

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

**Sistematización de fases estacionarias e índices de retención
en cromatografía de gases**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José García Muñoz

Madrid, 2015

José García Muñoz

10.376
57-80



x - 53-044032-5

SISTEMATIZACION DE FASES ESTACIONARIAS E INDICES
DE RETENCION EN CROMATOGRAFIA DE GASES

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980

© José García Muñoz
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-10652-1980

Autor:

JOSE GARCIA MUÑOZ

**SISTEMATIZACION DE FASES ESTACIONARIAS
E INDICES DE RETENCION EN CROMATOGRAFIA DE GASES**

**Memoria para aspirar el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

Director:

José Antonio García Domínguez

Ph. D., Dr. en Ciencias Químicas

Investigador Científico del C. S. I. C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química-Física

Año 1979

El trabajo que describe la presente memoria ha sido realizado en el Departamento de Cinetoquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José Antonio García Domínguez, Investigador Científico, por haber aceptado la dirección de esta tesis y, sobre todo, por la ayuda científica y humana que en todo momento me ha ofrecido.

Agradezco a la Dra. M^a Josefa Molera, Profesor de Investigación y Jefe del citado Departamento, las valiosas ideas y sugerencias aportadas y las facilidades ofrecidas.

De manera especial, deseo expresar mi agradecimiento a Dña. Elena Fernández Sánchez por sus valiosas sugerencias, la colaboración prestada en la realización de la parte experimental y su constante ayuda humana y estímulo, y al Dr. Vicente Menéndez sus enseñanzas e inestimable ayuda en la elaboración de los programas de cálculo.

Mi reconocimiento a Dña. Isabel Delgado por la cuidadosa ejecución del original, y a D. Pedro Navarrete por la realización de numerosas gráficas.

Por último, mi agradecimiento al C.S.I.C. por la concesión de una beca que ha permitido en parte la financiación del presente trabajo.

A mis padres

- INDICE -

	<u>Pág.</u>
<u>I. INTRODUCCION</u>	1
<u>II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	5
<u>2.1. MATERIALES Y APARATOS UTILIZADOS</u>	5
<u>2.1.1. Materiales utilizados</u>	5
2.1.1.1. Sustancias de referencia	5
2.1.1.2. Patrones de caracterización	5
2.1.1.3. Fases estacionarias	5
a.- Siliconas	6
b.- Otras fases estacionarias	6
2.1.1.4. Soporte sólido	6
2.1.1.5. Disolventes	7
2.1.1.6. Gases	7
2.1.1.7. Otros materiales	7
<u>2.1.2. Aparatos utilizados</u>	7
2.1.2.1. Cromatógrafos de gases	8
2.1.2.2. Integradores	9
2.1.2.3. Medidas de temperatura	9
2.1.2.4. Medidas de presión	10
2.1.2.5. Ordenadores y calculadoras	10
2.1.2.6. Otros aparatos	11
<u>2.2. PREPARACION DE COLUMNAS CROMATOGRAFICAS</u>	13
<u>2.2.1. Acondicionado del tubo</u>	13
<u>2.2.2. Preparación del soporte</u>	13
<u>2.2.3. Preparación del relleno</u>	14
<u>2.2.4. Fabricación y acondicionamiento de la columna</u>	18

2.3. DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE FASE ESTACIONARIA EN RELLENOS	18
2.3.1. <u>Método de la mufia</u>	18
2.3.1.1. Preparación de las cápsulas	19
2.3.1.2. Preparación de las muestras	19
a.- Muestra de referencia	19
b.- Muestra problema	20
2.3.1.3. Tratamiento térmico	20
2.3.1.4. Cálculo del porcentaje de fase estacionaria ...	21
2.3.2. <u>Método de extracción</u>	22
2.3.2.1. Preparación de la muestra	23
2.3.2.2. Extracción de la fase estacionaria	23
2.3.2.3. Secado de la muestra	24
2.4. REALIZACION DE CROMATOGRAMAS	27
2.4.1. <u>Fijación y medida de parámetros operacionales</u>	27
2.4.2. <u>Ejecución del cromatograma</u>	28
2.4.3. <u>Medidas de tiempos de retención y de anchuras de picos</u>	29
2.5. DETERMINACION DE PARAMETROS CROMATOGRAFICOS .	29
2.5.1. <u>Tiempo de retención ajustado (t'_R)</u>	29
2.5.2. <u>Volumen de retención específico (V_g)</u>	30
2.5.3. <u>Ecuación de la recta que caracteriza la retención de las parafinas normales (Representación logarítmica)</u>	31
2.5.4. <u>Índice de retención (I_x^F)</u>	32
2.5.5. <u>Caudal óptimo de gas portador</u>	33

	<u>Pág.</u>
2.6. PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE COLUMNAS DE FASE MIXTA	34
III. <u>INDICE DE RETENCION Y MAGNITUDES DE RETENCION AJUSTADAS. SU DETERMINACION EXACTA</u>	37
3.1. MAGNITUDES DE RETENCION RELATIVAS. INDICE DE RETENCION	37
3.1.1. <u>Compuestos de referencia</u>	40
3.1.2. <u>Precisión y exactitud en la determinación de índices de retención</u>	41
3.2. MAGNITUDES DE RETENCION AJUSTADAS. METODOS DE DETERMINACION	44
3.3. NUEVOS METODOS PARA LA DETERMINACION DE MAGNITUDES DE RETENCION AJUSTADAS (TIEMPO MUERTO MATEMATICO)	50
3.3.1. <u>Método I ("Método exacto del calculador")</u>	52
3.3.2. <u>Método II ("Método exacto de serie")</u>	58
3.3.3. <u>Método III ("Método de la pendiente")</u>	65
3.3.4. <u>Método IV (Método aproximado de serie")</u>	71
3.3.5. <u>Discusión</u>	73
3.3.6. <u>Cálculo de índices por extrapolación</u>	78
3.3.7. <u>Aplicación comparativa de los cuatro nuevos métodos</u>	84
a.- Primer caso	85
a.1. Método exacto del calculador	85
a.2. Método exacto de serie	86
b.- Segundo caso	88
c.- Tercer caso	89

IV. DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE FASE ESTACIONARIA	
<u>EN RELLENOS</u>	91
4.1. INTRODUCCION	91
4.2. METODO DE EXTRACCION	94
4.2.1. Ensayos preliminares	94
a.- Uso de cartucho de papel de filtro	94
b.- Sistema de extracción con pesafiltros de vidrio .	94
c.- Formación de turbulencias con arrastre de relle-	
no	95
d.- Formación de burbujas de aire en el seno del re-	
lleno a extraer	95
e.- Tamaño de la muestra	95
f.- Presencia de "finos" del sólido en la muestra ...	95
g.- Secado de las muestras	96
4.2.2. Resultados	96
4.2.2.1. Extracciones de soporte Chromosorb WAW .	96
4.2.2.2. Extracciones de rellenos cromatográficos .	101
4.3. METODO DE LA MUFLA	101
4.3.1. Ensayos preliminares	102
a.- Forma y tamaño de las cápsulas	103
b.- Tarado de las cápsulas	103
c.- Tamaño de la muestra	103
d.- Muestra "in situ" o de referencia	104
4.3.2. Resultados	104
4.3.2.1. Tratamientos térmicos sobre soporte Chro-	
mosorb WAW	104
4.3.2.2. Tratamientos térmicos sobre rellenos roma	
tográficos	107

	<u>Pág.</u>
4.4. DISCUSION	108
V. <u>CLASIFICACION DE FASES ESTACIONARIAS</u>	123
5.1. INTRODUCCION	123
5.1.1. <u>Métodos de clasificación de fases estacionarias</u>	124
5.1.1.1. Métodos de caracterización	124
5.1.1.2. Clasificación de fases estacionarias	131
5.2. NUEVO METODO DE CLASIFICACION	140
5.2.1. <u>Fundamentos del método</u>	141
5.2.1.1. Conceptos generales	141
a.- Coeficientes de partición	141
b.- Equilibrio termodinámico y variaciones de energía libre de Gibbs	143
c.- Estados standard y de referencia	144
5.2.1.2. Índices de retención y variaciones de ener- gía libre de Gibbs	148
5.2.1.3. El concepto de aditividad en el índice de re- tención	151
5.2.1.4. Fundamento del nuevo método de caracteri- zación y agrupamiento de fases estaciona- rias	155
5.2.2. <u>Datos de partida</u>	162
5.2.3. <u>Resultados</u>	163
5.2.3.1. Caracterización de fases estacionarias ...	164
5.2.3.2. Clasificación de fases estacionarias	164
a.- Márgenes de tolerancia	164
b.- Semejanza de fases estacionarias	181
c.- Fases singulares, grupos de fases y fa- ses tipo	182

5.3. DISCUSION	201
VI. <u>FASES PREFERENTES Y FASES MIXTAS</u>	217
6.1. INTRODUCCION	217
6.1.1. <u>Normalización del uso de fases estacionarias</u>	217
6.1.2. <u>Fases preferentes. Primeras propuestas</u>	218
6.1.3. <u>Selección de fases preferentes basada en esquemas de clasificación</u>	220
6.2. LA SELECCION DE FASES BASADA EN EL ESQUEMA DE CLASIFICACION PROPUESTO EN ESTA MEMORIA	223
6.2.1. <u>Selección simple de fases</u>	224
6.2.2. <u>Fases mixtas y selección de fases</u>	225
6.2.2.1. Fases mixtas	225
6.2.2.2. Aplicación a la selección de fases	226
6.2.3. <u>Datos de partida</u>	230
6.2.4. <u>Resultados</u>	233
6.2.4.1. Volumen de retención específico del n-octano	233
6.2.4.2. Selección, mezcla y sustitución de fases...	233
a.- Incremento de composición	233
b.- Margen de tolerancia	241
c.- Sustitución de fases.....	241
6.3. CASOS PRACTICOS DE SUSTITUCION DE FASES SIM- PLES POR FASES ESTACIONARIAS MIXTAS	253
6.3.1. <u>Experimental</u>	254
6.3.1.1. Instrumentación y sistema cromatográfico .	254
6.3.1.2. Consideraciones en torno a la determinación de V_g e l	257

VII

	<u>Pág.</u>
6.3.1.3. Muestras y determinación de magnitudes de retención	258
6.3.1.4. Procedimiento seguido	259
6.3.2. <u>Resultados</u>	261
6.3.2.1. Columnas de fase estacionaria simple	261
a.- Eficacia	261
b.- Volúmenes de retención específicos y caracterizaciones	261
6.3.2.2. Columnas de fase estacionaria mixta	262
6.4. DISCUSION	281
VII. <u>ENVEJECIMIENTO DE COLUMNAS DE FASE ESTACIONARIA MIXTA HOMOGENEA</u>	313
7.1. INTRODUCCION	313
7.2. EXPERIMENTAL	314
7.2.1. <u>Instrumentación y sistema cromatográfico</u>	315
7.2.2. <u>Muestras y determinación de magnitudes de retención</u>	316
7.2.3. <u>Procedimiento seguido</u>	316
7.3. RESULTADOS Y DISCUSION	317
7.3.1. <u>Variación de los índices de retención con el tiempo de tratamiento</u>	317
7.3.2. <u>Variación de volúmenes de retención con el tiempo de tratamiento</u>	318
7.3.3. <u>Variación de los índices de retención con la composición de la fase estacionaria mixta</u>	333

VIII

	<u>Pág.</u>
7.3.4. <u>Efecto global de los procesos de envejecimiento</u>	334
7.4. CONSIDERACIONES FINALES	336
VIII. <u>MÉTODOS Y PROGRAMAS DE CÁLCULO</u>	337
8.1. INTRODUCCION	337
8.2. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPÍTULO III	339
8.2.1. <u>Programa TM6FA</u>	339
8.3. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPÍTULO IV	351
8.3.1. <u>Programa % MUFLA</u>	351
8.4. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPÍTULO V	357
8.4.1. <u>Programa CLASF</u>	357
8.5. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPÍTULO VI	371
8.5.1. <u>Programa MEFAS</u>	371
8.5.2. <u>Programa VGI</u>	403
8.5.3. <u>Programa ESTAD</u>	413
8.5.4. <u>Programa MBINAR</u>	421
8.5.5. <u>Programa INPOL</u>	429
IX. <u>CONCLUSIONES</u>	435
X. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	437

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

La cromatografía de partición gas-líquido es una técnica de separación de compuestos volátiles o volatilizables que desde su aparición con los trabajos pioneros de James y Martín (1-4) ha experimentado un desarrollo prodigioso. Actualmente se ha establecido como una técnica analítica cualitativa y cuantitativa sumamente poderosa, empleada aisladamente o en combinación con otras técnicas.

El proceso básico de separación de los componentes de una mezcla tiene lugar como consecuencia del reparto de los mismos entre las fases móvil y estacionaria a lo largo de la columna cromatográfica. De la acertada elección de la fase estacionaria depende pues, en gran parte, el éxito de la separación obtenida. Esta circunstancia, unida a la diversidad y complejidad de los problemas que se presentan en la práctica, ha dado lugar a que hoy día el número de fases estacionarias utilizadas sea excesivamente elevado (5-7), situación que ha sido ya denunciada con anterioridad (7-11).

El problema que plantea la normalización y manejo del volumen de datos de retención tabulados (5-7), y la selección de fases adecuadas a separaciones concretas, es de tal envergadura y trascendencia que ha sido ya abordado en simposios internacionales (12-15), sin que hasta la fecha las normas y soluciones propuestas en ellos hayan alcanzado la deseada aceptación general.

Por otro lado, numerosos autores (8, 16-20) han señalado la necesidad de reducir drásticamente el número de fases en uso, sustituyéndolas por un pequeño grupo de "fases líquidas preferentes" capaces de resolver la mayor parte de los problemas analíticos, y que tan sólo en ellas se llevaría a cabo la obtención de datos de retención tabulables. Lamentablemente, los distintos procedimientos ofrecidos para llevar a cabo la selección de fases líquidas preferentes han dado lugar a unas soluciones que hacen pensar en planteamientos excesi

vamente optimistas (8, 10, 11).

El trabajo que se recoge en esta memoria se planteó como un intento de encontrar una vía de solución al problema existente de reducir drásticamente el número de fases estacionarias. Tal solución debería dar lugar a un grupo reducido de fases líquidas preferentes que conservase el poder de separación ofrecido por el conjunto de las fases estacionarias al que pretende sustituir.

La idea básica que yace bajo este planteamiento es el hecho conocido de que la mezcla convenientemente estudiada de fases estacionarias puede utilizarse para obtener separaciones cromatográficas que no puede realizar cada uno de los componentes de la mezcla por separado (21-35).

Partiendo de esta hipótesis, se decidió utilizar la tabla de fases estacionarias publicada por McReynolds (7) como fuente de datos de partida, y utilizar precisamente los patrones de caracterización reseñados en la misma como indicadores adecuados para comprobar los resultados que en el curso de este trabajo fuesen obteniéndose.

Este esquema presentó inmediatamente algunos problemas teóricos y prácticos que hubo que resolver. En primer lugar, con objeto de hacer una sistematización adecuada no sólo de las fases estacionarias existentes, sino también de las nuevas que fuesen surgiendo, fue necesario elegir un sistema apropiado que permitiese comparar entre sí dos fases estacionarias y decidir si podrían o no considerarse equivalentes. El estudio de los métodos existentes (7, 36-50) llevó al establecimiento de un nuevo procedimiento de clasificación de fases, con la posibilidad de ofrecer agrupamientos de aquellas fases que, de hecho, son equivalentes.

Como consecuencia lógica de la elección de los índices de retención

(51-53) como magnitudes de caracterización de fases estacionarias, se presentó el problema de la determinación de los mismos, y en particular el de obtener con exactitud el punto del cromatograma que debería tomarse como origen de medidas de los tiempos de retención ajustados. En el momento de abordar este trabajo no existía publicado un procedimiento satisfactorio, lo cual llegó a efectuar un estudio exhaustivo del tema (54-65) y, como consecuencia, al establecimiento de nuevos métodos para determinar lo que se ha denominado tiempo muerto matemático.

