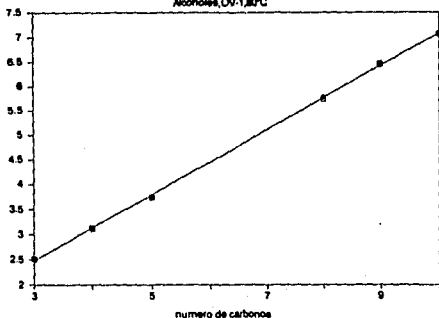


Tabla I-A3
tmgh: 12.374

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
3	24.70	24.70	24.80	12.33	12.33	12.43	2.51	2.51	2.52
4	35.10	35.20	35.30	22.73	22.83	22.93	3.12	3.13	3.13
5	54.70	54.20	54.90	42.33	41.83	42.53	3.75	3.73	3.75
8	323.90	328.50	337.30	311.53	316.13	324.93	5.74	5.76	5.78
9	648.60	667.00	635.40	636.23	654.63	623.03	6.46	6.48	6.43
10	1188.30	1239.40	1215.00	1175.93	1227.03	1202.63	7.07	7.11	7.09

Guardino Modificado

tm	14.059	14.510	14.000	14.199(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.675	0.687	0.675	0.679
B	0.339	0.266	0.352	0.319

Guardino Original

tm	14.059	14.506	13.996	14.196(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	0.338	0.265	0.351	0.318

GRAFICA II-A1

Esteres, CV-1.220°C

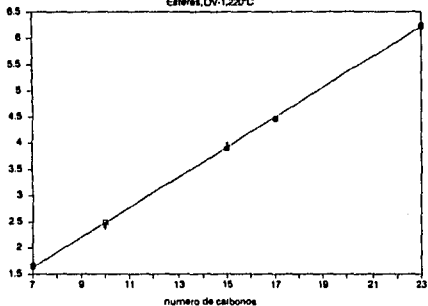


Tabla: II-A1
tmgh: 19.986

nc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	25.20	25.30	25.40	5.21	5.31	5.41	1.65	1.67	1.69
10	32.00	30.90	31.60	12.01	10.91	11.61	2.49	2.39	2.45
15	69.30	74.10	70.20	43.31	54.11	50.21	3.90	3.99	3.92
17	106.20	106.90	107.20	86.21	86.91	87.21	4.46	4.46	4.47
23	523.50	538.40	546.60	503.51	518.41	526.61	6.22	6.25	6.27

Guardino Modificado

tm	20.457	20.669	21.004	20.705 (tmg)
R	1.000	0.999	1.000	1.000
A	0.291	0.297	0.299	0.296
B	-0.474	-0.573	-0.619	-0.533

Guardino Original

tm	21.316	22.019	21.792	21.792 (tmg)
R	1.000	0.999	1.000	0.999
A	0.003	0.003	0.003	0.003
B	-0.702	-0.970	-0.845	-0.862

GRAFICA II-A2

ESTERES, CV-1, 150°C

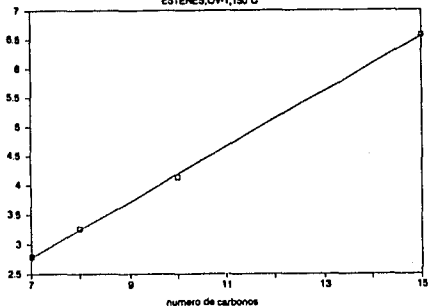


Tabla: II-A2
 tng: 18.147

nc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	34.40	34.70	34.70	16.25	16.55	16.55	2.79	2.81	2.81
8	44.10	44.50	44.20	25.95	26.35	26.05	3.26	3.27	3.26
10	80.70	80.80	79.80	62.55	62.65	61.65	4.14	4.14	4.12
15	729.10	722.60	746.20	710.95	704.45	728.05	6.57	6.56	6.59

Guardino Modificado

tn	20.373	20.608	21.558	20.847(tng)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.488	0.486	0.493	0.491
B	-0.767	-0.747	-0.903	-0.805

Guardino Original

tn	27.812	27.968	28.118	28.118(tng)
R	0.996	0.996	0.997	0.996
A	0.006	0.006	0.006	0.006
B	-1.868	-1.824	-1.910	-1.900

GRAFICA II-A3

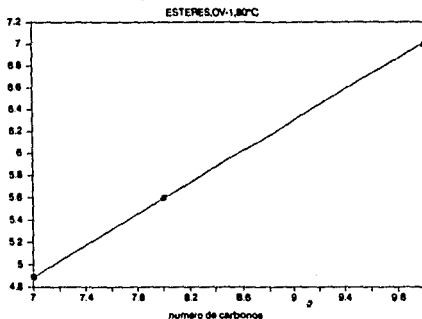


Tabla II-A3
 $\text{tmgh} = 12.374$

cc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	145.40	145.60	145.30	133.03	133.23	132.93	4.89	4.89	4.89
8	281.70	284.10	283.60	269.33	271.73	273.23	5.60	5.60	5.61
10	1112.50	1106.90	1139.30	1100.13	1094.53	1126.93	7.00	7.00	7.03

Guardino Modificado

tm	11.647	5.437	7.334	8.351(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.703	0.687	0.702	0.697
B	-0.022	0.132	0.016	0.038

Guardino Original

tm	106.785	105.811	105.937	105.937(tmg)
R	0.989	0.989	0.989	0.989
A	0.011	0.010	0.011	0.011
B	-3.560	-3.448	-3.554	-3.503

GRAFICA III-A1

HIDROCARBUROS, OV-1, 220°C

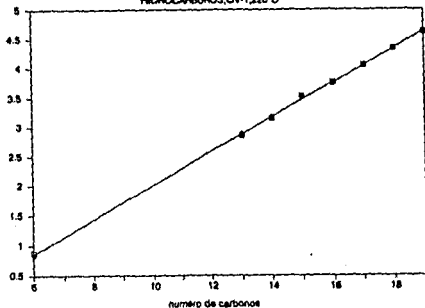


Tabla III-A1
tagh: 19.986

#c	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	22.40	22.30	22.30	2.41	2.31	2.31	0.88	0.84	0.84
13	37.30	37.50	37.30	17.31	17.51	17.91	2.85	2.86	2.89
14	43.40	43.50	43.80	23.41	23.51	23.81	3.15	3.16	3.17
15	54.00	53.80	53.70	34.01	33.81	33.71	3.53	3.52	3.52
16	62.90	63.10	62.10	42.91	43.11	42.11	3.76	3.76	3.74
17	77.70	77.80	77.70	57.71	57.81	57.71	4.06	4.06	4.06
18	96.40	96.10	96.10	76.41	76.11	76.11	4.34	4.33	4.33
19	121.60	121.60	121.60	101.61	101.61	101.61	4.62	4.62	4.62

Guardino Modificado

tm	20.148	19.964	19.863	19.986(tag)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.294	0.291	0.287	0.291
B	-0.953	-0.899	-0.833	-0.892

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	42.866(tag)
R	0.000	0.000	0.000	1.000
A	0.000	0.000	0.000	0.291
B	0.000	0.000	0.000	-0.892

GRAFICA III-A2

Hidrocarburos, OV-1, 150°C

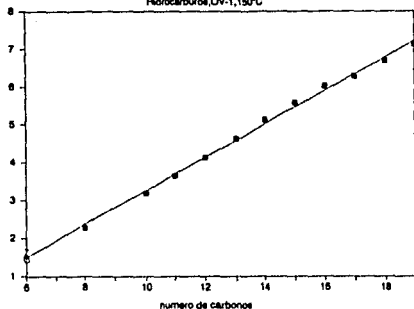


Tabla: III-A2
tng: 18.147

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	22.40	23.70	22.80	4.25	5.55	4.65	1.45	1.71	1.54
8	27.90	28.10	28.20	9.75	9.95	10.05	2.28	2.30	2.31
10	42.40	42.20	42.60	24.25	24.05	24.45	3.19	3.18	3.20
11	56.50	56.50	56.50	38.35	38.35	38.35	3.65	3.65	3.65
12	80.90	81.20	81.00	62.75	63.05	62.85	4.14	4.14	4.14
13	120.30	121.10	121.30	102.15	102.95	103.15	4.63	4.63	4.64
14	187.00	187.70	186.40	168.85	169.55	168.25	5.13	5.13	5.13
15	284.40	279.60	281.90	266.25	261.45	263.75	5.58	5.57	5.58
16	433.40	447.40	434.50	415.25	429.25	416.35	6.03	6.06	6.03
17	552.00	554.40	557.00	533.85	536.25	538.85	6.28	6.28	6.29
18	829.00	825.10	864.40	810.85	806.95	846.25	6.70	6.69	6.74
19	1277.00	1273.70	1278.00	1258.85	1255.55	1259.85	7.14	7.14	7.14

Guardino Modificado

tm	17.629	19.215	18.163	18.147(tng)
R	0.999	0.998	0.999	0.999
A	0.438	0.447	0.441	0.440
B	-1.102	-1.248	-1.152	-1.132

Guardino Original

tm	17.625	19.534	18.164	18.144(tng)
R	0.999	0.998	0.999	0.999
A	0.004	0.005	0.004	0.004
B	-1.103	-1.321	-1.154	-1.135

GRAFICA III-A3

Hidrocarburos, OV-1, 80°C

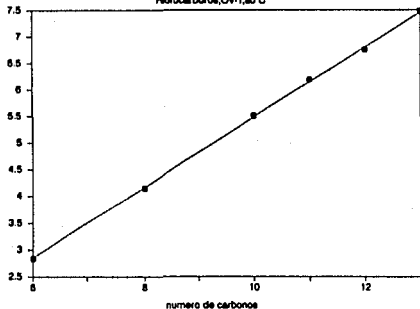


Tabla III-A3

tmgh: 12.374

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	29.30	30.00	29.90	16.93	17.63	17.53	2.83	2.87	2.86
8	75.60	75.70	76.20	63.23	63.33	63.83	4.15	4.15	4.16
10	258.50	253.00	254.30	246.13	242.63	241.93	5.51	5.49	5.49
11	497.80	491.10	492.80	485.43	478.73	480.43	6.19	6.17	6.17
12	862.50	866.80	867.10	850.13	854.43	854.73	6.75	6.75	6.75
13	1794.10	1737.80	1753.90	1781.73	1725.43	1741.53	7.49	7.45	7.46

Guardino Modificado

tm	11.963	12.680	12.555	12.374(tmgh)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.653	0.657	0.657	0.658
B	-1.105	-1.093	-1.091	-1.094

Guardino Original

tm	12.246	12.931	12.542	12.362(tmgh)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	-1.131	-1.116	-1.092	-1.094

GRAFICA IV-B1

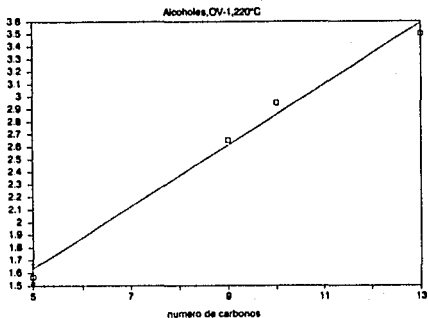


Tabla IV-B1
tmgh: 25.60B

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
5	30.40	30.90	30.20	4.79	5.29	4.59	1.57	1.67	1.52
9	39.70	39.70	39.40	14.09	14.09	13.79	2.65	2.65	2.62
10	44.00	45.00	45.00	19.19	19.39	19.39	2.95	2.96	2.96
13	58.00	59.40	58.90	33.19	33.79	33.29	3.50	3.52	3.51

Guardino Modificado

tm	19.304	21.826	19.284	19.847(tmg)
R	0.999	0.998	0.998	0.998
A	0.160	0.179	0.163	0.164
B	1.606	1.309	1.576	1.542

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	45.894(tmg)
R	0.000	0.000	0.000	0.998
A	0.000	0.000	0.000	0.164
B	0.000	0.000	0.000	1.542

GRAFICA IV-B2

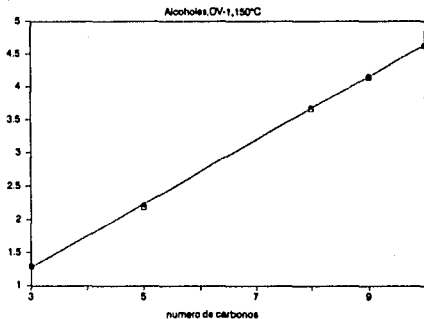


Tabla IV-B2
tmgh: 24.456

nc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
3	28.10	28.10	28.20	3.64	3.64	3.74	1.29	1.29	1.32
5	33.40	33.70	33.80	8.94	9.24	9.34	2.19	2.22	2.23
8	63.40	64.40	64.50	38.94	39.94	40.04	3.66	3.69	3.69
9	87.10	87.80	89.10	62.64	63.34	64.64	4.14	4.15	4.17
10	127.10	128.00	129.00	102.64	103.54	104.54	4.63	4.64	4.65

Guardino Modificado

tm	24.947	24.646	24.790	24.793(tng)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.498	0.486	0.490	0.491
B	-0.347	-0.220	-0.244	-0.269

Guardino Original

tm	24.946	24.646	24.786	24.786(tng)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.005	0.005	0.005	0.005
B	-0.351	-0.224	-0.246	-0.273

GRAFICA IV-B3

Alcoholes, CV-1, 80°C

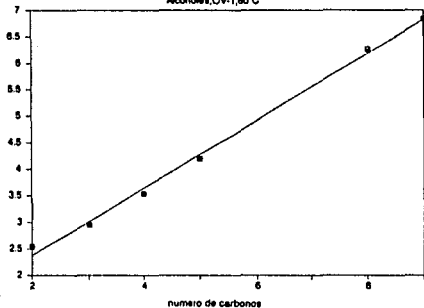


Tabla IV-B3
tng^h: 19.707

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
2	32.40	32.20	32.40	12.69	12.49	12.69	2.54	2.53	2.54
3	38.90	39.10	39.20	19.19	19.39	19.49	2.95	2.96	2.97
4	54.20	54.40	54.30	34.49	34.69	34.59	3.54	3.55	3.54
5	86.60	87.10	85.50	66.89	67.39	65.79	4.20	4.21	4.19
8	543.00	526.90	553.00	523.29	507.19	533.29	6.26	6.23	6.28
9	950.50	945.90	950.20	930.79	926.19	930.49	6.84	6.83	6.84

Guardino Modificado

tm	24.913	24.400	25.043	24.782(tng)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.700	0.690	0.702	0.697
B	0.590	0.655	0.577	0.608

Guardino Original

tm	24.909	24.399	25.036	24.776(tng)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	0.588	0.654	0.577	0.606

GRAFICA V-B1

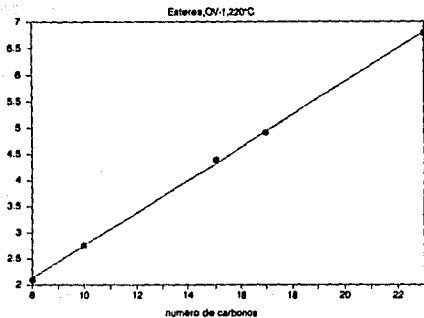


Tabla V-B1
tmgh: 25.608

nc	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
8	33.70	33.80	33.60	8.09	8.19	7.99	2.09	2.10	2.08
10	41.20	41.20	41.40	15.59	15.59	15.79	2.75	2.75	2.76
15	106.60	106.80	108.20	80.99	81.19	82.59	4.39	4.40	4.41
17	162.30	160.20	162.10	136.69	134.59	136.49	4.92	4.90	4.92
23	908.80	916.60	924.30	883.19	890.99	898.69	6.78	6.79	6.80

Guardino Modificado

tm	24.147	24.498	23.922	24.190 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.302	0.304	0.302	0.303
B	-0.166	-0.208	-0.146	-0.173

Guardino Original

tm	29.456	29.573	29.312	29.312 (tmg)
R	0.996	0.996	0.996	0.996
A	0.004	0.004	0.004	0.003
B	-1.141	-1.156	-1.121	-1.104

GRAFICA V-B2

Esteros.OV-1.150°C

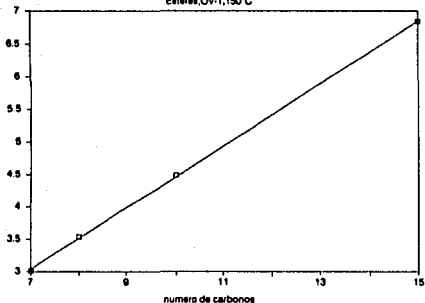


Tabla: V-B2
tmg: 24.456

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	44.70	44.80	45.20	20.24	20.34	20.74	3.01	3.01	3.03
8	58.80	58.60	58.30	34.34	34.14	33.84	3.54	3.53	3.52
10	113.30	113.10	113.50	88.84	88.64	89.04	4.49	4.48	4.49
15	955.10	962.40	959.90	930.64	937.94	935.44	6.84	6.84	6.84