La preparación de columnas cromatográficas de fase estacionaria mixta exige, para cada una de las sustancias que se desean separar, el conocimiento de una magnitud de retención ajustada por gramo de fase estacionaria. Ello obligó a determinar el peso de fase estacionaria presente en cada columna y, como consecuencia, a la medida del porcentaje de líquido en el relleno de la misma. Por tanto, se realizó un estudio bibliográfico de los varios métodos propuestos (66-77) y la comparación práctica de algunos de ellos al objeto de elegir el más adecuado al trabajo que se presenta en esta memoria.

Por último, la solución que aquí se propone carecería de interés práctico si no se confirmase su aplicabilidad con un conocimiento de la utilidad real de las columnas cromatográficas de fase estacionaria mixta, especialmente referida a su utilización repetitiva a lo largo del tiempo. Por tanto, se ha considerado conveniente incluir un estudio del envejecimiento de columnas cromatográficas con fase estacionaria mixta, a fin de comparar estos resultados con los relativos al efecto del uso continuado de columnas cromatográficas de fase estacionaria simple (61, 78-80).

La solución práctica a los varios problemas que han ido surgiendo ha hecho considerar más conveniente presentar los resultados de esta memoria de forma que no sólo se agrupen en capítulos diferentes, sino que cada uno de ellos

incluya los comentarios sugeridos por el estudio bibliográfico de su tema así como la discusión de nuestros propios resultados. De este modo, se evita la escritura de una introducción y discusión generales que habrían de resultar excesivamente amplias.

Siguiendo esta idea, se presenta primeramente la descripción de la parte experimental (Capítulo II), para ofrecer a continuación y por este orden un estudio de la determinación correcta de magnitudes de retención ajustadas e índices de retención (Capítulo III), un estudio sobre dos métodos de determinación de porcentaje de fase estacionaria en rellenos (Capítulo IV), un nuevo método para caracterizar y clasificar fases estacionarias (Capítulo V), un procedimiento para la reducción del número de fases estacionarias y la selección de un grupo de fases líquidas preferentes basado en el empleo de fases estacionarias mixtas (Capítulo VI), y un estudio del envejecimiento de columnas de fase estacionaria mixta (Capítulo VII). Para mayor claridad, se reúnen las descripciones y listados de los programas utilizados en los cálculos con independencia de su aplicabilidad (Capítulo VIII), y el conjunto de las conclusiones que se ha obtenido como consecuencia del trabajo que se presenta en esta memoria (Capítulo IX). Con el fin de facilitar la búsqueda de las citas bibliográficas se ha preferido presentarlas juntas al final de la memoria (Capítulo X).

II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los resultados experimentales presentados en esta memoria se llevaron a cabo con los materiales, aparatos y técnicas que a continuación se describen.

2.1. MATERIALES Y APARATOS UTILIZADOS

2.1.1. Materiales utilizados

2.1.1.1. Sustancias de referencia

Se han utilizado parafinas normales entre 5 y 16 átomos de carbono, con pureza superior al 98%, procedentes de las firmas comerciales siguientes: Fluka, Sigma, Carlo Erba y E. Merck.

También se han utilizado las mezclas de alcanos normales procedentes del equipo analítico nº 81 de la firma PolyScience Corporation (Evanston, Ill. 60 201, U.S.A.).

2.1.1.2. Patrones de caracterización

Se han utilizado los 10 patrones propuestos por McReynolds: benceno, n-butanol, 2-pentanona, 1-nitropropano, piridina, 2-metil-2-pentanol, 1-iodobutano, 2-octino, 1,4-dioxano y cis-hidrindano, procedentes del equipo analítico nº 81 de la firma PolyScience Corporation, con una pureza superior al 98%. Algunos de ellos han procedido también de las firmas Carlo Erba, Merck y Riedel-De Haën.

2.1.1.3. Fases estacionarias

a.- Siliconas:

Se han utilizado las siguientes fases estacionarias de tipo silicona:

Metil-Fenil Siliconas: OV-101, OV-7, OV-11, OV-17, OV-22 y OV-25, procedentes de la firma Ohio Valley Specialty Chemical, Inc. (Marietta, Ohio 45750, U.S.A.), suministradas por XPECTRIX y Hewlett-Packard Española.

Cianosiliconas: OV-275 de la firma Ohio Valley, distribuida por XPECTRIX; y SP-2300 y SP-2330 de la casa Supelco, Inc. (Bellefonte, Pennsylvania 16823, U.S.A.), distribuidas por Teknokroma.

b.- Otras fases estacionarias:

Escualano suministrado por Perkin-Elmer, cuyo origen se desconoce, y

Poltetilén glicol 1540 de la firma L. Light and Co. Ltd. (Colnbrook, Inglaterra).

Todas las fases estacionarias fueron utilizadas tal como las suministraron las casas comerciales sin someterlas a ningún proceso de purificación.

2.1.1.4. Soporte sólido

Los rellenos de las columnas cromatográficas se prepararon con los dos soportes siguientes:

Chromosorb W AW, malla 80/100, de Johns-Manville, suministrado por XPECTRIX, y

Chromosorb W NAW, malla 80/100, de Johns-Manville, suministrado por Hewlett-Packard. Este último fue convenientemente lavado.

2.1.1.5. Disolventes

Acetona de la firma Riedel-De Haën, pureza 99,5%. Utilizada como disolvente de fases estacionarias en la preparación de rellenos. También se utilizó como líquido extractor en determinaciones del porcentaje de fase estacionaria en rellenos cromatográficos.

Cloroformo de la firma Riedel-De Haën, 99% de pureza. Utilizado como disolvente en la preparación de rellenos.

2.1.1.6. Gases

Nitrógeno U, de menos de 5 ppm de Oxígeno y 5 ppm de agua, de la Sociedad Española del Oxígeno, S.A.

Hidrógeno U, de pureza superior al 99,99%, de la misma firma comercial.

Aire S. Puro, también de la misma firma.

Metano, tomado directamente de la línea de gas ciudad.

2.1.1.7. Otros materiales

Acido clorhídrico de la casa Riedel-De Haën de 37-38% p.a.. Se utilizó en el lavado de soportes.

Tubo de acero inoxidable AISI 304 de Microtube Español, de 1/8 de pulgada de diámetro exterior y 2,2 mm de diámetro interior. Se utilizó para fabricar columnas cromatográficas.

2.1.2. Aparatos utilizados

2.1.2.1. Cromatógrafos de gases

Los experimentos cromatográficos han sido efectuados en los siguientes cromatógrafos de gases:

Cromatógrafo modelo F-21 de la firma Perkin-Elmer, con detector de ionización de llama y un registrador gráfico potenciométrico tipo "Kompensograph" L 288x 288 de la firma Siemens Halske con escala de 2.5 mV y hasta 12 cm/min de velocidad de papel. Se efectuaron las siguientes modificaciones al equipo estándar: Se le incorporó un regulador de flujo Porter VCD-1000 de la firma Porter Instrument Company, provisto de filtro de gases con un caudal máximo de 110 ml/min con gas helio. Se fabricó un dispositivo para introducir un termómetro de mercurio en el centro del horno de la columna. Y finalmente, el volumen muerto de la línea de gases se redujo modificando el bloque de inyección y las conexiones de la columna. En este cromatógrafo se ha llevado a cabo todo el proceso de envejecimiento de columnas de fase mixta, así como la caracterización cromatográfica de todas las columnas utilizadas.

Cromatógrafo modelo F-20 también de la firma Perkin-Elmer, provisto de un detector de ionización de llama y un registrador gráfico potenciométrico "Kompensograph" L 288 x 288 de Siemens and Halske de 2.5 mV y hasta 12 cm/min de velocidad de papel. Las modificaciones al equipo estándar fueron las siguientes. Se le incorporaron un regulador de flujo Brooks modelo 8744 de la firma Brooks Instrument Division, provisto de filtro de gases, y un regulador de temperatura proporcional, diseñado y fabricado en nuestros laboratorios, para controlar la temperatura del horno de la columna. También se le instaló un dispositivo que permite introducir un termómetro de mercurio en el centro del mismo. Este cromatógrafo se utilizó para el acondicionamiento de las columnas, la realización de algunos cromatogramas y el secado de muestras de relleno en el método de extracción.

Cromatógrafo HP-7620A de la casa Hewlett-Packard/Avondale Division, provisto de sendos detectores de conductividad térmica de hilo caliente y de ionización de llama, y equipado con un registrador gráfico potenciométrico "Kompensograph" de Siemens and Halske de 2.5 mV y hasta 32 cm/min de velocidad de papel. Sin modificación. Este cromatógrafo se empleó para la mayor parte del trabajo experimental relativo a la determinación del tiempo muerto, y el acondicionamiento de soportes y rellenos.

2.1.2.2. Integradores

La medida de los tiempos de retención de los solutos en gran parte de los cromatogramas realizados se llevó a cabo aprovechando el reloj interno de dos integradores:

Integrador modelo 23000-151 "Minigrator" de la casa Spectra-Physics, que imprime los tiempos de retención en segundos. Se utilizó en la realización de todos los cromatogramas de caracterización de fases.

Integrador modelo D-26 de la casa Perkin-Elmer, equipado con una impresora digital D11E de la firma Kienzle Apparate, y que imprime los tiempos de retención en centésimas de minuto. Se utilizó en la medida de tiempos de retención en la mayoría de los cromatogramas relativos al envejecimiento de columnas mixtas.

2.1.2.3. Medidas de temperatura

Para las medidas de temperatura se utilizaron los termómetros siguientes:

Termómetro de mercurio de inmersión parcial Gold Brand Bistabil-Eterna ASTM 2C 76 MM IMM de la firma Rudolf Brand, de un rango de temperaturas de -5 a 300°C y una precisión de 0.5°C . Se utilizó en la medida de la tempera

tura de los hornos de los tres cromatógrafos.

Termopar de Cromel/Alumel fabricado y calibrado en nuestros laboratorios. Se empleó para observar la constancia de la temperatura en el interior de los hornos cromatográficos.

2.1.2.4. Medidas de presión

Las medidas de la presión de los gases fueron llevadas a cabo en los siguientes aparatos: manómetro Hamilton P/N 86805 de la firma Hamilton Co. provisto de una aguja hipodérmica y con un rango de medida de 0 a 4 Kg/cm². Se utilizó en la medida de la presión del gas portador en cabeza de las columnas.

Barómetro de mercurio R. Fuess con precisión de hasta 0.05 mm. Se empleó para todas las medidas de la presión atmosférica.

Manorreductores de dos etapas de la casa H. Lüdi and Co. Se utilizaron como reductores de presión de las balas de gases comprimidos.

2.1.2.5. Ordenadores y calculadoras

La mayor parte de los resultados presentados en esta memoria se han obtenido procesando los datos y resultados experimentales con máquinas de calcular de capacidad de memoria y potencia de cálculo diferentes. Por orden decreciente de complejidad fueron las siguientes:

Ordenador UNIVAC 1108 de Sperry Rand Corporation del Centro de Cálculo y Proceso de Datos del Ministerio de Educación de Ciencia. Se utilizó para el procesado de los programas MEFAS, escritos en FORTRAN V. Los programas se guardaron en cinta magnética y los datos fueron suministrados cada vez con tarjetas perforadas.

Ordenador modelo 360/44 de I.B.M. Co. del Centro de Cálculo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Se utilizó en el procesado de los programas CLASF, escritos en FORTRAN IV. Tanto los programas como los datos fueron siempre suministrados con tarjetas perforadas.

Calculador programable de mesa HP-9830A de Hewlett-Packard, provisto de una impresora térmica HP-9866A. Se empleó en el procesado de todos los programas escritos en BASIC. Los programas fueron grabados en cinta magnética a cassette, y los datos se suministraron a mano por consola, o se leyeron en una cinta magnética.

2.1.2.6. Otros aparatos

Se han utilizado también los siguientes aparatos:

Milivoltímetro digital modelo VT 200 de la casa Schneider R.T. Electronique de un rango de 99.99 mV y precisión de ± 0.005 mV. Se utilizó con el termopar de Cromel/Alumel en el control de temperaturas de los hornos de los tres cromatógrafos.

Microjeringas "Pressure-Lok" de la serie C-160 de Precision Sampling Corporation, de 10 microlitros de capacidad y provistas de émbolo de Teflón. Se utilizaron para la inyección de las muestras líquidas y de gases de todos los cromatogramas efectuados.

Caudalímetro de burbuja con dispositivo de retorno de líquido, fabricado en nuestros laboratorios. Se utilizó con una solución de detergente, efectuándose las medidas sobre un volumen de 30 ml. Se empleó en todas las medidas de caudal de gas portador.

Horno eléctrico regulable Towers de J.W. Towers and Co. Ltd. provis

to de un termopar C/A de la firma Ether Ltd., con un rango de temperaturas de 0 a 1100 °C y precisión de 5 °C. Se utilizó para el tratamiento de las muestras en el denominado método de la mufla.

Balanza analítica de precisión Mettler H 16 de E. Mettler con capacidad de 80g y precisión de 0.00001 g. Se empleó para todas las pesadas relativas a la preparación de rellenos de columnas y muestras para el método de la mufla y el método de extracción.

Cápsulas semiesféricas de porcelana AK 5/0 y AK 4/0 de la firma Staalich de 4 y 6 cm de diámetro respectivamente. Se utilizaron para efectuar las determinaciones del porcentaje de fases en rellenos por el método de la mufla.

Lupa F + C de W. Koch Optik AG de 8 aumentos con escala milimétrica incorporada y graduación de 0.1 mm. Se utilizó para la medida de anchura de picos cromatográficos en la determinación de eficacias de columnas.

2.2. PREPARACION DE COLUMNAS CROMATOGRAFICAS

2.2.1. Acondicionado del tubo

El tubo de acero inoxidable de 1/8 de pulgada se corta a longitudes de 204 y 400 cm según los casos, y se dobla en forma de U para facilitar su llenado y manejo.

Con objeto de eliminar restos de aceite mineral, óxidos y suciedad en general, se hace pasar sucesivamente por su interior, con ayuda de una trompa de vacío, agua caliente con detergente, agua en abundancia para eliminar sus restos, una disolución 1/1 de ácido clorhídrico concentrado en agua, y agua en abundancia para eliminar el ácido. Se continúa lavando con agua desionizada, y por último, se pasa acetona destilada para facilitar el secado que se realiza en corriente de nitrógeno. Una vez seco se unen sus extremos con un tubito de goma de silicona para evitar la entrada de humedad y polvo.

2.2.2. Preparación del soporte

Se ponen unos 30 g de soporte en un vaso de precipitados y se lavan con una solución 1/1 de ácido clorhídrico concentrado en agua revolviendo suavemente con una varilla de vidrio. Una vez disueltos los óxidos metálicos, que normalmente acompañan al soporte comercial, se lava con abundante agua, revolviendo suavemente con la varilla de vidrio y vertiendo el líquido sobrenadante una vez que el sólido se ha decantado. Esta operación se realiza repetidas veces hasta la práctica eliminación del ácido. Seguidamente se traslada el sólido a un dispositivo lavador donde se le somete a un lavado exhaustivo, en el cual se lava el soporte con abundante agua desionizada en régimen estacionario de lecho fluidizado (Figura 2.1). De esta forma se consi-

que eliminar los restos del ácido y los "finos" del sólido, así como la decantación de partículas más pesadas no disueltas por el ácido. El volumen de agua desionizada empleado fue de unos 80 litros por cada lote de 30 g de soporte.

Una vez lavado se deposita en un vaso de precipitados, se elimina la mayor parte del líquido sobrenadante, y se introduce en una estufa donde se realiza un primer secado calentando lentamente hasta unos 125 °C con una estabilización prolongada a 90 °C. A continuación se pasa el sólido a un matraz de fondo redondo y se mete en un horno donde se somete al siguiente programa de calefacción: 1 °C/min de 50 a 100 °C, 30 minutos isoterma, calentamiento a 2 °C/min hasta 300 °C, e isoterma durante 10 horas. Este tratamiento se realiza haciendo pasar por encima de la superficie del sólido una corriente de nitrógeno de unos 30 ml/min, que mantiene sobre él una atmósfera inerte a la vez que arrastra el vapor de agua que se desprende.