Guardino Modificado

tm	21.809	22.347	22.964	22.356(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.463	0.466	0.468	0.465
B	-0.102	-0.148	-0.175	-0.140

Guardino Original

tm	35.801	36.109	37.011	37.011(tmg)
R	0.994	0.994	0.994	0.993
A	0.006	0.006	0.006	0.006
B	-1.480	-1.532	-1.634	-1.664

GRAFICA V-B3

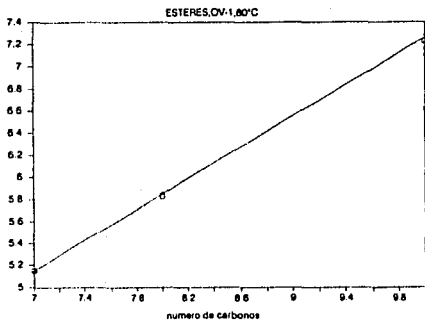


Tabla: V-B3
tmgh: 19.707

nc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	191.70	191.20	195.90	171.99	171.49	176.19	5.15	5.14	5.17
8	359.70	370.50	372.20	339.99	350.79	352.49	5.83	5.86	5.87
10	1395.10	1464.90	1451.90	1375.39	1445.19	1432.19	7.23	7.28	7.27

Guardino Modificado

tm	28.963	15.528	23.856	22.785(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.709	0.703	0.705	0.706
B	0.128	0.245	0.210	0.195

Guardino Original

tm	143.245	140.462	145.345	145.345(tmg)
R	0.990	0.989	0.989	0.988
A	0.011	0.011	0.011	0.011
B	-3.324	-3.291	-3.278	-3.435

GRAFICA VI-B1

Hidrocarburos, OV-1, 220°C

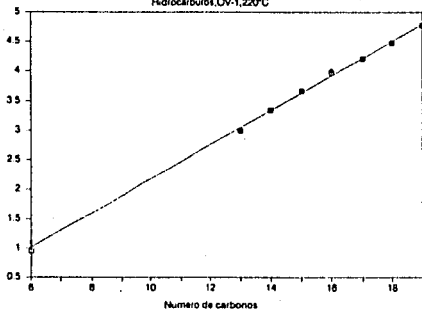


Tabla VI-B1
tmgh: 25.608

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	28.20	28.40	28.60	2.59	2.79	2.99	0.95	1.03	1.10
13	45.60	45.90	45.50	19.99	20.29	19.89	3.00	3.01	2.99
14	54.00	54.10	53.90	28.39	28.49	28.29	3.35	3.35	3.34
15	64.80	64.80	65.20	39.19	39.19	39.59	3.67	3.67	3.68
16	79.20	80.30	80.50	53.59	54.69	54.89	3.98	4.00	4.01
17	92.90	92.40	93.70	67.29	66.79	68.09	4.21	4.20	4.22
18	113.80	113.90	114.30	88.19	88.29	88.69	4.48	4.48	4.49
19	144.90	145.70	145.40	119.29	120.09	119.79	4.78	4.79	4.79

Guardino Modificado

tm	25.409	25.617	25.986	25.609(tmg)
R	1.000	0.999	0.999	0.999
A	0.290	0.290	0.296	0.291
B	-0.715	-0.719	-0.815	-0.722

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	55.656(tmg)
R	0.000	0.000	0.000	0.999
A	0.000	0.000	0.000	0.291
B	0.000	0.000	0.000	-0.722

GRAFICA VI-B2

Hidrocarburos, DV-1, 150°C

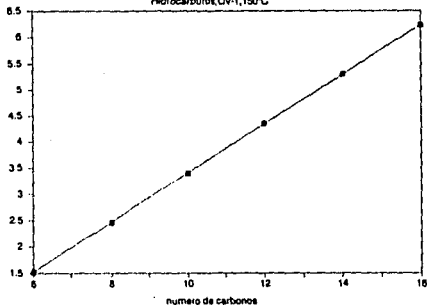


Tabla VI-B2

tmgh: 24.456

nc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	29.00	29.00	29.20	4.54	4.54	4.74	1.51	1.51	1.56
8	36.20	35.90	36.20	11.74	11.44	11.74	2.46	2.44	2.46
10	54.40	54.80	54.70	29.94	30.34	30.24	3.40	3.41	3.41
12	101.90	103.50	103.80	77.44	79.04	79.34	4.35	4.37	4.37
14	225.60	224.20	223.80	201.14	199.74	199.34	5.30	5.30	5.30
16	531.00	525.20	537.20	506.54	500.74	512.74	6.23	6.22	6.24

Guardino Modificado

tm	24.419	24.328	24.642	24.454 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.471	0.470	0.473	0.471
B	-1.306	-1.284	-1.326	-1.303

Guardino Original

tm	24.409	24.319	24.635	24.445 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.005	0.005	0.005	0.005
B	-1.308	-1.287	-1.330	-1.306

GRAFICA VI-B3

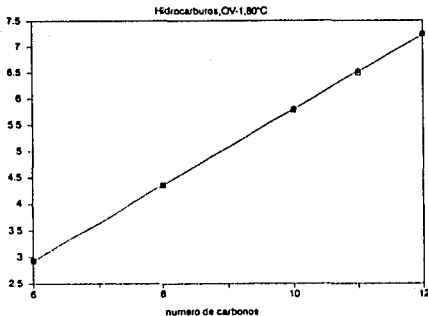


Tabla VI-B3
tmgh: 19.707

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	38.40	38.40	38.40	18.69	18.69	18.69	2.93	2.93	2.93
8	98.30	98.80	97.80	78.59	79.09	78.09	4.36	4.37	4.36
10	340.40	348.30	351.70	320.69	328.59	331.99	5.77	5.79	5.81
11	665.20	680.30	694.60	645.49	660.59	674.89	6.47	6.49	6.51
12	1407.70	1382.70	1407.10	1387.99	1362.99	1387.39	7.24	7.22	7.24

Guardino Modificado

tm	20.107	19.153	19.816	19.706(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.717	0.709	0.719	0.715
B	-1.394	-1.297	-1.393	-1.362

Guardino Original

tm	20.117	19.147	19.803	19.703(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	-1.396	-1.298	-1.393	-1.364

GRAFICA VII-C1

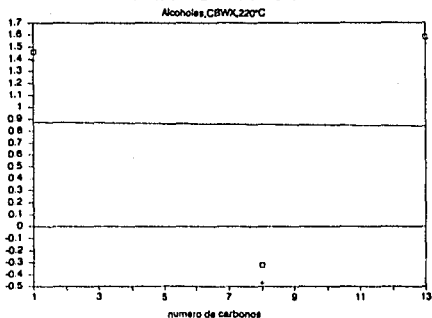


Tabla VII-C1
tmgh: 24.623

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
1	20.30	20.60	20.70	-4.32	-4.02	-3.92	1.46	1.39	1.37
8	23.90	24.00	24.00	-0.72	-0.62	-0.62	-0.32	-0.47	-0.47
13	29.50	29.40	29.70	4.88	4.78	5.08	1.58	1.56	1.62

Guardino Modificado

tm	17.947	18.469	18.941	18.019(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	0.998
A	0.133	0.136	0.151	0.127
B	0.723	0.620	0.414	0.766

Guardino Original

tm	17.938	18.468	18.936	18.016(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	0.998
A	0.001	0.001	0.002	0.001
B	0.718	0.616	0.411	0.783

GRAFICA VII-C2

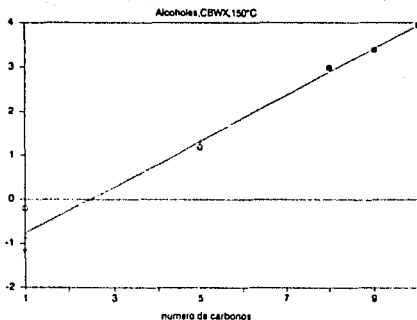


Tabla VII-C2
tmgh: 22.618

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
1	21.80	22.20	22.30	-0.82	-0.42	-0.32	-0.20	-0.87	-1.15
5	25.90	26.30	25.80	3.28	3.68	3.18	1.19	1.30	1.16
8	42.40	42.70	43.00	19.78	20.08	20.38	2.98	3.00	3.01
9	52.00	51.90	52.00	29.38	29.28	29.38	3.38	3.38	3.38
10	74.50	72.70	73.30	51.88	50.08	50.68	3.95	3.91	3.93

Guardino Modificado

tm	21.080	21.442	21.751	21.069(tmg)
R	1.000	1.000	0.993	0.996
A	0.477	0.468	0.507	0.440
B	-0.804	-0.745	-1.107	-0.492

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	22.400(tmg)
R	0.000	0.000	0.000	0.998
A	0.000	0.000	0.000	0.005
B	0.000	0.000	0.000	-1.356

GRAFICA VII-C3

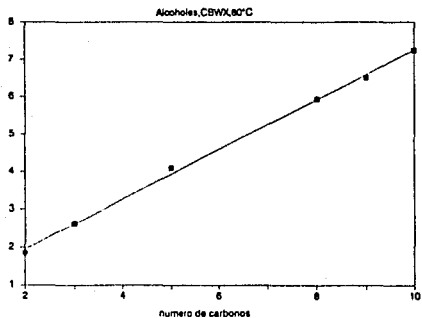


Tabla VII-C3
tmgh: 20.391

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
2	26.70	26.80	26.80	6.31	6.41	6.41	1.84	1.86	1.86
3	34.20	33.80	34.10	13.81	13.41	13.71	2.63	2.60	2.62
5	81.00	80.00	80.40	60.61	59.61	60.01	4.10	4.09	4.09
8	398.70	416.10	397.90	378.31	395.71	377.51	5.94	5.98	5.93
9	691.40	689.10	690.10	671.01	668.71	669.71	6.51	6.51	6.51
10	1413.70	1357.00	1446.20	1393.31	1336.61	1425.81	7.24	7.20	7.26

Guardino Modificado

tm	16.970	16.911	17.511	17.146(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.616	0.615	0.623	0.618
B	1.033	1.038	0.973	1.013

Guardino Original

tm	22.742	22.935	22.890	22.890(tmg)
R	0.997	0.997	0.997	0.997
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	0.221	0.168	0.192	0.191

GRAFICA VIII-C1

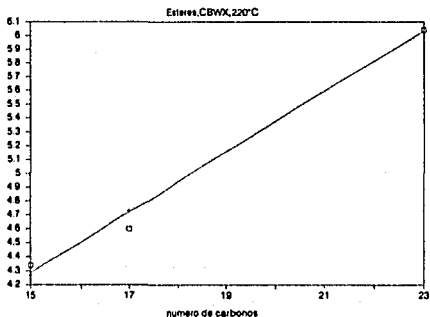


Tabla: VIII-C1
tmgh: 24.623

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
15	101.00	96.10	104.70	76.38	71.48	80.08	4.34	4.27	4.38
17	124.60	137.60	129.60	99.98	112.98	104.98	4.60	4.73	4.65
23	445.00	453.50	449.10	420.38	428.88	424.48	6.04	6.06	6.05

Guardino Modificado

tm	76.791	19.850	77.902	53.443 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	0.998
A	0.340	0.217	0.329	0.268
B	-1.917	1.075	-1.640	-0.185

Guardino Original

tm	89.211	80.841	92.336	92.336 (tmg)
R	0.997	0.984	0.996	0.965
A	0.004	0.004	0.004	0.005
B	-3.666	-2.733	-3.519	-4.583

GRAFICA VIII-C2

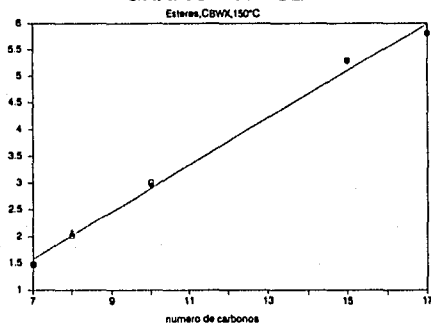


Tabla: VIII-C2
tmgh: 22.618

oc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	27.00	26.00	27.00	4.38	4.18	4.38	1.48	1.43	1.48
8	30.10	30.80	30.30	7.48	8.18	7.68	2.01	2.10	2.04
10	43.00	41.80	42.00	20.38	19.18	19.38	3.01	2.95	2.96
15	223.70	223.80	217.30	201.08	201.18	194.68	5.30	5.30	5.27
17	357.10	358.00	361.20	334.48	335.38	338.58	5.81	5.82	5.82

Guardino Modificado

tm	19.216	19.550	20.028	19.608 (tmg)
R	0.998	0.998	0.999	0.998
A	0.391	0.395	0.400	0.395
B	-0.706	-0.771	-0.867	-0.782

Guardino Original

tm	23.417	22.063	23.133	23.133 (tmg)
R	0.996	0.997	0.997	0.996
A	0.005	0.004	0.005	0.005
B	-1.776	-1.353	-1.675	-1.678

GRAFICA VIII-C3

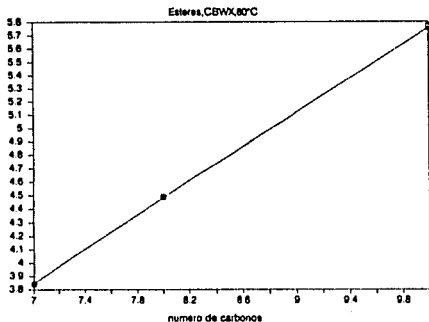


Tabla VIII-C3

tmgh: 20.391

nc	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	66.80	66.80	67.30	46.41	46.41	46.91	3.84	3.84	3.85
B	109.20	109.50	110.00	88.81	89.11	89.61	4.49	4.49	4.50
10	341.10	332.90	336.80	320.71	312.51	316.41	5.77	5.74	5.76

Guardino Modificado

tm	19.240	16.050	17.350	17.670 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.637	0.611	0.620	0.623
B	-0.600	-0.347	-0.431	-0.461

Guardino Original

tm	51.582	51.039	51.657	51.657 (tmg)
R	0.991	0.991	0.991	0.990
A	0.010	0.009	0.009	0.009
B	-3.828	-3.649	-3.702	-3.768

GRAFICA IX-C1

Hidrocarburos CBWX, 220°C

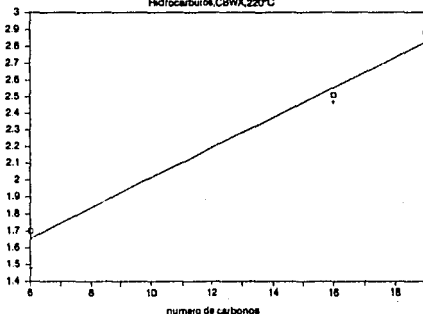


Tabla IX-C1
tmgh: 24.623

nc	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	30.10	29.00	31.00	5.48	4.38	6.38	1.70	1.48	1.85
16	36.90	36.50	35.60	12.28	11.88	10.98	2.51	2.47	2.40
19	42.40	42.50	43.30	17.78	17.88	18.68	2.88	2.88	2.93

Guardino Modificado

tm	28.557	27.255	30.803	24.624 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	0.974
A	0.169	0.167	0.319	0.090
B	-0.579	-0.443	-3.538	1.115

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	59.102 (tmg)
R	0.000	0.000	0.000	0.974
A	0.000	0.000	0.000	0.090
B	0.000	0.000	0.000	1.115

GRAFICA IX-C2

Hidrocarburos, CBWX, 150°C

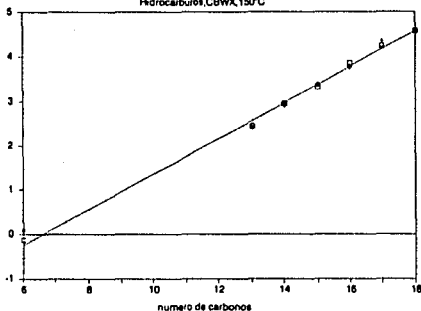


Tabla IX-C2
tmgh: 22.618

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	23.50	23.20	23.70	0.88	0.58	1.08	-0.13	-0.54	0.08
13	34.10	33.80	34.30	11.48	11.18	11.68	2.44	2.41	2.46
14	41.90	40.80	42.10	19.28	18.18	19.48	2.96	2.90	2.97
15	50.10	52.70	51.40	27.48	30.08	28.78	3.31	3.40	3.36
16	69.00	66.30	65.10	46.38	43.68	42.48	3.84	3.78	3.75
17	92.10	100.40	93.20	69.48	77.78	70.58	4.24	4.35	4.26
18	119.00	119.20	113.30	97.18	96.58	96.68	4.58	4.57	4.57

Guardino Modificado

tm	22.948	22.698	23.129	22.615 (tmg)
R	1.000	0.999	1.000	0.997
A	0.436	0.447	0.432	0.402
B	-3.208	-3.369	-3.150	-2.661