Una vez seco se guarda en botes de plástico de cierre hermético para facilitar su conservación.

2.2.3. Preparación del relleno

Pesadas las cantidades adecuadas de fase estacionaria y soporte, se prepara en un matraz de fondo redondo una disolución de la fase en disolvente adecuado. A continuación se vierte el soporte de forma que todo el sólido quede cubierto por la disolución.

El conjunto se calienta muy suavemente con una manta eléctrica a fin de desprender las burbujas de aire ocluidas y se deja en digestión durante un periodo no inferior a 12 horas. El disolvente se elimina conectando el matraz a una trompa de vacío a la vez que se calienta en baño de agua, procurando mantener una suave ebullición. Esta operación se lleva a cabo con una agitación ma

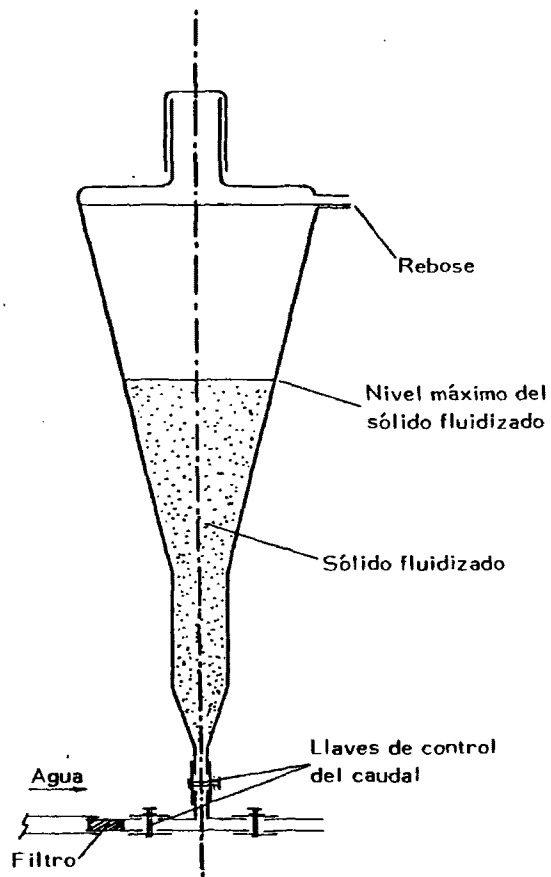


Figura 2.1

Embudo lavador del soporte

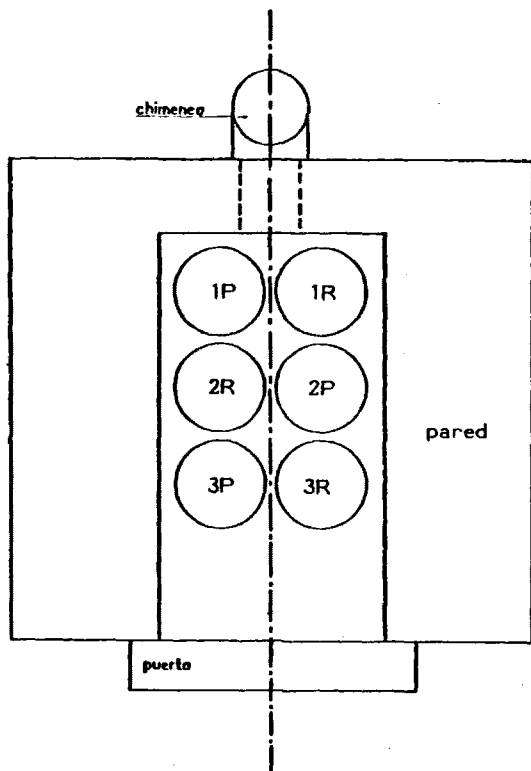


Figura 2.2

Método de la mufla.

Planta que muestra la disposición de las cápsulas con rellenos de referencia (R) y problema (P) en el interior de la mufla.

nual suave y continúa a fin de obtener una deposición, lo más homogénea posible, de la fase sobre el soporte. Cuando el sólido adquiere aspecto de casi seco se incrementa la temperatura del agua hasta su ebullición a la cual se mantiene durante unos quince minutos.

El secado definitivo del relleno se lleva a cabo colocando el matraz con el sólido en el interior de un horno con programación de temperatura, y realizando aquella con estabilizaciones de unos 30 minutos a las temperaturas de ebullición del disolvente utilizado, del agua, y a unos 30 °C por debajo de la temperatura máxima de utilización de la fase cuando ésta sea una silicona, o a la máxima de utilización cromatográfica cuando sea otra fase, manteniéndose así unas 10 horas. Una vez enfriado se guarda en un bote de cierre hermético.

La etapa de secado se efectúa haciendo incidir sobre la superficie del sólido una corriente de Nitrogeno de unos 30 ml/min.

En nuestro caso el horno utilizado fue el del cromatógrafo HP-7620A.

Los rellenos de fase mixta homogénea se preparan pesando las cantidades de fases simples correspondientes a la composición que se desea obtener y disolviéndolas conjuntamente en un disolvente adecuado. Con esta di solución se realiza la impregnación del soporte. El secado se realiza, de fo ma similar a la descrita anteriormente, hasta una temperatura de unos 30 °C por debajo de la temperatura máxima de utilización de la fase termicamente me nos estable cuando se trata de siliconas, o a su temperatura máxima de uso cuando son fases de otro tipo.

Los rellenos mixtos heterogéneos se preparan pesando las cantida des adecuadas de los rellenos de fase simple para obtener el relleno de com-

posición deseada. Estos rellenos simples se mezclan íntimamente con toda su vidad con el fin de obtener un relleno mixto tan homogéneo como se pueda, evitando en lo posible la rotura de los granos.

2.2.4. Fabricación y acondicionamiento de la columna

Puesto verticalmente el tubo en U con sus extremos hacia arriba se les conecta un embudo y se llenan ambas ramas echando pequeñas porciones de relleno a la vez que se vibran suave y continuamente con un vibrador de mano. Cuando ya no admite más se continua la vibración durante unos 10 minutos, desplazando el vibrador a todo lo largo de la columna con objeto de obtener un asentamiento homogéneo del relleno. Seguidamente se colocan en sus extremos sendos tapones de lana de vidrio que se sujetan con pequeños muelles de acero. A continuación se le da la forma definitiva, doblando cuidadosamente el tubo en forma de hélice de unos 12 cm de diámetro. La cantidad total de relleno introducido se determina por diferencia de pesadas.

El acondicionado final de la columna se realiza en un horno cromatográfico, con un caudal de nitrógeno de unos 20 ml/min, calentando lentamente hasta unos 30 °C por encima de la temperatura máxima que se vaya a utilizar en el caso de fases de silicona, o hasta la máxima permitida de utilización en los demás casos.

2.3. DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE FASE ESTACIONARIA EN RELLENOS

2.3.1. Método de la mufia

Una vez puesto a punto el método, se aplica como sigue:

Se colocan cantidades similares del relleno problema y de una mues

tra de referencia de composición conocida en sendas cápsulas de las mismas dimensiones. Se colocan ambas cápsulas muy próximas entre sí en la misma zona de una mufla, calentándolas gradual y lentamente hasta una temperatura superior a la de evaporación de la fase estacionaria y manteniendo una ligera corriente de aire en el interior de la mufla. Finalmente, se pesan ambas cápsulas para determinar la pérdida de peso.

Los datos correspondientes a la muestra de referencia proporcionan la eficacia de evaporación, y con ese dato se deduce el porcentaje de fase estacionaria del relleno problema.

Las sucesivas etapas se realizan como sigue:

2.3.1.1. Preparación de las cápsulas

Las cápsulas de porcelana, de 4 a 6 cm de diámetro, se lavan perfectamente y se tratan en la mufla a la misma temperatura que la máxima del tratamiento de evaporación a que se van a someter a continuación.

Las cápsulas se taran cada vez que se utilizan, aún cuando hayan sido sometidas al tratamiento térmico total con anterioridad.

2.3.1.2. Preparación de las muestras

a.- Muestra de referencia

Sobre una cápsula deshidratada, se pesan las cantidades de soporte sólido y fase estacionaria que correspondan aproximadamente a la composición que se sospecha en la muestra problema. Es frecuente que después de pesada la fase estacionaria, generalmente viscosa, haya que añadir un poco más de soporte sólido para aproximarse mejor al porcentaje deseado. El peso to-

tal se situa entre 0.3 y 0.5 gramos. La cápsula se pasa seguidamente a un cris-
talizador y se le añade el disolvente necesario para cubrir el relleno,dejando
que la fase estacionaria se disuelva lentamente y recubra al soporte sólido por ca-
pilaridad. El disolvente utilizado será el mismo que se empleó en su momento
en la preparación del relleno problema. El disolvente se deja evaporar a tem-
peratura ambiente.

Una vez seco el relleno, se repite la adición de disolvente, dejándo-
lo gotear por la pared interior de la cápsula a fin de arrastrar la fase estacio-
naria que haya podido quedar en ella, y evitando que el nivel de líquido quede
por encima del sólido.

Esta adición de disolvente se repite por lo menos doce veces, a lo
largo de unos cuatro días, dejando transcurrir otro antes de introducir la cáp-
sula en la mufia.

b.- Muestra problema

Se pesa sobre una cápsula deshidratada, de las mismas dimensiones
de la cápsula anterior, una cantidad de relleno problema igual al peso de la
muestra de referencia correspondiente.

2.3.1.3. Tratamiento térmico

Preparadas las dos cápsulas con el relleno problema y la muestra de
referencia se introducen en la mufia, colocándolas siempre juntas a la misma
distancia de la puerta de la mufia y a ambos lados del plano vertical longitudi-
nal de simetría de la misma, tal como se esquematiza en la Figura 2.2, donde
NP y NR representan respectivamente las cápsulas con el relleno problema y el
relleno de referencia correspondientes a la muestra N.

El calentamiento se efectua de forma suave y progresiva,procurando

alcanzar al cabo de unas seis horas una temperatura de unos 300 grados centígrados por encima de la máxima recomendada para la fase estacionaria en su utilización cromatográfica, manteniendo esa temperatura durante unas ocho horas o más, y regulando el tiro de la chimenea de la mufla de modo que siempre haya una suave corriente de aire en su interior.

El enfriamiento se realiza lentamente hasta unos 140 °C, en cuyo momento se sacan las cápsulas a un desecador donde se dejan enfriar completamente antes de pesar.

Una vez pesadas, las mismas cápsulas se vuelven a introducir en la mufla donde se les somete a un segundotratamiento térmico, totalmente similar, alcanzándose ahora una temperatura final superior a la del tratamiento anterior en unos 150 a 200 grados centígrados, pero sin sobrepasar los 800 °C. Si las pesadas después de este segundo tratamiento coinciden con las anteriores no se repite el calentamiento.

Al repetir el tratamiento para una segunda muestra del mismo relleno se ha procurado alterar el orden de derecha a izquierda de las muestras de problema y referencia para compensar posibles diferencias de temperatura.

El número máximo de cápsulas introducidas cada vez fue de seis, correspondientes a tres determinaciones de porcentaje de fase estacionaria.

2.3.1.4. Cálculo del porcentaje de fase estacionaria ..

El cálculo de resultados se basa en la idea de que el efecto del tratamiento térmico es idéntico sobre la muestra de referencia y sobre el relleno problema.

Sea R_o el porcentaje de fase estacionaria de la muestra de referencia preparada "in situ", y R_T el porcentaje de peso perdido por esa muestra como consecuencia del tratamiento. Sean P_o y P_T los correspondientes porcentajes de fase y de pérdida de peso de la muestra problema.

De acuerdo con la hipótesis de partida,

$$\frac{P_T}{P_o} = \frac{R_T}{R_o} \quad [2.1]$$

y en consecuencia, el porcentaje de fase estacionaria en el relleno problema vendría dado por:

$$P_o = \frac{P_T \times R_o}{R_T} \quad [2.2]$$

siendo la eficacia de evaporación EV, expresada en porcentaje de fase evaporada,

$$EV = \frac{R_T}{R_o} \times 100 = \frac{P_T}{P_o} \times 100 \quad [2.3]$$

Los cálculos se realizaron con ayuda del programa denominado "MFLA" que se describe en el capítulo VIII de esta memoria. Se escribió en lenguaje BASIC y se procesó en un microordenador HP-9830A.

2.3.2. Método de extracción

Este método de determinación de porcentaje de fase estacionaria en rellenos consiste básicamente en la extracción del líquido por medio del disolvente adecuado, para deducir su porcentaje por diferencia de pesadas.

Una vez normalizado el procedimiento tras los ensayos previos, la extracción se realizó siguiendo las etapas que se describen a continuación:

2.3.2.1. Preparación de la muestra

Se pesan 0.3 a 0.5 gramos de una muestra del relleno problema en un pesafiltros (32 mm de diámetro exterior, 50 mm de altura) al que se le ha adaptado previamente un soporte superior de alambre inoxidable cuya misión se explicará más adelante, y se somete a un proceso de secado a 130 °C durante dos horas en corriente de nitrógeno. Terminado el proceso se pesa de nuevo. El espesor de la muestra en el fondo del recipiente es de unos tres milímetros.

2.3.2.2. Extracción de la fase estacionaria

El pesafiltros con la muestra así preparada se pasa a un extractor de Soxhlet, en cuyo interior se ha colocado una pieza hueca de vidrio destinada a conseguir que la boca del pesafiltros cuando se llene el cuerpo del extractor esté a una altura tal que se eviten pérdidas de partículas de relleno debidas a turbulencias en el momento de la descarga.

Sobre la muestra, y utilizando el soporte de alambre del pesafiltros, se coloca un embudo, como se esquematiza en la figura 2.3, de modo que su borde inferior, cortado perpendicularmente, quede a unos cinco o diez milímetros de la muestra, y cuya misión consiste en hacer llegar el disolvente condensado en el refrigerante directamente sobre el relleno problema.

Colocado el refrigerante, se inicia la calefacción del disolvente por medio de una manta eléctrica, dejando que caigan unas gotas de éste hasta cubrir completamente el relleno, en cuyo momento se interrumpe la calefacción, se quita el refrigerante y el embudo, y con una varilla de vidrio se remueven suavemente los gramos de sólido para desprender las burbujas de aire ocluidas, procurando evitar la formación de finos que podrían ser arras

trados posteriormente. Realizada esta operación se reestablecen las posiciones de embudo y refrigerante, se conecta nuevamente la calefacción y se procede a la extracción de la fase.

Se han empleado tres extractores de dos tamaños, de volúmenes nominales de 125 y 250 ml y volúmenes de descarga (con soporte de vidrio, pesafiltros y embudo en su interior) de 65 y 160 ml respectivamente. La velocidad de evaporación del disolvente se reguló en los tres aparatos a unos 13 ml por minuto una vez alcanzado el régimen estacionario. Se hizo pasar sobre la muestra un volumen total de líquido extractor de unos 1500 ml en cada ensayo, empleando unas tres horas para completar cada experimento de extracción.

El disolvente empleado fue siempre el recomendado para la preparación del relleno, eligiéndose el más volátil en caso de existir varias opciones. En el caso de reutilización fue destilado previamente.

2.3.2.3. Secado de la muestra

Interrumpida la calefacción se deja que el conjunto alcance la temperatura ambiente, tras lo cual se saca el pesafiltros y se le extrae el líquido sobrenadante con ayuda de una pipeta, sin aproximar nunca el extremo de ésta a menos de tres milímetros de la superficie del relleno. A continuación se coloca en un vaso de precipitados de 600 ml que se tapa con una placa "Petri".

El vaso de precipitados, con dos o tres muestras, se introduce en el horno de un cromatógrafo y con un tubo debidamente acodado se hace pasar por su interior una corriente de nitrógeno de unos 40 ml/minuto.