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	57.265 (tmg)
R	0.000	0.000	0.000	0.997
A	0.000	0.000	0.000	0.402
B	0.000	0.000	0.000	-2.661

GRAFICA IX-C3

Hidrocarburos, CBWX, 80°C

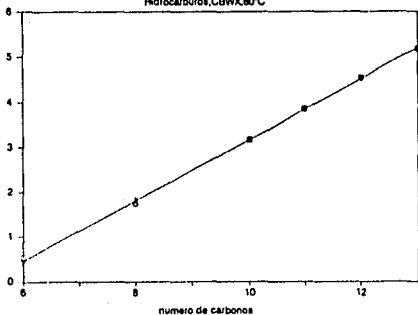


Tabla: IX-C3
tmgh: 20.391

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	22.10	22.00	21.90	1.71	1.61	1.51	0.54	0.48	0.41
8	26.20	26.90	26.10	5.81	6.51	5.71	1.76	1.87	1.74
10	44.40	44.60	44.10	24.01	24.21	23.71	3.18	3.19	3.17
11	67.90	67.70	68.10	47.51	47.31	47.71	3.86	3.86	3.87
12	115.20	115.80	112.30	94.81	95.41	91.91	4.55	4.56	4.52
13	197.80	195.90	193.50	177.41	175.51	173.11	5.18	5.17	5.15

Guardino Modificado

tm	20.641	20.230	20.361	20.391 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.652	0.659	0.681	0.675
B	-3.784	-3.381	-3.661	-3.586

Guardino Original

tm	20.637	20.222	20.360	20.380 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	-3.790	-3.332	-3.670	-3.594

GRAFICA X-D1

Alcoholes, Capilar metil silicon, 220°C

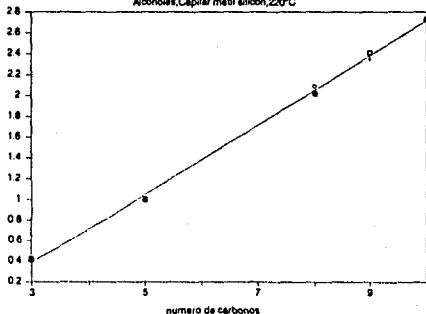


Tabla: X-D1
fmgh: 68.680

#c	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
3	70.20	70.20	70.20	1.52	1.52	1.52	0.42	0.42	0.42
5	71.40	71.40	71.40	2.72	2.72	2.72	1.00	1.00	1.00
8	76.20	76.20	76.80	7.52	7.52	8.12	2.02	2.02	2.09
9	79.80	79.20	79.80	11.12	10.52	11.12	2.41	2.35	2.41
10	84.00	84.00	84.00	15.32	15.32	15.32	2.73	2.73	2.73

Guardino Modificado

tm	69.123	69.116	68.980	69.083 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.378	0.374	0.364	0.373
B	-1.061	-1.041	-0.904	-1.011

Guardino Original

tm	69.120	69.110	68.971	69.081 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.004	0.004	0.004	0.004
B	-1.069	-1.057	-0.916	-1.021

GRAFICA X-D2

Alcoholes, Capilar metil silicon, 190°C

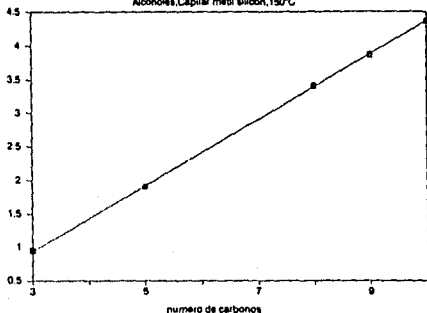


Tabla: X-D2
tmgh: 61.622

nc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
3	64.20	64.20	64.20	2.58	2.58	2.58	0.95	0.95	0.95
5	68.40	68.40	68.40	6.78	6.78	6.78	1.91	1.91	1.91
8	91.80	91.80	91.20	30.18	30.18	29.58	3.41	3.41	3.39
9	109.20	111.00	109.20	47.58	49.38	47.58	3.86	3.90	3.86
10	141.00	142.20	141.00	79.38	80.58	79.38	4.37	4.39	4.37

Guardino Modificado

tm	61.662	61.714	61.712	61.698(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.491	0.498	0.493	0.494
B	-0.544	-0.584	-0.568	-0.566

Guardino Original

tm	61.653	61.713	61.706	61.696(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.005	0.005	0.005	0.005
B	-0.549	-0.588	-0.575	-0.570

GRAFICA X-D3

Alcoholes, Capilar metal silicon, 80°C

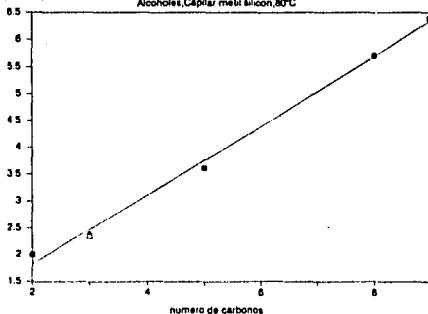


Tabla X-D3
t_{high}: 50.784

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
2	58.20	58.20	58.20	7.42	7.42	7.42	2.00	2.00	2.00
3	61.20	61.80	61.80	10.42	11.02	11.02	2.34	2.40	2.40
5	87.60	88.20	88.20	36.82	37.42	37.42	3.61	3.62	3.62
8	352.80	357.60	355.80	302.02	306.82	305.02	5.71	5.73	5.72
9	643.20	645.60	646.80	592.42	594.82	596.02	6.38	6.39	6.39

Guardino Modificado

t _m	54.730	54.433	54.436	54.525(t _{mg})
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.744	0.729	0.729	0.734
B	-0.280	-0.149	-0.150	-0.190

Guardino Original

t _m	54.724	54.428	54.428	54.518(t _{mg})
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	-0.284	-0.151	-0.153	-0.193

GRAFICA XI-D1

Esteras, Capilar metil silicon, 220°C

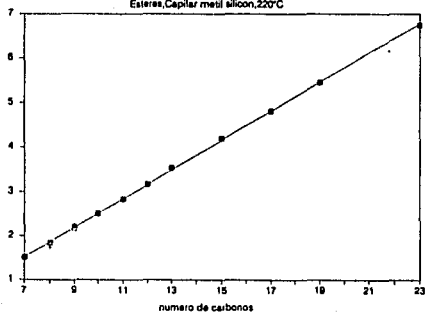


Tabla XI-D1
tmgh: 68.680

nc	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	73.20	73.20	73.20	4.52	4.52	4.52	1.51	1.51	1.51
8	75.00	74.40	75.00	6.32	5.72	6.32	1.84	1.74	1.84
9	77.40	78.00	78.00	8.72	9.32	9.32	2.17	2.23	2.23
10	81.00	81.00	81.00	12.32	12.32	12.32	2.51	2.51	2.51
11	85.00	85.00	85.00	17.12	17.12	17.12	2.84	2.84	2.84
12	93.00	93.00	93.00	24.32	24.32	24.32	3.19	3.19	3.19
13	103.20	102.60	103.20	34.52	33.92	34.52	3.54	3.52	3.54
15	135.60	135.60	135.60	66.92	66.92	66.92	4.20	4.20	4.20
17	191.40	190.80	191.40	122.72	122.12	122.72	4.81	4.81	4.81
19	304.80	304.80	305.40	236.12	236.12	236.72	5.46	5.46	5.47
23	924.00	924.00	924.00	855.32	855.32	855.32	6.78	6.78	6.78

Guardino Modificado

tm	68.183	67.940	68.176	68.095 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.323	0.321	0.322	0.322
B	-0.662	-0.627	-0.642	-0.643

Guardino Original

tm	68.180	67.940	68.170	68.090 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.003	0.003	0.003	0.003
B	-0.664	-0.629	-0.645	-0.644

GRAFICA XI-D2

Esteres, Capilar metil silicon, 150°C

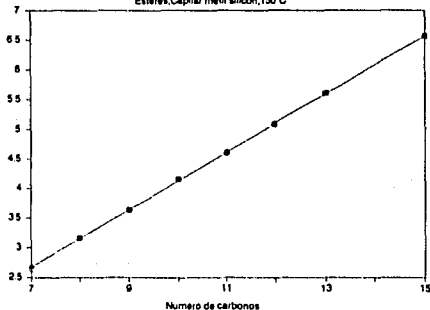


Tabla: XI-D2
tmgh: 61.622

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	75.60	76.20	76.20	13.98	14.58	14.58	2.64	2.68	2.68
8	85.20	85.20	85.20	23.58	23.58	23.58	3.16	3.16	3.16
9	99.60	99.60	99.60	37.98	37.98	37.98	3.64	3.64	3.64
10	125.40	125.40	125.40	63.78	63.78	63.78	4.16	4.16	4.16
11	162.60	163.20	163.20	100.98	101.58	101.58	4.61	4.62	4.62
12	223.20	223.20	225.00	161.58	161.58	163.38	5.08	5.08	5.10
13	333.60	335.40	336.00	271.98	273.78	274.38	5.61	5.61	5.61
15	771.60	770.40	771.00	709.98	708.78	709.38	6.57	6.56	6.56

Guardino Modificado

tm	60.814	61.665	61.610	61.336 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.483	0.487	0.487	0.485
B	-0.680	-0.732	-0.730	-0.711

Guardino Original

tm	60.800	61.660	61.600	61.330 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.005	0.005	0.005	0.005
B	-0.681	-0.733	-0.731	-0.713

GRAFICA XI-D3

Esteres, Capilar metil silicon, 80°C

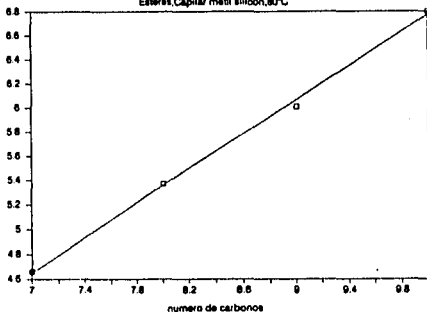


Tabla: XI-D3
tmgh: 50.784

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
7	156.60	156.00	157.20	105.82	105.22	106.42	4.66	4.66	4.67
8	266.40	267.00	267.60	215.62	216.22	216.82	5.37	5.38	5.38
9	459.60	460.20	460.20	408.82	409.42	409.42	6.01	6.01	6.01
10	944.40	954.60	958.20	893.62	903.82	907.42	6.80	6.81	6.81

Guardino Modificado

tm	64.662	64.397	67.407	65.409 (tmg)
R	0.999	0.999	0.999	0.999
A	0.745	0.749	0.756	0.750
B	-0.684	-0.718	-0.784	-0.726

Guardino Original

tm	64.529	64.409	67.333	65.453 (tmg)
R	0.999	0.999	0.999	0.999
A	0.007	0.007	0.008	0.007
B	-0.680	-0.718	-0.782	-0.727

GRAFICA XII-D1

Hidrocarb., Capilar metil silicon, 220°C

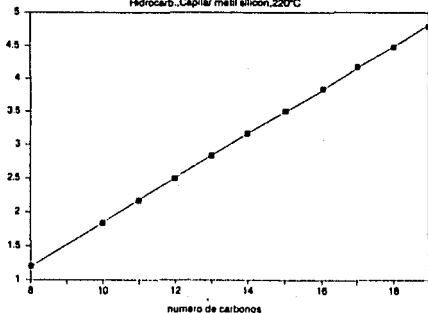


Tabla: XII-D1
tmgh: 68.680

#c	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
8	72.00	72.00	72.00	3.32	3.32	3.32	1.20	1.20	1.20
10	75.00	75.00	75.00	6.32	6.32	6.32	1.84	1.84	1.84
11	77.40	77.40	77.40	8.72	8.72	8.72	2.17	2.17	2.17
12	81.00	81.00	81.00	12.32	12.32	12.32	2.51	2.51	2.51
13	85.80	85.80	85.80	17.12	17.12	17.12	2.84	2.84	2.84
14	92.40	92.40	92.40	23.72	23.72	23.72	3.17	3.17	3.17
15	102.00	102.00	102.00	33.32	33.32	33.32	3.51	3.51	3.51
16	115.20	115.20	115.20	46.52	46.52	46.52	3.84	3.84	3.84
17	133.80	133.80	133.80	65.12	65.12	65.12	4.18	4.18	4.18
18	156.60	156.60	156.60	87.92	87.92	87.92	4.48	4.48	4.48
19	189.00	189.00	189.00	120.32	120.32	120.32	4.79	4.79	4.79

Guardino Modificado

tm	68.660	68.660	68.660	68.660 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.329	0.329	0.329	0.329
B	-1.430	-1.430	-1.430	-1.430

Guardino Original

tm	0.000	0.000	0.000	78.300 (tmg)
R	0.000	0.000	0.000	1.000
A	0.000	0.000	0.000	0.329
B	0.000	0.000	0.000	-1.430

GRAFICA XII-D2

Hidrocarb.,Capilar metil silicon,150°C

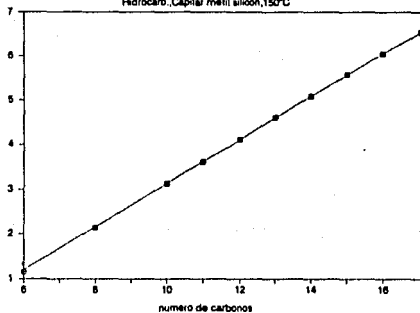


Tabla XII-D2
tmgh: 61.622

nc	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	64.80	64.80	65.40	3.18	3.18	3.78	1.16	1.16	1.33
8	70.20	70.20	70.20	8.58	8.58	8.58	2.15	2.15	2.15
10	84.60	84.60	84.60	22.98	22.98	22.98	3.13	3.13	3.13
11	99.00	99.60	99.60	37.38	37.98	37.98	3.62	3.64	3.64
12	123.00	123.00	123.60	61.38	61.38	61.98	4.12	4.12	4.13
13	162.00	162.60	163.20	100.38	100.98	101.58	4.61	4.61	4.62
14	223.80	224.40	225.00	162.18	162.78	163.38	5.09	5.09	5.10
15	325.80	327.60	327.00	264.18	265.98	265.38	5.58	5.58	5.58
16	489.60	489.00	489.00	427.98	427.38	427.38	6.06	6.06	6.06
17	759.60	744.60	751.20	697.98	692.98	689.58	6.55	6.53	6.84

Guardino Modificado

tm	61.496	61.415	62.192	61.623(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.487	0.484	0.492	0.486
B	-1.728	-1.691	-1.803	-1.718

Guardino Original

tm	61.494	61.414	62.190	61.620(tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.005	0.005	0.005	0.005
B	-1.731	-1.694	-1.806	-1.720

GRAFICA XII-D3

Hidrocarb. Capilar metil silicoon, 80°C

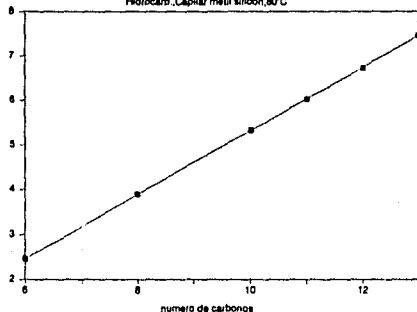


Tabla: XII-D3

tmgh: 50.784

#c	tr1	tr2	tr3	tr1	tr2	tr3	ln tr1	ln tr2	ln tr3
6	62.40	62.40	63.00	11.62	11.62	12.22	2.45	2.45	2.50
8	100.20	100.20	100.20	49.42	49.42	49.42	3.90	3.90	3.90
10	254.40	254.40	254.40	203.62	203.62	203.62	5.32	5.32	5.32
11	466.80	463.00	467.40	416.02	419.02	416.62	6.03	6.04	6.03
12	891.00	900.60	903.00	840.22	849.82	852.22	6.75	6.75	6.75
13	1786.20	1794.60	1809.60	1735.42	1743.82	1758.82	7.46	7.46	7.47

Guardino Modificado

tm	50.451	50.506	51.446	50.771 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.710	0.712	0.717	0.713
B	-1.779	-1.795	-1.854	-1.805

Guardino Original

tm	50.452	50.502	51.435	50.765 (tmg)
R	1.000	1.000	1.000	1.000
A	0.007	0.007	0.007	0.007
B	-1.780	-1.797	-1.855	-1.807

VI. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se observó que en las tablas I-A1;III-A1;IV-B1;VI-B1;VII-C2;IX-C1,C2;XII-D1, el método original de Guardino falló y no proporcionó ningún resultado, lo que se debió a que la diferencia $t_{r,1} - t_m$ es pequeña. Esto no ocurrió con el método modificado.

En las tablas I-A2,II-A1,A2,A3;III-A3;V-B1,B2,B3;VII-C3;VIII-C1,C2,C3 el método original proporcionó un valor erróneo de t_m , debido a que el estimador inicial era mayor al valor real; nuevamente el método modificado no presentó este problema.