El secado de las muestras se inicia a unos quince grados por debajo

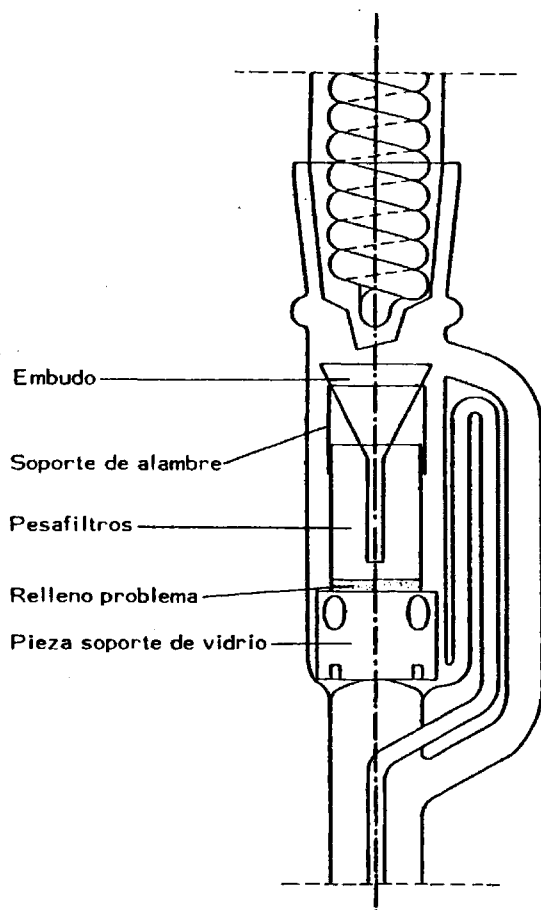


Figura 2.3

Método de extracción.

Disposición del embudo y el pesafiltros con la muestra problema en el interior del extractor de Soxhlet.

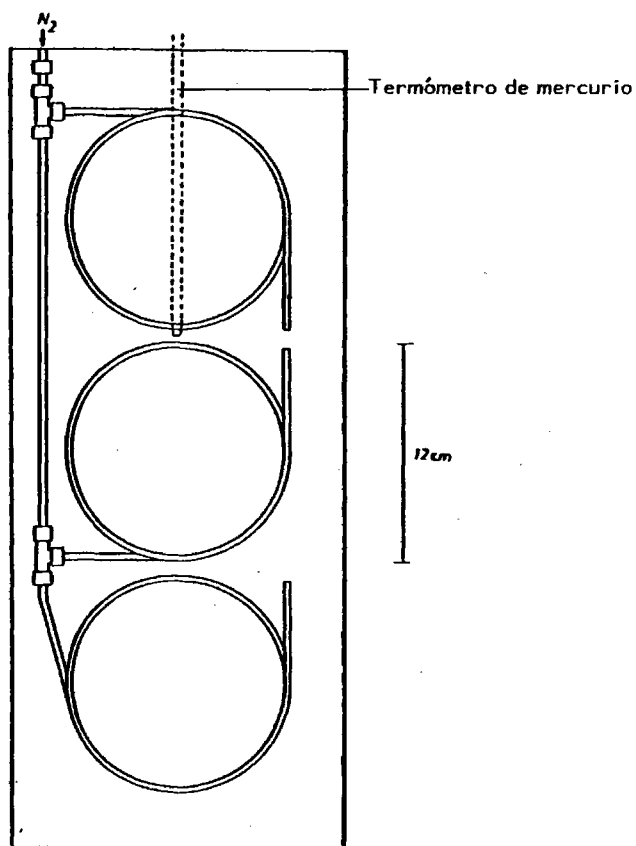


Figura 2.4

Envejecimiento de columnas de fase mixta.

Disposición de las columnas de 4 m en el interior del horno.

de la temperatura de ebullición del disolvente empleado, manteniendo esta temperatura hasta que aparentemente no quede líquido, lo que ocurre en un periodo de tiempo de 30 a 60 minutos. A continuación se eleva la temperatura a 130°C y se mantiene durante dos horas para completar este proceso.

Seguidamente, el pesafiltros se introduce en un desecador donde se deja enfriar, pesándose la muestra a continuación.

El proceso de extracción se repite de idéntica forma, tantas veces como sean necesarias, hasta alcanzar la constancia de peso de la muestra, que se consigue normalmente en tres tratamientos.

2.4. REALIZACION DE CROMATOGRAMAS

Los cromatogramas correspondientes a los resultados presentados en esta memoria se realizaron siguiendo los pasos que se describen a continuación.

2.4.1. Fijación y medida de parámetros operacionales

Colocada la columna en el interior del horno del cromatógrafo y dejando libre el extremo de salida del gas, se fijan las temperaturas de la columna, el inyector y el detector, y se deja transcurrir el tiempo suficiente para su estabilización haciendo pasar gas portador por la columna.

Con ayuda de un caudalímetro de burbuja se fija con el regulador de flujo el caudal de gas portador seleccionado de antemano, dejando pasar unos treinta minutos para la estabilización final de temperatura y caudal. Seguidamente se realizan seis mediciones del caudal sobre un volumen de 30 ml, a la vez que se miden la presión del gas portador en cabeza de columna, la

presión atmosférica y la temperatura ambiente.

Se conecta seguidamente al detector el extremo libre de la columna y se deja pasar otra media hora para la estabilización térmica antes de inyectar la muestra. Las condiciones operacionales del integrador se fijan con ayuda de un cromatograma que contenga ocho parafinas normales consecutivas.

Todos los cromatogramas se realizaron en condiciones isotermas, comprobándose la temperatura varias veces, tanto con el termómetro de mercurio como con ayuda de un termopar cuya soldadura se situó en el centro de las espiras de la columna. Periódicamente se comprobó la ausencia de fugas de gas portador a través del inyector.

En el curso de una serie de cromatogramas en la misma columna se mantuvieron las condiciones de operación, temperatura y paso de gas portador, durante todo el tiempo necesario, incluyendo las noches. Las medidas de la presión atmosférica y temperatura ambiente se repitieron al menos tres veces por día de trabajo. También se mantuvo fija la atenuación de la señal del detector para todos los cromatogramas de la serie.

Finalmente, una vez realizada una serie completa en una columna y antes de desconectarla, se repite la medida del caudal de gas portador en la misma forma que al comienzo, a fin de comprobar que no ha variado durante la serie de experimentos.

2.4.2. Ejecución del cromatograma

Se toma la muestra de parafinas normales, mezcladas o no con otras substancias, en una cantidad nunca superior a 0.1 microlitros, juntamente con 5 a 7 microlitros de gas metano.

Se comprueba la temperatura de la columna, y se inyecta la muestra, a la vez que se genera una señal para marcar el origen de tiempos de retención.

Durante la ejecución del cromatograma se comprueba la constancia de la temperatura de la columna para invalidar los resultados en caso de producirse anomalías.

2.4.3. Medidas de tiempos de retención y de anchuras de picos

Los cromatogramas realizados con ayuda de un integrador presentan los tiempos de retención impresos en segundos o en centésimas de minuto, según el integrador utilizado.

Cuando no se utiliza integrador, se mide la distancia de retención en centímetros desde el origen de tiempos del cromatograma hasta el máximo del pico. El tiempo de retención se obtiene corrigiendo esta distancia para la velocidad del papel registrador.

La anchura en la base del pico, necesaria para cálculos de eficacia, se calcula midiendo, con ayuda de una lupa provista de escala graduada, la anchura del pico a una altura de 0.6065 veces la altura del máximo, y multiplicando esta magnitud por dos.

2.5. DETERMINACION DE PARAMETROS CROMATOGRÁFICOS

Usando las medidas obtenidas a partir de los cromatogramas y los demás datos experimentales necesarios, se determinan los parámetros cromatográficos que a continuación se describen.

2.5.1. Tiempo de retención ajustado (t'_R)

Es el tiempo transcurrido desde el máximo del pico de un compues-

to no absorbido al del soluto en cuestión, extrapolada a cero la cantidad de muestra inyectada. Se calcula por la expresión:

$$t'_R = t_R - t_M \quad [2.4]$$

siendo:

t_R : tiempo de retención del soluto medido desde la inyección de la muestra al máximo de concentración (altura del pico) del compuesto.

t_M : tiempo muerto o tiempo de retención de un compuesto no absorbido.

El valor de t_M se ha determinado matemáticamente con el "método exacto del calculador" descrito en el capítulo III. Su valor experimental aproximado se determinó utilizando gas metano como compuesto no absorbido.

2.5.2. Volumen de retención específico (Vg)

Es el volumen de gas portador seco, a 0 °C y presión media de la columna, que debe pasar a través de una columna cromatográfica que contenga 1 g de fase estacionaria y en la que no exista gradiente de presión, para eluir la mitad de un soluto inyectado a dilución infinita. Se determina con ayuda de la expresión:

$$V_g = \frac{F_o j}{W_L} t'_R \frac{273.16}{T} \frac{(P_o - P_{H_2O})}{P_o} \quad [2.5]$$

siendo

F_o : caudal de gas portador medido a la presión (P_o) y temperatura (T) a la salida de la columna.

j: factor de corrección de gradiente de presión de la columna o de James y Martin. Definido como:

$$J = 3/2 \left[\frac{(p_i / p_o)^2 - 1}{(p_i / p_o)^3 - 1} \right] \text{ para una columna uniforme, siendo}$$

p_i la presión del gas portador en cabeza de la columna.

W_L : peso de fase estacionaria en la columna.

t'_R : tiempo de retención ajustado.

T : temperatura absoluta del gas portador en el punto en que se mide su caudal. En nuestro caso la temperatura ambiente.

p_o : presión del gas portador a la salida de la columna. En nuestro caso la presión atmosférica.

p_{H_2O} : presión de vapor del agua a la temperatura T .

Esta ecuación es aplicable únicamente cuando se utiliza un caudalímetro de burbuja. En caso contrario deberá modificarse convenientemente.

2.5.3. Ecuación de la recta que caracteriza la retención de las parafinas normales. (Representación logarítmica)

Usando los valores de las magnitudes de retención de las parafinas normales, se determinan, mediante un ajuste por mínimos cuadrados, los parámetros de la recta

$$\log R_z = a z + b \quad [2.6]$$

donde:

R_z : magnitud de retención ajustada, corregida o no, de la parafina normal de z átomos de carbono. En nuestro caso se utilizaron t'_R y V_g .

a : pendiente de la recta.

z : número de átomos de carbono de la parafina normal cuyo parámetro de retención es R_z .

b: ordenada en el origen de la recta.

2.5.4. Índice de retención (I_X^F)

Parámetro de retención definido por Kováts (51, 53) con relación a la retención de las parafinas normales. Representa cien veces el número de átomos de carbono, obtenido por interpolación lineal, del alcano normal hipotético que tuviese una retención idéntica a la del soluto en cuestión. Se obtiene a partir de la expresión:

$$I_X^F = 100 \left[z + \Delta z \frac{\log R_X - \log R_z}{\log R_{(z+\Delta z)} - \log R_z} \right] \quad [2.7]$$

donde:

I_X^F : índice de retención del soluto X en la fase estacionaria F.

z: número de átomos de carbono de una parafina normal que se eluya antes del soluto.

Δz : diferencia de átomos de carbono entre las dos parafinas normales que se eluyen respectivamente antes y después del soluto y que se toman como referencia.

R_X : cualquier magnitud cromatográfica de retención ajustada, corregida o no, correspondiente al soluto. En nuestro caso se han utilizado t_R' y Vg.

R_z y $R_{(z+\Delta z)}$: magnitudes cromatográficas de retención ajustadas, corregidas o no, correspondientes a las parafinas normales de número de átomos de carbono z y z + Δz respectivamente. Se toma la misma magnitud que se ha elegido para el soluto.

Las dos parafinas de referencia deben escogerse de forma que:

$$R_z \ll R_X \ll R_{(z + \Delta z)}$$

El valor de $(\log R_{(z + \Delta z)} - \log R_z) / \Delta z$ es independiente de z y puede calcularse a partir de la ecuación [2.6] ya que es precisamente la pendiente a de la recta. Sustituyendo este valor en la ecuación [2.7], puede escribirse:

$$I_X^F = 100 \left[z + \frac{\log R_X - \log R_z}{a} \right] \quad [2.8]$$

Por otro lado teniendo en cuenta la ecuación [2.6] y la definición de índice de retención se obtiene para éste una nueva expresión:

$$I_X^F = 100 (\log R_X - b) / a \quad [2.9]$$

Las expresiones [2.7], [2.8] y [2.9] han sido utilizadas ampliamente en la obtención de los resultados a que alude la presente memoria, y se ha tomado el valor de Δz igual a 1 siempre que fue posible. Igualmente se ha procurado tomar los datos de retención necesarios del soluto y parafinas normales del mismo cromatograma.

Los valores finales de los índices de retención utilizados en la caracterización de columnas cromatográficas se han obtenido utilizando la expresión [2.9].

2.5.5. Caudal óptimo de gas portador

Es el caudal que corresponde a la máxima eficacia de columna a la temperatura considerada.

Se ha determinado optimizando para un soluto dado la altura media

equivalente a un plato teórico, \bar{H} , frente al caudal, F_0 , del gas portador, empleando la expresión:

$$\bar{H} = \frac{L}{n} = \frac{L}{16} \left(\frac{Y}{d} \right)^2 \quad [2.10]$$

donde:

\bar{H} : altura media equivalente a un plato teórico.

L: longitud de la columna.

n: número de platos teóricos de la columna para el soluto elegido.

Y: anchura del pico del soluto, expresada en las mismas unidades que d.

d: magnitud de retención del soluto medida desde la inyección de la muestra.

La eficacia de la columna se ha determinado en todos los casos con referencia a parafinas normales en cromatogramas perfectamente resueltos.

2.6. PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE COLUMNAS DE FASE MIXTA

Este proceso se ha llevado a cabo en un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo F-21 en cuyo horno se colocaron tres columnas cromatográficas de 4 m de longitud. Estas columnas fueron sometidas a un largo periodo de uso a 100 ± 1 °C en corriente de nitrógeno, seguido de otro a 120 ± 1 °C también en corriente de nitrógeno.

La disposición de las tres columnas, colocadas simultáneamente en el horno y conectadas en paralelo, se presenta en la figura 2.4.

Periódicamente el proceso de envejecimiento era interrumpido para realizar los cromatogramas de control de cada una de las columnas. Aprovechando estas interrupciones se realizaba una rotación de sus posiciones a fin de asegurar idéntico tratamiento térmico de las tres.

La temperatura del horno del cromatógrafo se comprobó constantemente con un termómetro de mercurio.

III. INDICE DE RETENCION Y MAGNITUDES DE RETENCION AJUSTADAS. SU DETERMINACION EXACTA

III. INDICE DE RETENCION Y MAGNITUDES DE RETENCION AJUSTADAS.

SU DETERMINACION EXACTA

3.1. MAGNITUDES DE RETENCION RELATIVAS. INDICE DE RETENCION

La caracterización e identificación de sustancias por medio de la cromatografía de gases está basada en los valores que toman los parámetros de retención cuando se determinan en unas condiciones dadas. De los dos grupos básicos de magnitudes de retención los parámetros absolutos tienen poca aplicación en el análisis cualitativo debido a la serie de condiciones operacionales que deben ser reproducidas estrictamente. En cambio, la experiencia ha mostrado que los parámetros relativos son perfectamente adecuados a este fin (83,84).

La determinación de datos de retención relativa se efectúa comparando el comportamiento de retención del compuesto problema con el de uno o varios compuestos de referencia, analizados bajo idénticas condiciones (preferentemente en el mismo cromatograma), de forma que ciertos parámetros experimentales no necesitan ser tenidos en cuenta (85).