En las tablas I-A3;III-A2,A3;IV-B2,B3;VI-B2,B3;VII-C1;IX-C3;X-D1,D2,D3;XI-D1,D2,D3;XII-D2,D3 no existe diferencia entre los métodos original y modificado. El estimador inicial del tiempo muerto es conducido por la modificación al método de Guardino hacia un valor óptimo, situación que se justifica por la apreciación respectiva del coeficiente de correlación.

En las figuras I-A1,A2,IV-B1,VI-B1,VII-C2,VIII-C1,IX-C2 y XII-D2 se observa perfectamente que la dispersión del término $\ln(t_r - t_{mgh})$ es mucho mayor para los solutos con factores de capacidad pequeños. Esto se explica en función de las leyes de propagación del error, las que dicen que para una función $y=f(x_1,x_2,\dots,x_n)$ la varianza sobre las y 's es

$$\sigma_y^2 = \sum_{x_i}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2$$

Aplicando esto a la variable dependiente de la ecuación de Kovats se obtiene la figura VI.1 (pág.61), de la que se concluye que para calcular el t_m se deben utilizar solutos con factores de capacidad grandes, preferentemente mayores de 2.

En las tablas II-A3, IV-B1, V-B3, VII-C1, VIII-C1, se observa una gran diferencia entre el tiempo muerto calculado con la serie homóloga respectiva y el obtenido con los hidrocarburos en las mismas condiciones; sin embargo, al intentar probar si eran significativamente diferentes, no se pudo demostrar. La razón es la insuficiencia de datos, ya que según la figura VI.2 (pág.61), obtenida nuevamente de la propagación de errores y de los estimadores de mínimos cuadrados (20) se concluye que el número mínimo de solutos para obtener un estimador aceptable del tiempo muerto debe de ser seis, y no tiene caso utilizar más de diecisiete solutos para ello. En todas esas tablas no se cumple la condición mínima.

Con base en un mismo tiempo muerto supuesto inicial, los tiempos muertos estimados por ambos métodos son muy similares entre sí, hecho que perdura hasta el momento en que tal valor inicial no rebasa el tiempo muerto calculado, ya que como es posible observar en la tabla V.1, para el método Guardino original esta situación implica una convergencia errónea, en tanto que para el procedimiento alternativo no sucede así.

Con respecto a la duración efectiva de cálculo en la computadora, la modificación al método de Guardino ejecuta el proceso más rápidamente que el método original aún cuando el estimador inicial sea bastante menor al tiempo muerto calculado. Si se sobrepasa tal valor el método original otorgará su resultado en primer lugar, pero con la gran desventaja de que es un resultado que ha convergido erróneamente.

Por otro lado en la tabla VI.1 (pág.62), se observa que al aumentar la temperatura, para un mismo flujo, aumenta el t_m , este fenómeno se debe al cambio de densidad y principalmente de viscosidad del gas con la temperatura (21).

Con base en la tabla anterior es posible reportar, como se muestra en la tabla VI.2 (pág.62), distintos intervalos de aproximación que contienen al valor real del tiempo muerto global.

En estos intervalos cada valor extremo (superior o inferior) es acompañado de un paréntesis en el que se anota una abreviatura de la serie homóloga correspondiente a dichos valores.

A la temperatura de 150°C (intermedia) se observa en general (excepción columna OV-1, flujo 30:30:300), una mayor consistencia entre los valores límite del intervalo en cuestión. Esto significa que la diferencia (o mejor el valor absoluto de ella) entre estos dos valores extremos es la más pequeña con respecto a los otros intervalos.

CONCLUSIONES FINALES

- 1) El método propuesto demostró ser más rápido que el método original de Guardino.
- 2) El método propuesto proporciona un estimador correcto del tiempo muerto, independientemente del valor supuesto inicialmente.
- 3) El método propuesto corrige la falla del método original causada cuando los primeros solutos eluyen muy cerca del tiempo muerto, en este caso el método original no era capaz de calcular el tiempo muerto.
- 4) Para calcular el tiempo muerto se necesitan solutos con factores de capacidad grandes, preferentemente mayores de dos.
- 5) Para calcular el tiempo muerto se necesitan más de seis solutos, pero no tiene caso utilizar más de diecisiete.

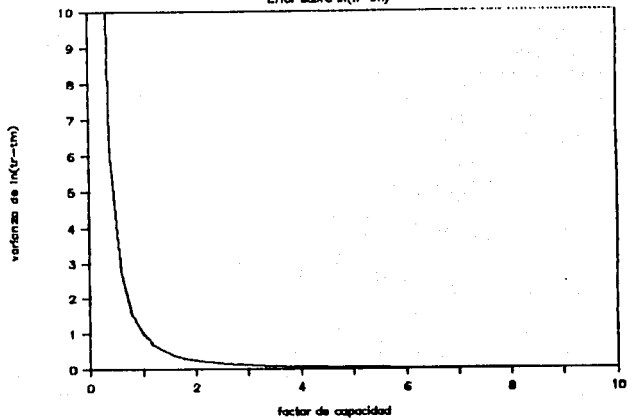
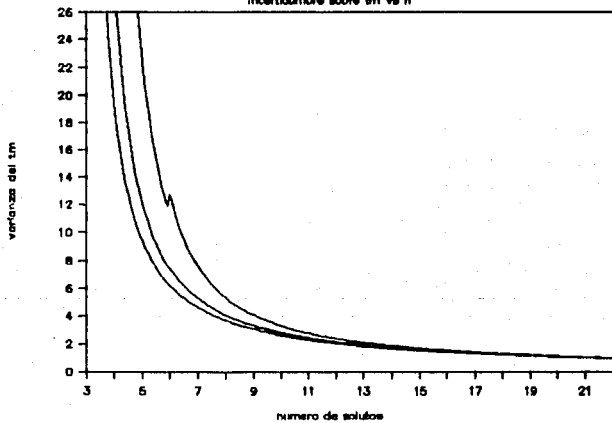
FIGURA VI.1Error sobre $\ln(t_r - t_m)$ **FIGURA VI.2**Incertidumbre sobre t_m vs n 

Tabla VI.1 Referencia de bloques tiempo muerto global

Serie homóloga	T(°C)	Col. OV-1 Flujo 30:30:300 Clave A	Col. OV-1 Flujo 18:18:180 Clave B		
ALCOHOLES	220 150 80	BLOQUE I-A			
		<i>t_{mg}</i>			
		I-A1	21.452	IV-B1	19.848
		I-A2	16.719	IV-B2	24.795
		I-A3	14.200	IV-B3	24.778
ESTERES	220 150 80	BLOQUE II-A			
		<i>t_{mg}</i>			
		II-A1	22.016	V-B1	27.102
		II-A2	20.848	V-B2	22.360
		II-A3	8.351	V-B3	22.785
HIDROCARB.	220 150 80	BLOQUE III-A			
		<i>t_{mg}</i>			
		III-A1	19.986	VI-B1	25.608
		III-A2	18.147	VI-B2	24.456
		III-A3	12.374	VI-B3	19.707

Serie homóloga	T(°C)	Col. CBWX Flujo 30:30:300 Clave C	Col. Capilar metil silicón Flujo 30:29:400 Clave D		
ALCOHOLES	220 150 80	BLOQUE VII-C			
		<i>t_{mg}</i>			
		VII-C1	18.020	X-D1	69.069
		VII-C2	21.069	X-D2	61.683
		VII-C3	17.139	X-D3	54.526
ESTERES	220 150 80	BLOQUE VIII-C			
		<i>t_{mg}</i>			
		VIII-C1	68.880	XI-D1	69.187
		VIII-C2	19.605	XI-D2	61.342
		VIII-C3	17.713	XI-D3	65.410
HIDROCARB.	220 150 80	BLOQUE IX-C			
		<i>t_{mg}</i>			
		IX-C1	24.623	XII-D1	68.880
		IX-C2	22.618	XII-D2	61.622
		IX-C3	20.391	XII-D3	50.784

Tabla VI.2 Intervalos de aproximación del t_m global real, t_{mgr}

T (°C)	OV-1 30:30:300	OV-1 18:18:180
220	19.99 (hi.) < t_{mgr} < 22.02 (és.)	19.85 (al.) < t_{mgr} < 27.10 (és.)
150	16.72 (al.) < t_{mgr} < 20.85 (és.)	22.36 (és.) < t_{mgr} < 24.79 (al.)
80	8.35 (és.) < t_{mgr} < 14.20 (al.)	19.71 (hi.) < t_{mgr} < 24.78 (al.)