Un inconveniente de la identificación por retenciones relativas lo constituye el gran número de sustancias que han sido utilizadas como referencia, hasta el punto de que se ha hecho virtualmente imposible establecer una correlación entre los numerosísimos datos publicados (83). Un grupo de patrones de referencia fue recomendado por la I.U.P.A.C. (13, 86) pero no ha tenido aceptación por ser totalmente inadecuados.

Para superar esta dificultad, Evans y Smith (87, 88) propusieron un método en el que las retenciones relativas, expresadas en unidades R_{xg} , se refieren a un único patrón, la parafina n-nonano. De acuerdo con el método

do, los datos de retención de los compuestos a analizar se compararán con el del n-nonano como sustancia de referencia primaria, y cuando esto no es posible, se utilizará otro patrón secundario cuya retención relativa al n-nonano sea conocida y se obtendrá la retención relativa a aquel patrón.

No obstante, este método presenta los siguientes inconvenientes: la retención relativa al n-nonano no se determina siempre por medida directa en el cromatograma, su exactitud depende de la diferencia de tiempos de retención entre el n-nonano y el compuesto elegido como patrón secundario (89), y la estimación de la retención de un compuesto en base a la contribución aditiva de grupos funcionales es muy difícil (90).

El sistema de índices de retención, introducido por Kováts (51, 53) en 1958 en el primero de una serie de trabajos (51, 52, 91-96), evita estos inconvenientes. El esquema, que en parte es semejante al de retención relativa al n-nonano de Evans y Smith, se basa en la relación lineal existente entre el logaritmo de las magnitudes de retención ajustadas y el número de átomos de carbono de los elementos de una serie homóloga, lo cual es estrictamente cierto para los términos altos de la serie (53).

En el sistema de índices de retención se interpola el logaritmo de la retención de un compuesto entre los logaritmos de las retenciones de dos compuestos de referencia. El índice de retención de un compuesto X en una fase estacionaria F y a una temperatura dada, viene dado en función de parámetros experimentales por la expresión:

$$I_X^F = 100 \left[z + \frac{\log V'_{RX} - \log V'_{Rz}}{\log V'_{R(z+1)} - \log V'_{Rz}} \right] \quad [3.1]$$

donde V'_R es el volumen de retención ajustado, y z y (z+1) corresponden a los

homólogos de referencia de longitudes de cadena z y $(z + 1)$ respectivamente (*), debiendo verificarse la condición:

$$V'_{Rz} \leq V'_{Rx} \leq V'_R (z + 1)$$

El índice de retención proporciona información de cómo es el tiempo de retención del compuesto problema en relación al de los compuestos de referencia. La precisión de la medida es muy alta ya que los dos compuestos de referencia pueden seleccionarse de manera que sus retenciones sean similares a la del compuesto problema.

El índice de retención ofrece numerosas ventajas (97). Entre ellas caben destacar: la posibilidad de normalizar los compuestos de referencia, la facultad de reproducir datos de retención de un laboratorio a otro de una forma más precisa (90), la posibilidad de que prácticamente todas las sustancias pueden ser caracterizadas por este sistema, la disponibilidad de una serie de compuestos de referencia que cubren el rango completo de temperaturas de operación, su baja dependencia de la temperatura (53, 98-103), y la posibilidad de predecir el punto de ebullición y la estructura molecular de un compuesto a partir de medidas de índices de retención, o inversamente, la predicción de índices de retención de un compuesto cuya estructura se conoce (39, 51-53, 90, 92-96, 98, 104-119). Por esta serie de razones el sistema de índices de retención ha probado ser sumamente útil y el Discussion Group of the Institute of Petroleum (120) recomendó su utilización en la normalización de datos de retención.

(*) La ecuación [3.1] es un caso particular de la expresión [2.7], donde se ha tomado Δz igual a la unidad, y los valores de R están expresados como volúmenes de retención ajustados V'_R . Otras expresiones para el índice de retención pueden verse en el Capítulo II, Sección 2.5.4.

3.1.1. Compuestos de referencia

El sistema convencional de índices de retención o sistema de Kováts utiliza parafinas normales como compuestos de referencia (51, 53). De acuerdo con la expresión [3.1] se obtiene que el valor del índice de retención de las parafinas normales es cien veces su número de átomos de carbono, siendo este valor, por definición, independiente de la polaridad de la fase estacionaria y de las condiciones en que se determine. El cálculo de índices en la región de 0 a 100 se hace considerando al hidrógeno como parafina normal de cero átomos de carbono (121).

La elección de los n-alcanos como sustancias de referencia presentan numerosas ventajas. Entre ellas cabe destacar que estos patrones son estables y fácilmente asequibles, presentan una excelente linealidad del logaritmo de la retención frente al número de átomos de carbono para los términos altos de la serie, proporcionan la estructura orgánica más simple para posteriores aplicaciones, permiten fácilmente estudiar la influencia de grupos funcionales, etc.

A pesar de las ventajas generalizadas que conlleva el uso de parafinas normales como compuestos de referencia hay casos en que el empleo de tales patrones presenta una serie de dificultades y la utilidad del esquema de índices de retención Kováts queda notablemente reducida. El problema surge cuando se utilizan n-parafinas para caracterizar compuestos polares en fases estacionarias altamente polares, o bien cuando se comparan las retenciones de solutos polares de bajo punto de ebullición con las de alcanos de punto de ebullición mucho más alto. Este problema, señalado ya por varios autores (53, 121-124), afecta fundamentalmente a la reproducibilidad de datos de retención, y se debe principalmente a la relativamente baja solubilidad de los hidrocarburos en los líquidos polares y a su tendencia a ser adsorbidos en la

superficie de estos líquidos (53, 126).

Con el fin de superar esta dificultad, y ya que en principio aproximadamente todas las series homólogas de compuestos orgánicos pueden utilizarse como compuestos de referencia (127), se ha sugerido que podrían utilizarse series homólogas de compuestos polares para determinar la escala del índice de retención en lugar de las parafinas normales (122, 127). En este sentido han sido propuestas series homólogas de alcoholes (122), cetonas (124), éteres (123), si bien con anterioridad ya se han utilizado otros compuestos de referencia distintos de las n-parafinas y se han introducido otros sistemas de retención (128-132) muy directamente relacionados con el sistema de índices de Kováts, algunos de los cuales han encontrado aceptación considerable en ciertas áreas del análisis.

Es evidente la dificultad de seleccionar una serie homóloga adecuada de referencia, particularmente con compuestos polares, ya como solutos o como fase estacionaria, o cuándo tienen lugar fuertes interacciones específicas. No obstante, la utilización de compuestos de referencia químicamente semejantes a las sustancias a analizar compensa automáticamente los efectos de la adsorción sobre el índice de retención (53). Esto permite extender el área de aplicabilidad del sistema de índice de retención y mejorar significativamente la exactitud de los índices medidos en sistemas en los que el empleo de parafinas normales como compuestos de referencia no es apropiado.

3.1.2. Precisión y exactitud en la determinación de índices de retención

El problema de la fiabilidad de los datos de retención ha llegado a ser materia de especial interés en relación a la extensión del análisis cromatográfico a muestras de complejidad creciente con componentes de diferente naturaleza química.

Los requerimientos de exactitud y precisión de los datos de retención aumentan día a día, ya que son la base para la identificación de los solutos y para la determinación de propiedades fisicoquímicas. Dependiendo de los fines a que se vayan a aplicar, los datos de retención deberán reunir distintos requerimientos de exactitud y precisión. Si el fin perseguido es la identificación de sustancias deberán obtenerse con elevada precisión, pero si se utilizan para establecer relaciones con la estructura de las sustancias analizadas, o bien para el estudio de sus propiedades fisicoquímicas, el principal requerimiento es la exactitud de su medida.

Un inconveniente que puede presentar el uso de magnitudes relativas de retención lo constituye la falta de reproducibilidad que se da en ciertos casos (5-7, 84, 133). Dicha reproducibilidad depende en términos generales de las condiciones experimentales en que se lleven a cabo las medidas de retención (61, 83, 84, 90, 108, 109, 125, 134-140), de la precisión con que estas medidas se obtienen (134-136, 141-143) y de las correcciones y tratamiento matemático de datos a que se someten (54-65).

En relación a la precisión de determinaciones del índice de retención dos circunstancias deben tenerse en cuenta. En primer lugar, existe una ligera imprecisión en la posición de los picos en el cromatograma debida fundamentalmente a pequeñas fluctuaciones de parámetros experimentales, principalmente presión y temperatura (83, 84, 134-136), y que esta imprecisión, trasladada íntegramente a las medidas de retención, puede transmitirse en toda su magnitud al índice de retención si se utiliza directamente la expresión original (51, 53). En segundo lugar, dos puntos de referencia son insuficientes para la determinación de un amplio rango en la escala de índices, aún cuando se mida el tiempo muerto con exactitud (59).

Ambos inconvenientes pueden minimizarse en el índice de retención, y a la vez mejorar la exactitud de su determinación, utilizando más de dos compuestos de referencia. Se ha sugerido el empleo de tres n-parafinas para la eliminación de algún error sistemático, especialmente los inherentes a la determinación del volumen muerto (59), pero obviamente la determinación será más precisa cuantos más compuestos de referencia se utilicen (61). Ello nos ha llevado a obtener el índice de retención por interpolación numérica dentro de la recta obtenida con todas las parafinas normales adecuadas presentes en el cromatograma. Es decir, haciendo uso de la recta del logaritmo de la retención frente al número de átomos de carbono para la serie homóloga correspondiente (83). De esta manera, el índice de retención vendrá dado por la expresión (*):

$$I_X^F = 100 \left[\frac{\log t'_{RX} - b}{a} \right] \quad [3.2]$$

donde t'_{RX} es el tiempo de retención ajustado del compuesto problema, y a y b son respectivamente la pendiente y la ordenada en el origen de la recta que caracteriza la retención de los compuestos de la serie homóloga de referencia, en nuestro caso las n-parafinas.

De esta manera, utilizando la expresión [3.2] o similares, el efecto de pequeñas desviaciones en la posición de los máximos de los picos sobre el índice de retención se reduce notablemente al quedar éstas compensadas en la recta. Por otro lado, su determinación es más exacta ya que se efectúa directamente con relación a todas las parafinas normales adecuadas presentes, y de esta forma la escala del índice se mejora puesto que se amplía en ella el número de puntos fijos.

(*) La ecuación [3.2] es un caso particular de expresión [2.9], donde la magnitud R_X ha sido sustituida por el tiempo de retención ajustado.

Por último, el empleo de la ecuación [3.2] permite la determinación precisa de índices de retención de solutos que solapan con los compuestos de referencia, ya que eliminando el patrón que solapa, si la recta queda bien definida, permite obtener un valor suficientemente preciso con los restantes compuestos de referencia.

3.2 MAGNITUDES DE RETENCION AJUSTADAS. METODOS DE DETERMINACION

Las magnitudes absolutas de retención son las únicas que nos permiten la determinación de magnitudes de retención relativas y el establecimiento de correlaciones entre parámetros cromatográficos y termodinámicos. Ya se persiga uno u otro fin las magnitudes absolutas de retención que deben ser utilizadas son las derivadas exclusivamente del mecanismo de retención en la columna cromatográfica. Por tanto, el dato de retención experimental debe corregirse en las contribuciones ajenas a la fase estacionaria, normalmente englobadas bajo la denominación de volumen muerto (53, 121, 144).

La determinación del punto exacto del cromatograma desde el que debe efectuarse las medidas absolutas de retención para realizar la corrección del volumen muerto es frecuentemente la principal fuente de errores sistemáticos (60, 136). De ahí la necesidad de efectuar una medida exacta del tiempo muerto en la cual se corrija la retención del compuesto inerte y el efecto de los volúmenes muertos del sistema cromatográfico en el gas portador.

Para la localización de la posición del punto correspondiente al tiempo muerto en el cromatograma, se han propuesto métodos experimentales y métodos matemáticos basados en un tratamiento adecuado de los datos experimentales.

La determinación experimental del volumen muerto se realiza midiendo el tiempo que tarda en atravesar el sistema cromatográfico un compuesto no retenido por la fase estacionaria (83, 144), lo que implica el problema de la elección adecuada de este compuesto.

Como sustancia inerte se ha recomendado aire u otro gas permanente (1), estando generalmente justificado suponer que su coeficiente de distribución entre las fases móvil y estacionaria es nulo (144). Para aquellos detectores que no producen señal con estos gases, como el extendido detector de ionización de llama, se ha sugerido el empleo de gas metano como sustancia no retenible (7, 125, 145, 146), si bien hay algunos autores que hacen la salvedad de que debe ser utilizado a temperaturas no inferiores a unos 50 ó 70 °C (84, 90).

Sin embargo, la suposición de solubilidad nula para el metano en la fase estacionaria no es casi nunca cierta (60, 82, 136, 147-149), habiéndose demostrado ampliamente por algunos autores la inconveniencia de utilizar el tiempo de retención del metano como indicador del tiempo muerto (62, 147).

Como solución alternativa se han ideado métodos matemáticos indirectos para la determinación del tiempo muerto, denominándose normalmente al valor así obtenido tiempo muerto matemático.

El primero de estos métodos que es ampliamente utilizado es el ideado por Peterson y Hirsch (54). Este método utiliza las distancias de retención y_1 , y_2 e y_3 , medidas en el cromatograma desde un punto arbitrariamente elegido (y_0), de tres compuestos homólogos de longitudes de cadena n_1 , n_2 y n_3 , elegidos de forma que $n_2 - n_1 = n_3 - n_2$. Basándose en la relación lineal existente entre el logaritmo del tiempo de retención ajustado y la longitud de cadena en una serie homóloga, calcula el error o distancia δ entre el origen arbitraria

mente elegido (y_0) y el punto verdadero (x_0) en que debería localizarse el tiempo muerto por medio de la expresión:

$$\delta = \frac{y_2^2 - y_1 y_3}{y_1 + y_3 - 2 y_2} \quad [3.3]$$

El método fue más tarde modificado por Gold (55) para evitar el uso de tres compuestos homólogos espaciados por igual.

Haferkamp (150) propuso un método, que posteriormente justifican Groenendijk y Kemenade (58), en que el tiempo muerto aproximado (t_m) viene dado en función de tres términos de retención (t_{n-1} , t_n , t_{n+1}) por la expresión:

$$t_m = \frac{t_{(n+1)} t_{(n-1)} - t_n^2}{t_{(n+1)} + t_{(n-1)} - 2 t_n} ; i = 1, 2, 3, \text{ etc.} \quad [3.4]$$

Ambos métodos, básicamente iguales, son prácticos y fáciles de usar, pero son sensibles a pequeños errores en las medidas experimentales (146). De ahí que sólo pueda aplicarse a picos de excelente simetría y sustancias de bajo carácter polar (148), y puesto que los primeros términos de las series homólogas no verifican la linealidad deseada el método no es recomendable para obtener medidas exactas cuando se estudian compuestos de bajo peso molecular.

Evans y Smith (151) idean un método basado en la linealización de la gráfica logarítmica de las parafinas normales por un procedimiento gráfico de "prueba y error", pero el método además de ser difícil de aplicar dista mucho de dar una exactitud aceptable.

Hildebrand y Reilley (22) indican la necesidad de distinguir el volumen muerto a la presión interior del que está a la presión de salida cuando se utiliza una columna con una caída de presión significativa entre sus extremos, debido a que la velocidad del gas portador a la presión en cabeza es menor que a la presión de salida. La determinación de ambos volúmenes la realizan inyectando aire y un soluto en una columna que origine una gran caída de presión, y obtienen una expresión empírica del tiempo muerto en función del tiempo de retención del aire corrigiendo la retención del aire de modo que por sucesivas aproximaciones la relación de capacidad llegue a ser independiente de la presión en cabeza. El procedimiento es largo y tedioso y a veces no es posible encontrar esta relación matemática.

Ladon y Sandler (152) han propuesto una expresión para el cálculo del tiempo muerto que "sólo requiere la medida precisa de los tiempos de retención de tres sustancias cuidadosamente elegidas, los tres isómeros 2,4-hexadienos", ya que para ellos los tiempos de retención ajustados verifican la relación:

$$\frac{t'_{R \text{ trans, trans}}}{t'_{R \text{ cis, trans}}} = \frac{t'_{R \text{ cis, trans}}}{t'_{R \text{ cis, cis}}} \quad [3.5]$$

A partir de esta relación puede obtenerse para el tiempo muerto una expresión análoga a la del método de Peterson y Hirsch (54).

Un método basado en el análisis de regresión ha sido propuesto por Grobler y Balizs (59) para el cálculo del tiempo muerto, el valor de la pendiente de la recta de las parafinas normales y los índices de retención. El método precisa al menos cuatro n-alcenos consecutivos (preferiblemente cinco o más según los autores), y a partir de las diferencias entre los tiempos de retención no ajustados de los n-alcenos adyacentes determina estadísticamente la pendiente

te de la recta de las n-parafinas. A partir de ésta el tiempo muerto, y a partir de ambos el índice de retención de cualquier compuesto, incluidos los n-alcanos. El método, que para ser llevado a cabo en un tiempo razonable precisa el empleo de un ordenador, es el primero que presenta la ventaja de efectuar la evaluación del tiempo muerto de una manera estadística. Al igual que los métodos anteriores también es bastante sensible a pequeños errores experimentales.

Guardino y colaboradores (61, 65) han presentado un método que supone una importante mejora en la exactitud de la determinación del tiempo muerto y de los índices de retención en ausencia de un pico de gas inerte. Basado en la relación lineal del logaritmo de los tiempos de retención ajustados de la serie homóloga de los alcanos normales frente al número de átomos de carbono, idean un método que optimiza el ajuste de los puntos experimentales a la línea recta. Desarrollan un método iterativo de cálculo, llevado a cabo con un ordenador, que minimiza los cuadrados de las desviaciones de los índices teóricos de los n-alcanos con respecto al índice calculado a partir de la ecuación [3.2]. El uso de la línea recta permite una razonable extrapolación fuera del rango de los datos de retención experimentales de los n-alcanos y, según los autores, es muy pequeña la diferencia entre los índices de retención calculados de datos obtenidos de muestras que incluyen solutos y parafinas normales y los obtenidos cuando se inyectan separadamente.

Sin embargo, Haken y colaboradores (149) sugieren que la función a minimizar debe ser la suma de $(\log t'_R - \log t'_{Rc})^2$, donde t'_R y t'_{Rc} son respectivamente los tiempos de retención ajustados experimental y calculado, y añaden que puede usarse cualquier serie homóloga para la determinación del tiempo muerto con tal de que los primeros homólogos tengan la suficiente longitud de cadena para estar libres de las interacciones polares con

la fase estacionaria (153).

Kováts y colaboradores (62) han presentado un método para el cálculo de lo que ellos denominan "punto de partida del cromatograma", que no es otro que la localización del tiempo muerto en el mismo. El método se basa en el conocimiento, con la precisión necesaria, de las retenciones relativas de un par de sustancias (sustancia A, y metano por aparecer cerca del verdadero cero y dar normalmente una señal eléctrica con los detectores utilizados con mayor frecuencia), viniendo dado el valor del tiempo muerto por la expresión:

$$t_M = t_{R(CH_4)} - \frac{t_R(A) - t_{R(CH_4)}}{r_{A/CH_4} - 1} \quad [3.6]$$

donde r_{A/CH_4} es la retención relativa del compuesto A con relación al CH_4 . La dificultad estriba en la determinación exacta de r_{A/CH_4} , que los autores obtienen por interpolación con ayuda de coeficientes de regresión para diferencias de entalpía, entropía y calor específico molares del soluto A.

Ševčík (64, 154) ha propuesto un método de cálculo del tiempo de retención ajustado sin hacer referencia al tiempo muerto. El cálculo se basa en dos principios: una sustancia no afectada por el proceso de separación tiene índice de retención cero, y las diferencias entre los tiempos de retención de n-alcanos consecutivos son los términos de una progresión geométrica. El método, que utiliza la medida precisa de diferencias de tiempos de retención entre al menos tres n-alcanos consecutivos, no tiene en cuenta la falta de linealidad de los primeros términos de la serie homóloga, siendo la exactitud de sus resultados no mejor que la ofrecida por el método de Peterson y Hirsch. Aunque su exactitud mejora con el uso de más de tres parafinas normales la extrapolación no puede ser llevada a cabo tan lejos como sugiere su autor.

3.3. NUEVOS METODOS PARA LA DETERMINACION DE MAGNITUDES DE RETENCION AJUSTADAS (TIEMPO MUERTO MATEMATICO)

Utilizando metano como indicador de tiempo muerto (7, 84, 90, 125, 145) se obtienen los tiempos de retención ajustados midiendo las distancias desde su pico, es decir, asignándole retención nula, en cuyo caso se producirá una curvatura en la recta de la representación logarítmica de las parafinas normales (58), debido a que el metano es retenido en la columna.

La curvatura se pone claramente de manifiesto cuando se intenta calcular índices de retención a partir de la recta obtenida por ajuste por mínimos cuadrados. Al eliminar progresiva y sucesivamente las parafinas más ligeras se obtienen rectas distintas, indicando claramente la presencia de tal curvatura. Una muestra de tales observaciones se presenta en la tabla III.1, donde se ofrecen resultados obtenidos con ayuda de la expresión [3.2] a partir de tres rectas diferentes, así como índices de retención de algunas de las sustancias obtenidas utilizando la fórmula de Kováts (ecuación [3.13]).

Este fenómeno, que pudo ser observado en nuestros experimentos a temperaturas tan altas como 180 °C, trae como consecuencia que el metano no puede ser utilizado como indicador de tiempo muerto en medidas de cierta precisión. Este hecho nos llevó a buscar un procedimiento indirecto para localizar con exactitud el origen de medidas de datos de retención ajustados.

En el momento de iniciarse el presente trabajo el único método estadístico existente para el cálculo de tiempo muerto era el de Grobler y Báliz (59). Pero este método presentaba serias dificultades por efectos de solapamiento en el caso de su aplicación al análisis de mezclas complejas. Ello nos llevó a la investigación de nuevos métodos para la determinación exacta de tiempo

TABLA III.1

Indices de retención de varias sustancias obtenidos a partir de un mismo cromatograma.

Substancias	d_R (cm)	A.M.C.			Fórmula de Kováts
		Parafinas normales incluídas			
		C_5 a C_{11}	C_6 a C_{11}	C_7 a C_{11}	
Metano	0				
n- C_5H_{12}	0.72	498.08	496.41	494.38	-
n- C_6H_{14}	1.44	599.85	598.57	596.99	-
2-Pentanona	2.57	684.90	683.95	682.73	684.42
n- C_7H_{16}	2.86	700.60	699.70	698.55	-
n-Butanol	3.43	727.28	726.49	725.46	726.22
1,4-Dioxano	3.57	733.16	732.39	731.38	731.99
2-Metil-2-Pentanol	4.13	754.55	753.86	752.95	753.01
1-Nitropropano	5.33	792.00	791.46	790.70	789.81
n- C_8H_{18}	5.72	802.37	801.87	801.16	-
1-Iodobutano	7.74	846.77	846.44	845.92	844.83
2-Octino	8.52	860.87	860.59	860.13	859.06
n- C_9H_{20}	11.23	901.42	901.30	901.01	-
n- $C_{10}H_{22}$	21.96	999.88	1000.14	1000.28	-
Cis-hidrindano	23.90	1012.31	1012.62	1012.81	1012.69
n- $C_{11}H_{24}$	42.78	1097.79	1098.42	1098.99	-

Columna: 16.6% fase estacionaria mixta (84% Escualano, 16% PEG 1540) en Chromosorb W AW de malla 80/100. Longitud: 4 m, diámetro exterior: 1/8 pulgada. Temperatura: 120 °C.

Notas:

Las distancias se han medido desde el pico del metano.

A.M.C.: Los índices de retención se han calculado a partir de la recta de la representación logarítmica de las parafinas normales.

pos de retención ajustados e índices de retención. Fruto de tales estudios son los cuatro métodos que a continuación se describen. En el primero de ellos la corrección a aplicar se basa en la inyección de cuatro o cinco n-parafinas mezcladas con la muestra. El método puede aplicarse fácilmente incluso cuando no se dispone de un ordenador de alta velocidad. La corrección alcanzada es más precisa que la de los métodos no estadísticos, y la exactitud de los resultados puede ser tan buena como la ofrecida por el método más elaborado (61). Los otros tres métodos pueden utilizarse cuando no se dispone de un calculador programable, o en el caso de problemas complejos donde la inyección de varias parafinas normales mezcladas con la muestra no es aconsejable.

Dado que se acepta que las parafinas normales tienen índices de retención igual a 100 veces su número de átomos de carbono (53), la exactitud de los diferentes métodos propuestos se evaluará obteniendo los valores de los índices de retención correspondientes a las parafinas normales. La precisión se determinará por medio de un estudio con errores inducidos. Aunque a efectos prácticos una precisión de centésimas de unidad es innecesaria para el índice de retención, se darán los resultados con dos decimales con objeto de hacer mayor énfasis en las diferencias entre los distintos métodos.

3.3.1. Método I ("Método exacto del calculador")

Consiste en un procedimiento iterativo en el que las sucesivas correcciones obtenidas se van acumulando sobre las distancias de retención de las parafinas normales que se utilizan para determinar la recta de la representación logarítmica. El método se interrumpe cuando la diferencia entre dos correcciones sucesivas es menor que un límite determinado previamente.

La retención del metano podría ser calculada a partir de la recta obtenida por ajuste por mínimos cuadrados a los logaritmos de las distancias

de retención brutas de las n-parafinas. El valor obtenido no será correcto, pero puede ser tomado como una primera aproximación, y permite una corrección de los datos de retención brutos añadiéndoles este valor (primera corrección). Con los datos así ajustados se obtiene una segunda recta por mínimos cuadrados, y a partir de ella un nuevo valor de retención para el metano. La diferencia entre la retención anteriormente obtenida para el metano y la actual permite efectuar una nueva corrección de los datos de retención anteriormente ajustados (segunda corrección). De esta manera, por interacción van obteniéndose nuevas rectas y valores de retención para el metano, que se traducen en sucesivas correcciones a los datos de retención originales. El procedimiento se detiene cuando no se observa un cambio apreciable en la retención del metano tras dos correcciones sucesivas.

El método implica que el metano está en la recta de las parafinas normales, pero esto es muy discutible para una parafina tan ligera. El procedimiento, sin embargo, es de aplicabilidad más general. Puede ser utilizado para retenciones medidas desde cualquier punto del cromatograma, y de una manera análoga a como anteriormente se ha explicado para el metano, cualquier parafina normal puede ser tomada como "parafina normal de corrección". De hecho cualquier sustancia puede ser tomada como tal, en tanto en cuanto su índice de retención en la columna cromatográfica en cuestión sea conocido con exactitud.

Sea z_1 el número de átomos de carbono de la parafina normal de corrección, es decir, la primera parafina eluida desde la columna que es utilizada en el tratamiento por mínimos cuadrados. Otras parafinas normales pueden eluirse antes pero a efectos de cálculo sólo son tomadas en consideración las que se eluyen después de ésta. Sea y_1^0 la distancia de retención de esta parafina, medida desde cualquier punto en el cromatograma.

Tras aplicar un ajuste por mínimos cuadrados a los logaritmos de las distancias de retención brutas de las parafinas normales indicadas, se deduce de la recta una distancia y_1^1 para esta parafina normal.

La primera corrección que se aplica a todos los datos brutos de retención estará dada por:

$$d_1 = y_1^1 - y_1^0 \quad [3.7]$$

Estos valores corregidos producirán una segunda recta y un nuevo valor de retención y_1^2 para la parafina normal de corrección, dando lugar a una segunda corrección d_2 , que vendrá dada por:

$$d_2 = y_1^2 - y_1^1 \quad [3.8]$$

y que se aplicará a los datos de retención anteriormente corregidos. Las correcciones pueden ser bien positivas o negativas, dependiendo de si las distancias de retención medidas son más cortas o más largas que la retención verdadera. Después de un número suficiente de ciclos se obtiene para la parafina normal de corrección un valor de retención final y_1^n que no cambia, dentro de un margen establecido, con posteriores cálculos. Estos cálculos iterativos pueden ser llevados a cabo rápidamente con cualquier tipo de calculador de mesa programable. Nuestros cálculos se llevaron a cabo en un calculador HP-9830 A que ha sido ya descrito en la sección 2.1.2.5.

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran sendos diagramas esquemáticos del proceso seguido para alcanzar el resultado final. La curvatura hacia arriba (figura 3.1) o hacia abajo (figura 3.2) de la gráfica logarítmica para los datos experimentales, representados por puntos en ambas gráficas, es debida al hecho de que los datos de retención brutos son más largos o más cortos

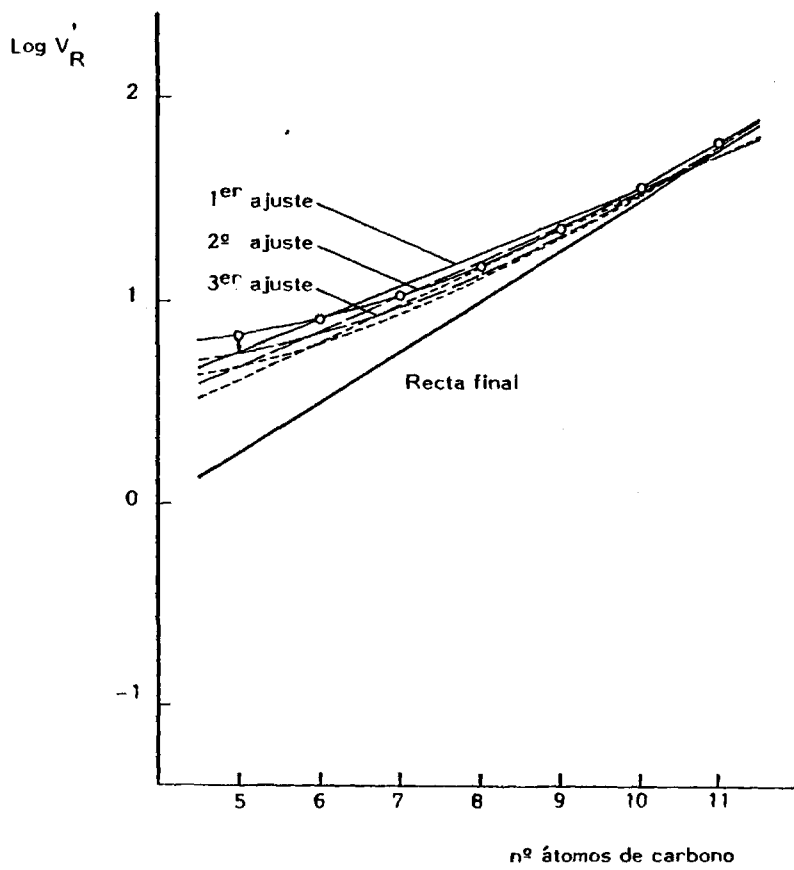


Figura 3.1

"Método exacto del calculador".

Esquema de los tres primeros ajustes y de la recta final. Los puntos representan los valores de retención experimentales, que en este caso son mayores que los verdaderos. La flecha indica la primera corrección aplicada.