T (°C)	CBWX 30:30:300	Capilar MS 30:29:400
220	18.02 (al.) < t_{mgr} < 66.68 (és.)	68.68 (hi.) < t_{mgr} < 69.19 (és.)
150	19.60 (és.) < t_{mgr} < 22.62 (hi.)	61.34 (és.) < t_{mgr} < 61.68 (al.)
80	17.14 (és.) < t_{mgr} < 20.39 (hi.)	50.78 (hi.) < t_{mgr} < 65.41 (és.)

VII. APENDICE

VII.1) PROGRAMA DE GUARDINO ET AL

```

1499 DIM X(24), Y(24), H(24), L(24)
1500 INPUT "N PUNTOS"; N
1520 FOR I=1 TO N: INPUT "C*100"; X(I):INPUT "TR"; Y(I)
1530 H(I)=X(I): NEXT I
1532 TM=0.9*((Y(3)*Y(1)-Y(2)*Y(2))/(Y(3)+Y(1)-2*Y(2)))
1540 T1=TM: U0=9999999: U1=9999990: DT=1.0: E3=1E-3
1550 GOSUB 3000
1710 IF S>U1 THEN 1740
1720 U0=U1: U1=S
1730 T1=T1+DT: GOTO 1550
1740 IF S>U0 THEN 1760
1750 T1=T1-DT: GOTO 1770
1760 T1=T1-2*DT: U1=U0
1770 DT=DT/10: IF DT>E3 THEN 1730
1780 PRINT "TIEMPO MUERTO="; T1
1800 PRINT "COEF.DE CORR.="; R: PRINT "A="; A: PRINT "B="; B: END
3000 FOR J=1 TO N: L(J)=LOG(Y(J)-T1): NEXT J
3010 N1=N: X1=0: X2=0: X3=0: Y1=0: Y2=0
3020 FOR J=1 TO N: X4=H(J): Y4=L(J): X1=X1+X4
3030 Y1=Y1+Y4: X2=X2+X4*X4: Y2=Y2+Y4*Y4: X3=X3+X4*Y4
3040 NEXT J
3050 X5=X1/N1: Y5=Y1/N1: D1=X2/N1-X5*X5: D2=Y2/N1-Y5*Y5
3060 A=(X3/N1-X5*Y5)/D1: B=Y5-A*X5
3070 R=A*SQR(D1/D2): S=0
3080 FOR J=1 TO N: I1=(100*(L(J)-B)/A): S=S+((I1-H(J))^2)
3090 NEXT J: RETURN

```

VII.2) PROGRAMA DE GUARDINO MODIFICADO

```

1499 DIM X(24), Y(24), H(24), L(24)
1500 INPUT "NPUNTOS"; NP: INPUT "TPO.MTO."; T
1501 IF T<=0 THEN T=1
1502 FOR I=1 TO NP: INPUT "MC"; X(I): INPUT "TR"; Y(I)
1503 H(I)=X(I): NEXT I
1504 T5=T: D=(Y(1)/5)-1E-6
1512 T9=T5: GOSUB 1542
1514 A5=A: B5=B: R=R8: S5=S3
1516 T2=T5-D: T9=T2: GOSUB 1542
1518 A2=A: B3=B: R3=R8: S=S3
1520 T6=T5+D: T9=T6: GOSUB 1542
1522 A6=A: B6=B: R6=R8: S6=S3: IF S<S6 THEN 1526
1524 F=0: GOTO 1528
1526 F=1: D=-D
1528 IF S>=S5 THEN 1530 ELSE 1532
1530 IF S6>=S5 THEN 1536
1531 IF F<1 THEN 1534
1532 T6=T2: S6=S: A6=A2: B6=B3: R6=R3
1534 T2=T5: S=S5: T5=T6: S5=S6
1535 A5=A6: B5=B6: R=R6: GOTO 1520
1536 E3=ABS(T9/1000): IF ABS(D)<E3 THEN 1540
1538 D=D/10: GOTO 1516
1540 PRINT "TIEMPO MUERTO="; T5
1541 PRINT "R="; R: PRINT "A="; A: PRINT "B="; B: END
1542 FOR J=1 TO NP: L(J)=LOG(ABS(Y(J)-T9)): NEXT J
1544 N7=NP: X1=0: X2=0: X3=0: Y1=0: Y2=0
1546 FOR J=1 TO NP: X4=H(J): Y(4)=L(J): X1=X1+X4
1548 Y1=Y1+Y4: X2=X2+X4*X4: Y2=Y2+Y4*Y4: X3=X3+X4*Y4
1550 NEXT J
1552 X5=X1/N7: Y5=Y1/N7: D5=X2/N7-X5*X5: D6=Y2/N7-Y5*Y5
1554 A=(X3/N7-X5*Y5)/D5: B=Y5-A*X5
1556 R8=A*SQR(D5/D6): S3=0
1558 FOR J=1 TO NP: I1=(L(J)-B)/A: S3=S3+((I1-H(J))^2)
1560 NEXT J: RETURN

```

VIII. BIBLIOGRAFIA

- (1) Zu fragen der polarität. Die method der linearkombination der wechselwirkungskräfte.
E. Kováts
Chimia 22: 459-66(1968).
- (2) Alkylarylketones as a retention index scale in liquid chromatography.
R.M. Smith
J.Chromatogr. 236: 313-320 (1982).
- (3) Estimation of dead time and calculation of Kováts indices.
R.J. Smith, J.K. Haken, and M.S. Wainwright.
J.Chromatogr. 334: 95-127 (1985).
- (4) Accuracy in the determination of Kováts Retention Index: mathematical dead time.
X.Guardino, J.Albaigès, G. Firpo, R. Rodriguez-Vinals, and M. Gassiot.
J.Chromatogr. 118: 13-22 (1976).
- (5) Estimation of dead time and calculation of Kováts indices.
R.J.Smith, J.K.Haken and M.S.Wainwright
Chromatographic Reviews
Elsevier Science Publishers Company, Amsterdam 1985
- (6) Evaluation of dead space in chromatographic systems.
W.K.Al-Thamir, J.H.Purnell and Purnell and C.A.Wellington
Journal of Chromatography, 173(1979)388-391
- (7) Evaluation of procedures for estimation of dead time.

M.S.Wainwright and J.K.Haken

Chromatographic Reviews

Elsevier Science Publishers Company, Amsterdam 1980

A comparative study of mathematical dead-time and methane retention.

Journal of Chromatography, 179(1979)160-166

A problem of accuracy of mathematical dead time estimation

J.K.Haken, M.S.Wainwright and R.J.Smith

Journal of Chromatography, 133(1977)1-6

- 1) Evaluation of mathematical procedures for the calculation of dead time.

R.J.Smith, J.K.Haken and M.S.Wainwright

Journal of Chromatography, 147(1978)65-73

- .) Methane retention time versus mathematical dead time.

J.F.Parcher and D.M.Johnson

Journal of Chromatographic Science, Vol.18, June 1980

- !) Retention of methane in gas liquid chromatography-New evaluation methods of mathematical dead time.

J.A.García Domínguez, J.García Muñoz, E.Fernández Sánchez and N.J.Molera

Journal of Chromatographic Science, 15(1977)520-527

- 3) Computer Program for Statistical Calculation of Retention Indices.

. A.Grobler and G.Balitz

Journal of Chromatographic Science, 12(1974)57-58

- 1) Study of gas chromatographic dead-time measurement.

- W.E.Sharpley and F.Vernon
Journal of Chromatography, 16(1978)83-88
- (15) Accuracy in the determination of the Kováts retention index
Mathematical dead time.
X.Guardino and J.Albaigés
Journal of Chromatography, 118(1976)13-22
- (16) Modelo de eficiencia en columnas capilares.
Francisco Rojo Callejas
Tesis de maestria en quimica analitica
Facultad de Quimica. División de Estudios de Posgrado.
UNAM 1984.
- (17) Use of various homologous series in dead-time calculations.
J.R.Ashers and S.C.Mills
Journal of Chromatography, 166(1978)391-396
- (18) The linearity of the log-plot of adjusted retention times
versus carbon number.
H.Groenendijk/A.W.C.van Kemenade
Chromatographia, 1(1968)472-476
- (19) Temperature measurement handbook 1979. Omega engineering,
inc.
- (20) Probabilidad y estadística para ingenieros.
I.Miller y J.E.Freund
Editorial Reverté Mexicana,S.A. 1980.pág.216-217.
- (21) Gas Chromatography with Glass Capillary Columns.
W.Jennings
Second Edition. Academic Press 1980.