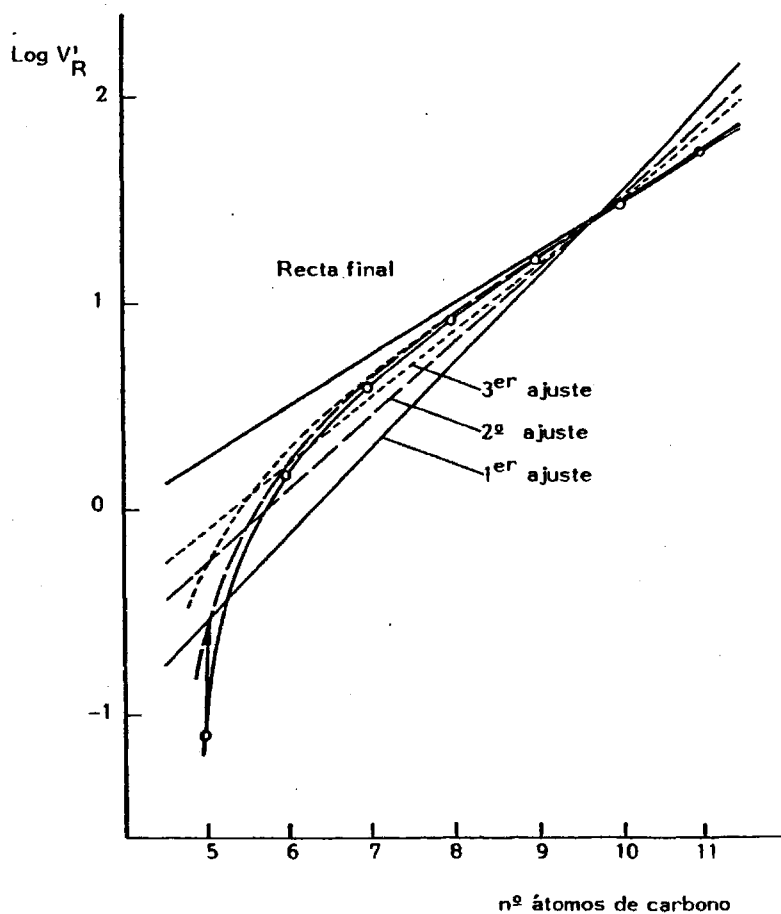


Figura 3.2

"Método exacto del calculador".

Esquema de los tres primeros ajustes y de la recta final. Los puntos representan los valores de retención experimentales, que en este caso son menores que los verdaderos. La flecha muestra la primera corrección aplicada.

respectivamente que los verdaderos. En ambas gráficas la flecha indica el desplazamiento de retención que experimenta la parafina normal de corrección tras el primer ajuste. Las correcciones sucesivas producen líneas que muestran cada vez menor curvatura, las dos primeras se muestran en la figura (primera corrección línea curva de trazo largo discontinuo, segunda corrección línea curva de puntos) alcanzada la total linealidad tras el ajuste final (línea gruesa recta).

Se ha probado el método con un gran número de ejemplos, usando valores teóricos con distintos errores inducidos o valores de retención experimentales obtenidos en nuestro laboratorio y tomados de la literatura. Se midieron distancias desde el punto de inyección, desde la parafina normal de corrección y desde varios puntos intermedios. Los errores iniciales para la distancia de retención ajustada correcta correspondiente a la parafina normal de corrección representaron un rango de errores de + 1000% a -100%. En todos los casos la iteración se detuvo cuando la corrección a aplicar fue más pequeña que 10^{-5} unidades de retención, si bien tal precisión es innecesaria cuando el fin que se persigue es el cálculo de índices de retención. El resultado final obtenido fue siempre correcto.

Cuando se utiliza una parafina normal de z_1 átomos de carbono como parafina normal de corrección sólo los alcanos normales de número de átomos de carbono superior a z_1 deberán utilizarse para obtener la línea recta. La razón es debida a que cuando se utilizan valores de retención erróneos aparece una curvatura en la representación logarítmica, figuras 3.1 y 3.2. La línea recta ajustada a todos los puntos dará mejores valores para los primeros alcanos normales pero no para los del medio y el final.

Si se utiliza otra sustancia distinta a una parafina normal como

"compuesto de corrección" el valor z_1 deberá ser entonces su número de átomos de carbono aparente o su índice de retención dividido por cien.

La ejecución de este método se ha llevado a cabo escribiendo un programa en lenguaje BASIC cuya descripción y diagrama de flujo se encuentran en el capítulo VIII de la presente memoria. Con objeto de reducir el tiempo de ordenador las correcciones obtenidas son de hecho multiplicadas por un "factor de acortamiento" que es calculado por el programa utilizando las primeras correcciones. Ejemplos de aplicación de este método se presentan más adelante. Este es el método que se ha empleado en el cálculo de los índices de retención utilizados en los demás capítulos de la presente memoria.

3.3.2. Método II ("Método exacto de serie")

El "método exacto del calculador" anteriormente descrito puede requerir un número elevado de ciclos iterativos, dependiendo de los errores iniciales de las medidas. En este caso su aplicación sería tediosa si no se dispone de un calculador programable. Con el fin de superar esta dificultad se ha ideado una simplificación del método que produce resultados equivalentes, si bien presenta ciertas limitaciones que serán discutidas más adelante.

Análogamente al "método exacto del calculador", sea z_1 el número de átomos de carbono de la parafina normal de corrección, y_1^0 su distancia de retención inicial, e y_1^1 la distancia que se obtiene para ella a partir del primer ajuste por mínimos cuadrados. Tras la primera corrección, un segundo ajuste por mínimos cuadrados nos da un nuevo valor de retención y_1^2 para esta parafina.

Se ha comprobado que las diferencias d_1 y d_2 obtenidas a partir de las ecuaciones [3.7] y [3.8], son los dos primeros términos de una pro

gresión geométrica decreciente de infinitos términos, cuya suma viene dada por la expresión:

$$\delta = \sum_{i=1}^{\infty} d_i = \frac{d_1}{1-r} \quad [3.9]$$

con $r = d_2/d_1$ [3.10]

De esta manera, el valor final de retención y_1^n obtenido para la parafina normal de corrección será:

$$y_1^n = y_1^o + \delta = y_1^o + \frac{d_1}{(1-r)} \quad [3.11]$$

y la corrección total a aplicar a todos los puntos experimentales antes del último ajuste por mínimos cuadrados será precisamente δ ,

$$\delta = y_1^n - y_1^o \quad [3.12]$$

La ecuación [3.11] ha sido comprobada exhaustivamente y en todos los casos se ha llegado a resultados similares a los obtenidos por el "método exacto del calculador".

La figura 3.3 muestra en abscisas el error que la magnitud de retención experimental presenta en relación a la retención correcta, referido a la parafina normal de corrección. En ordenadas se presenta el error que la retención corregida por la aplicación de este método δ presentará con respecto a la retención correcta. Cada una de las curvas de la gráfica corresponde a rectas de diferente pendiente. La gráfica se ha obtenido utilizando los valores experimentales presentados por Guardino y colaboradores (61) en su tabla 1 (b) con una corrección para la retención del n-dodecano (82), a los que se han aplicado errores inducidos variables.

Así por ejemplo, de la gráfica se deduce que para un error inicial en la retención de la parafina normal de corrección de un 60%, es decir, una retención experimental un 60% mayor que la retención correcta, la aplicación del método II daría una retención final para dicha parafina que sería un 1% menor que el valor correcto, cuando la pendiente de la recta de las parafinas normales vale 0,25.

El efecto de un error de y_1^n en los índices de retención de compuestos eluidos en el mismo cromatograma puede deducirse de un examen de la tabla III.2. Esta tabla ha sido elaborada utilizando seis parafinas normales teóricas y dos compuestos A y B que se eluyen exactamente con una retención igual a la media de la de los alcanos $n-C_7H_{16}$ y $n-C_8H_{18}$, y $n-C_9H_{20}$ y $n-C_{10}H_{22}$ respectivamente. De acuerdo con esta tabla el índice de retención del compuesto B, calculado de la recta obtenida por un ajuste por mínimos cuadrados de los datos de retención brutos, sería 2.42 unidades de índice demasiado alto cuando se eluye en una columna en unas condiciones en que la pendiente de la representación logarítmica es 0,20 y el error para la retención de la primera parafina normal considerada es -10%, ésto es, la distancia medida para el n-heptano es igual al 90% de su verdadera retención.

Los errores a que se llega cuando se calcula el índice de retención a partir de la recta obtenida cuando se ajusta por mínimos cuadrados los datos de retención brutos obviamente dependen de la curvatura que presenten estos datos y, por tanto, de cuantas y cuales parafinas normales se incluyan. A la vista de la tabla III.2 puede deducirse que si los índices de retención han de ser calculados a partir de la línea recta, los errores en las retenciones deberán mantenerse por debajo del dos o tres por ciento de la retención verdadera correspondiente a la primera parafina normal.

Para errores iniciales notablemente altos (figura 3.3), tanto el

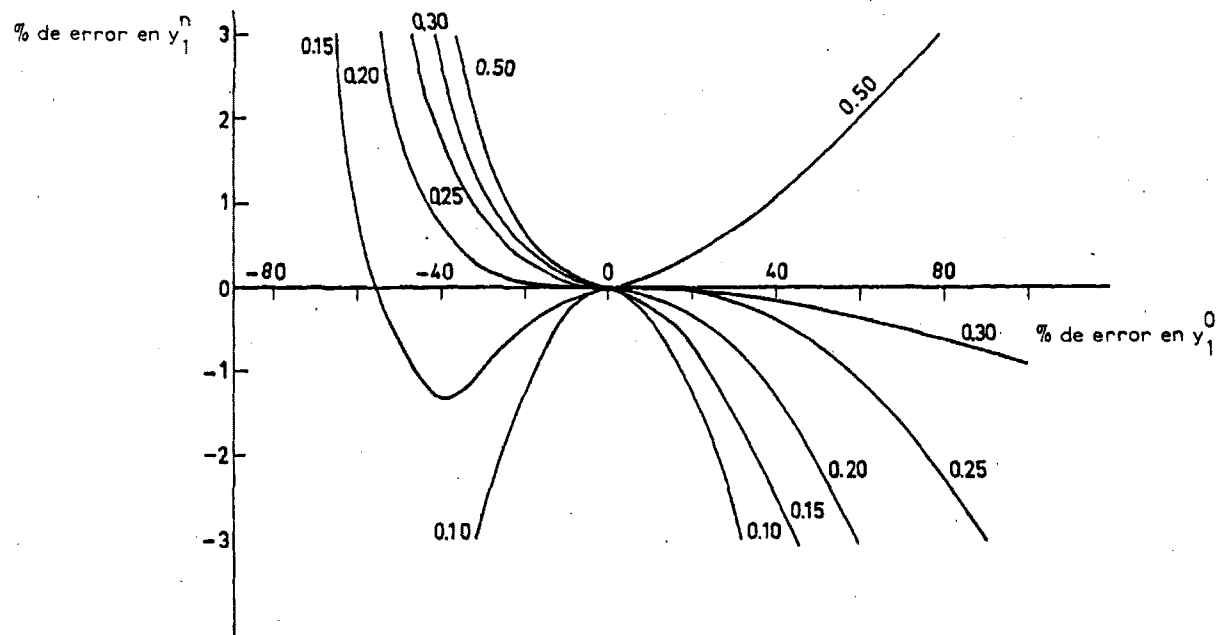


Figura 3.3

"Método exacto de serie".

Dependencia del error final de la magnitud de retención del compuesto de corrección con el error experimental después de aplicar la ecuación [3.11]. Los números en las curvas corresponden a distintos valores de la pendiente de la recta de la representación logarítmica.

TABLA III.2

Errores absolutos de índices de retención teóricos, expresados en unidades de índice

Error en t_R^i del $n-C_7H_{16}$	Método	Compuesto							
		A	B	A	B	A	B	A	B
-10%	Kováts	0.77	0.06	0.63	0.17	0.49	0.18	0.28	0.23
	A.M.C.	0.77	1.54	0.12	2.20	-0.28	2.42	-0.29	1.83
-5%	Kováts	0.37	0.03	0.30	0.10	0.24	0.09	0.14	0.14
	A.M.C.	0.37	0.75	0.03	1.09	-0.15	1.19	-0.03	0.77
-2.5%	Kováts	0.18	0.01	0.15	0.06	0.12	0.04	0.07	0.10
	A.M.C.	0.17	0.37	0.00	0.54	-0.09	0.61	0.11	0.25
Pendiente en la representación logarítmica		0.50		0.30		0.20		0.10	
Índice de retención	A	763.67		758.45		755.71		752.88	
	B		963.67		958.45		955.71		952.88

Notas: Todas las distancias han sido medidas en el cromatograma con un error constante, tal como se muestra en la primera columna, que viene expresado como porcentaje del tiempo de retención de la primera parafina normal considerada, n-heptano.

-Continúa-

TABLA III.2. (Continuación)

Las parafinas normales utilizadas en el ajuste por mínimos cuadrados han sido las comprendidas entre el n-heptano y el n-dodecano, ambas inclusive.

Kováts: Los índices de retención se han calculado empleando la fórmula de Kováts.

A.M.C.: Los índices de retención se han calculado a partir de la recta obtenida para la representación logarítmica por medio de un ajuste por mínimos cuadrados.

A: Compuesto eluido exactamente a la distancia media entre el n-heptano y el n-octano. $t_{R A} = \frac{1}{2} (t_{R \text{ n-heptano}} + t_{R \text{ n-octano}})$.

B: Compuesto eluido exactamente a la distancia media entre el n-nonano y el n-decano. $t_{R B} = \frac{1}{2} (t_{R \text{ n-nonano}} + t_{R \text{ n-decano}})$.

TABLA III.3

Indices de retención de parafinas normales obtenidos a partir de un mismo cromatograma. Se han determinado a partir de la recta de las parafinas normales, obtenida por ajuste por mínimos cuadrados, en la representación logarítmica.

Parafina normal	d'_R (cm)	Método usado en el ajuste de retenciones		
		Pico del metano	Método exacto del calculador	Método exacto de serie
n-C ₈ H ₁₈	3.76	794.40	800.00	800.00
n-C ₉ H ₂₀	5.93	898.84	899.08	899.08
n-C ₁₀ H ₂₂	9.30	1001.99	999.63	999.63
n-C ₁₁ H ₂₄	14.50	1103.81	1100.62	1100.62
n-C ₁₂ H ₂₆	22.39	1203.40	1200.53	1200.53
n-C ₁₃ H ₂₈	34.52	1302.64	1300.80	1300.80
n-C ₁₄ H ₃₀	53.00	1400.93	1400.57	1400.58
n-C ₁₅ H ₃₂	81.11	1498.47	1499.89	1499.90
n-C ₁₆ H ₃₄	123.85	1595.50	1598.88	1598.89
Retención matemática del metano		0	0.372298	0.372807
Pendiente		0.189453	0.185011	0.185005
Ordenada en origen		-0.929829	-0.863894	-0.863807
Coefficiente correlación		0.999922	0.999997	0.999997

Columna: 10% fase estacionaria silicona OV-17 en Chromosorb WAW de malla 80/100. Longitud: 4 m, diámetro exterior: 1/8 pulgada. Temperatura: 180 °C.

Notas: Las distancias experimentales han sido medidas desde el pico del metano, el cual presenta una retención de 9.1 cm desde la señal de la inyección.

"método exacto de serie" como el "método exacto del calculador" pueden reducir el error final en la retención de los solutos de manera que el error final en los índices de retención esté claramente por debajo de los errores instrumentales.

El método que acabamos de describir, que denominaremos "método exacto de serie", puede ser llevado a cabo sin un calculador programable. El ajuste por mínimos cuadrados debe ser aplicado por dos veces consecutivas a fin de obtenerse los valores d_1 y d_2 . Una vez aplicada la corrección total δ (ecuación [3.12]) a todos los datos de retención se aplicará una tercera vez para obtener la recta, y de ésta los índices de retención finales. La única precaución que debe tenerse para la aplicación de este método es comenzar con un valor de retención y_1^0 de la primera parafina normal que se considere, dentro de los límites mostrados en la figura 3.3.

A modo de ilustración se presenta la tabla III.3. En ella se comparan los índices retención calculados para las parafinas normales a partir de la recta obtenida por ajuste por mínimos cuadrados en los tres casos siguientes: datos de retención ajustados al metano como indicador de tiempo muerto, datos de retención obtenidos a partir del "método exacto del calculador", y datos obtenidos con ayuda del "método exacto de serie".

Es preciso indicar que cuando el valor de retención inicial y_1^0 de la parafina normal de corrección es próximo a su verdadera retención, los valores de d_1 y d_2 de las dos primeras correcciones son bajos. Por tanto, deberá tomarse un número suficiente de cifras significativas al aplicar la ecuación [3.11] si quieren evitarse errores matemáticos por truncación.

3.3.3. Método III ("Método de la pendiente")

Como se ha señalado anteriormente, los resultados relativos de re-

tención más fiables son los que se obtienen por medio de la recta que resulta de ajustar por mínimos cuadrados los datos de retención correctos correspondientes a cinco o seis parafinas normales, que han sido inyectadas juntamente con los componentes de la mezcla objeto de análisis. Sin embargo, normalmente hay una dificultad de tipo práctico con mezclas complejas de solutos, debido al solapamiento de los picos que generalmente se produce cuando se añade la mezcla de las parafinas normales a la muestra problema. Esta dificultad podría ser superada por una técnica de doble inyección: primero se añaden a la muestra las parafinas normales impares y se obtienen índices de retención de algunos compuestos que no solapan con ellas. A continuación, se añade la mezcla de las parafinas normales pares a la muestra problema y se inyecta, calculándose los índices de retención de los picos restantes.

Sin embargo, dos dificultades permanecen todavía con esta técnica de doble inyección. Una es que cuando no se alcanzan buenas resoluciones alguna de las parafinas normales todavía podría solapar parcialmente con alguno de los compuestos de la muestra, produciendo un falso dato de retención y por consiguiente una ecuación incorrecta para la línea recta. La otra dificultad deriva del hecho de que se necesita un mínimo de cinco o seis parafinas normales para obtener una ecuación fiable para la línea recta obtenida por ajuste por mínimos cuadrados. Esto requeriría una diferencia de diez a doce átomos de carbono entre la parafina normal más ligera y la más pesada en el mismo cromatograma; lo cual es excesivo si se requiere una temperatura suficientemente baja para obtener una separación razonable de los picos de la muestra.

Con el fin de superar estas dificultades, que pueden presentarse en la aplicación de los métodos I y II anteriormente expuestos, se ha ideado un método basado en la inyección de la muestra a la que se le ha añadido exclusivamente dos parafinas normales: una que se eluye delante de todos los componentes de la mezcla, y la otra que se eluye después de todos ellos.

Sean z_1 y z_2 los números de átomos de carbono de las dos parafinas mencionadas, e y_1 e y_2 sus distancias de retención experimentales, que al igual que en los métodos anteriores pueden ser medidas desde cualquier punto del cromatograma.

Sean x_1 y x_2 las distancias de retención ajustadas correctas de las dos parafinas normales en el cromatograma. La pendiente de la línea recta de la representación logarítmica correspondiente a estas parafinas vendrá dada por:

$$s = \left[\log (x_2/x_1) \right] / (z_2 - z_1) \quad [3.13]$$

Operando adecuadamente puede expresarse como

$$s = \left[\log \left(1 + \frac{x_2 - x_1}{x_1} \right) \right] / (z_2 - z_1) \quad [3.14]$$

Teniendo en cuenta que $x_2 - x_1 = y_2 - y_1$, se tiene que

$$s = \left[\log \left(1 + \frac{y_2 - y_1}{x_1} \right) \right] / (z_2 - z_1) \quad [3.15]$$

de donde se despeja el valor de x_1 , que vendrá dado por la expresión:

$$x_1 = \frac{y_2 - y_1}{10^s (z_2 - z_1) - 1} \quad [3.16]$$

El valor de x_1 obtenido a partir de la ecuación [3.16] es teóricamente correcto, y a partir de él puede calcularse la distancia correcta ajustada x_n de un compuesto eluído en el mismo cromatograma, cuya distancia de retención experimental sea y_n , por medio de la expresión:

$$x_n = x_1 + y_n - y_1 \quad [3.17]$$

Sin embargo, en la práctica real se pueden introducir errores en la medida de la diferencia ($y_2 - y_1$) y en el valor de la pendiente.

El error en la diferencia ($y_2 - y_1$) puede mantenerse sin dificultad por debajo del 0.5%.

El valor de la pendiente s puede obtenerse por aplicación de uno de los métodos exactos a un cromatograma independiente en el que se han inyectado las cinco o seis parafinas normales adecuadas. En nuestra experiencia, se ha encontrado que los valores de las pendientes calculados de todos los cromatogramas de una misma columna efectuados en la misma semana, pueden variar del orden del 2% entre los valores extremos obtenidos, si bien hemos encontrado para la misma situación variaciones tan bajas como el 0.4%. El uso de valores medios de s obtenidos de series de cromatogramas puede reducir el error probable a alrededor del 0.5%. El efecto de pequeños errores del valor de s en el valor final de x_1 obtenido a partir de la ecuación [3.16] se muestra en la tabla III.4, y el efecto de los errores generados en x_1 sobre los índices de retención de los componentes de la muestra se ha mostrado en la tabla III.2.

La tabla III.5 resume los resultados de un cromatograma perfectamente resuelto en el que sólo se han considerado las parafinas normales. El cromatograma fue elegido de una serie de seis. La pendiente de la representación logarítmica de cada cromatograma se determinó por aplicación del "método exacto del calculador", y se obtuvo el valor medio de todas ellas. El n-octano y el n-hexadecano fueron utilizados como las dos parafinas normales de referencia de números de átomos de carbono z_1 y z_2 respectivamente. Las distancias de retención experimentales, registradas en esta tabla bajo el encabezamiento " d_R ", corresponden a aquel cromatograma de los seis mencionados que presen-

TABLA III.4

Errores aproximados expresados como porcentajes de la retención correcta del n-heptano con ayuda de la ecuación [3.16], para diferentes errores inducidos en el valor de la pendiente de la recta de las parafinas normales en la presentación logarítmica.

Valor de z_2	Error inducido en la pendiente			
	0.5%	1.0%	2.0%	3.0%
8	0.66	1.33	2.69	4.07
9	0.85	1.70	3.44	5.22
10	1.06	2.13	4.31	6.54
11	1.29	2.59	5.26	8.01
12	1.54	3.10	6.30	9.61

Notas:

Para la aplicación de la ecuación [3.16] se ha tomado $z_1 = 7$

Los datos corresponden a un cromatograma hipotético que se ha obtenido a partir de la ecuación $\log x_i = 0.25 z_i - 0.85$, donde z_i es el número de átomos de carbono de la parafina normal i y x_i su retención ajustada correcta.

TABLA III.5

Indices de retención de parafinas normales, a partir de un mismo cromatograma para diferentes valores experimentales de la pendiente de la recta de la representación logarítmica.

Parafina normal	d_R (cm)	Indices de retención	
		IR medio	IR extremo
n-C ₈ H ₁₈	13.30	800.00	800.00
n-C ₉ H ₂₀	15.51	900.51	900.92
n-C ₁₀ H ₂₂	18.88	1000.50	1001.10
n-C ₁₁ H ₂₄	24.08	1101.11	1101.76
n-C ₁₂ H ₂₆	32.03	1201.38	1201.99
n-C ₁₃ H ₂₈	44.18	1301.39	1301.89
n-C ₁₄ H ₃₀	62.73	1401.12	1401.47
n-C ₁₅ H ₃₂	90.92	1500.39	1500.57
n-C ₁₆ H ₃₄	134.15	1600.00	1600.00
Pendiente	0.184594	0.185064	0.185473

Columna: 10% fase estacionaria sillicona OV-17 en Chromosorb WAW de malla 80/100.

Longitud: 4 m, diámetro exterior 1/8 pulgada . Temperatura: 180 °C.

Notas:

La retención correcta del n-octano se ha calculado utilizando la ecuación [3.16] , donde se ha tomado $z_1 = 8$ y $z_2 = 16$.

Los índices de retención se han obtenido a partir de la ecuación [2.8] .

taba el valor más bajo de s . Utilizando la expresión (*)

$$I_n = 100 \left[z_1 + \frac{\log x_X - \log x_1}{s} \right] \quad [3.18]$$

se calcularon los índices de retención de las parafinas presentes, empleando para la pendiente su valor medio (índices presentados bajo el encabezamiento "I.R. (media)") y el más alto de los seis (valores bajo encabezamiento "I.R. (extremo)"). Como puede deducirse, incluso en el caso más desfavorable los errores se mantienen por debajo de dos unidades de índice de retención.

Debido a todas las posibles fuentes de errores el método es sólo aproximado, pero puede ser muy útil en el caso de muestras complejas o como una primera aproximación para utilizar de una manera segura el "método exacto de serie".

3.3.4. Método IV ("Método aproximado de serie")

Para el caso en que no es posible la aplicación adecuada de ninguno de los dos métodos exactos anteriormente descritos (método I y II), pero se pueden inyectar tres parafinas normales juntamente con la muestra, se presenta un método aproximado que no exige diferencias iguales entre sus longitudes de cadena.

Sean z_1 , z_2 y z_3 los números de átomos de carbono de las tres parafinas normales, e y_1 , y_2 e y_3 sus respectivas distancias de retención medidas desde cualquier punto del cromatograma.

(*) Esta expresión es un caso particular de la ecuación [2.8], donde se ha sustituido el valor de R por la distancia de retención corregida x .

Un valor aproximado de la pendiente de su representación logarítmica puede obtenerse a partir de la retención de las dos parafinas normales más pesadas,

$$s \approx \left[\log (y_3 / y_2) \right] / (z_3 - z_2) \quad [3.19]$$

Sustituyendo este valor en la expresión [3.16] calculamos la retención corregida y_1^1 de la parafina normal más ligera

$$y_1^1 = \frac{y_2 - y_1}{\left\{ \left[\log (y_3 / y_2) \right] / (z_3 - z_2) \right\} (z_2 - z_1)} \quad [3.20]$$

El valor de la pendiente utilizado en la ecuación [3.20] no es correcto, como puede deducirse de la expresión [3.19], de manera que el valor de retención obtenido y_1^1 es únicamente una aproximación del verdadero. La exactitud de la retención y_1^1 , calculada a partir de la ecuación [3.20], será más elevada cuanto mayor sea la diferencia de átomos de carbono entre las parafinas normales 1 y 3, y también será mejor en representaciones logarítmicas con valores elevados de la pendiente.

En algunos casos la aplicación de este método (ecuación [3.20]) una sola vez trae el valor de y_1^1 dentro de los límites de aplicabilidad del "método exacto de serie". La mayoría de las veces dos aplicaciones consecutivas son suficientes. Pero en casos muy desfavorables, bien por valores muy bajos de la pendiente, bien por diferencia $(z_3 - z_1)$ muy pequeña, o por ambos a la vez, podría aplicarse el "método exacto de serie" (ecuaciones [3.7], [3.8] y [3.1]) a los dos primeros valores corregidos de y_1^1 , obtenidos por dos aplicaciones consecutivas de la ecuación [3.20], más el valor original de la retención y_1^0 , que incluso podría ser cero en el caso de que se utilizase como

origen de medidas esta parafina normal. La retención final corregida y_1^n obtenida de esta manera proporciona un valor seguro para la utilización de "método exacto de serie", o bien un valor fiable para obtener índices de retención utilizando directamente la expresión de Kóvats (ecuación [3.1]).

El presente método (ecuaciones [3.19] y [3.20]) es muy sencillo de aplicar. En cualquier cromatograma deberán elegirse la parafina normal más ligera y las dos más pesadas que estén presentes, incluso si la parafina ligera no va a ser incluida en la recta final ajustada por mínimos cuadrados para obtener a partir de ella los índices de retención. Se recomienda el empleo de este método (ecuaciones [3.19] y [3.20]) en su forma de aplicación en serie, tal como ha sido anteriormente expuesto, y debido a esto, y a que no es un método exacto, se ha denominado "método aproximado de serie".

Bajo circunstancias muy desfavorables, expuestas ya anteriormente, el "método aproximado de serie" normalmente traerá el valor corregido de y_1^1 dentro de un margen del 4% del valor correcto correspondiente si las distancias brutas de retención se miden desde el pico de la primera parafina normal.

Este método es generalmente más exacto que el también aproximado "método de la pendiente" (ecuación [3.16]), lo cual es debido al hecho de que en el "método aproximado de serie" el valor que se utiliza para la pendiente es obtenido del propio cromatograma, mientras que en el "método de la pendiente" se obtiene de cromatogramas auxiliares.

3.3.5. Discusión

La manera más sencilla de evaluar la influencia de un método de cálculo de magnitudes de retención ajustadas en la exactitud de los índices de retención, es comparar los índices de retención que se obtienen a partir de magnitudes de retención ajustadas, afectadas de distintas desviaciones, con los \ln

dices de retención correctos correspondientes a los anteriores. Puesto que las parafinas normales son las únicas sustancias que poseen índices de retención perfectamente determinados en todas las condiciones, se ha elegido precisamente estos compuestos como sustancias de referencia, eliminando de esta manera la incertidumbre debida a errores experimentales que inevitablemente presentarían otros patrones.

Los cuatro nuevos métodos para hallar magnitudes de retención ajustadas expuestas en la presente memoria han sido evaluados comparando precisamente los índices de retención de parafinas normales. Estos índices han sido siempre calculados a partir de la recta resultante de la representación logarítmica de las parafinas normales. Los datos de esta representación han sido las distancias de retención ajustadas obtenidas por el método correspondiente. Se han elegido grupos de como máximo nueve parafinas normales consecutivas ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ a $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$). La parafina más ligera que se ha considerado ha sido el *n*-pentano. El error asociado con cada método ha sido siempre referido a la retención, supuestamente correcta, de la *n*-parafina más ligera utilizada en el ajuste final por mínimos cuadrados para obtener la recta necesaria para calcular los índices de retención, ya que el error en el tiempo muerto matemático tiene en sí mismo poco significado.

Los métodos de cálculo del tiempo muerto matemático de que se dispone en la literatura científica, incluyendo los nuevos métodos ofrecidos en esta memoria, pueden reunirse en dos grupos en relación con la exactitud inicial necesaria en las medidas de retención.

En el primer grupo, los resultados finales no dependen en absoluto del error inicial de las medidas experimentales. En este grupo pueden incluirse los métodos de Peterson y Hirsch (54) y similares (58, 150), Gold (55), Grobler y Bálizs (59), Guardino y colaboradores (61), Ševčík (64), y el "método

exacto del calculador" y el "método de la pendiente" expuestos en esta memoria. Los demás métodos darán mejores resultados cuanto más pequeños sean los errores iniciales.

Por otro lado, la exactitud de los resultados finales no es igual para todos los métodos. El método de Grober y Bálizs (59), el de Guardino y colaboradores (61), el de Ševčík utilizado con suficiente número de parafinas, el "método exacto del calculador" y el "método exacto de serie" ofrecen todos resultados igualmente correctos. Los restantes métodos deben ser considerados como métodos aproximados, incluso si un control estricto de las condiciones experimentales condujese a resultados que pudiesen ser considerados suficientemente exactos en algunas circunstancias.

Desde el punto de vista de la determinación de los índices de retención de los componentes de una muestra, pueden presentarse dos situaciones experimentales distintas que obligarán a la elección de uno u otro tipo de método de cálculo. Una de ellas es que sea posible la inyección simultánea con la muestra de una mezcla de al menos cinco parafinas normales, y la otra que, debido a la baja resolución o a solapamiento de picos, ello no sea posible. El primer caso puede ser considerado como ideal, y la aplicación de cualquiera de los métodos considerados exactos producirá excelentes resultados. En el segundo de los casos normalmente no será posible una aplicación directa de un ajuste por mínimos cuadrados, y los datos de retención experimentales deberán corregirse con alguno de los métodos aproximados para obtener datos de retención ajustados aproximadamente correctos; siendo los métodos aproximados más simples de aplicar el propuesto por Peterson y Hirsch (ecuación [3.3]), cuando las parafinas normales están igualmente espaciadas, o el "método de la pendiente" ofrecido en esta memoria, cuando no lo están.

En cualquier caso, deberán tenerse en cuenta siempre antes de la

Inyección, precauciones experimentales que puedan hacer más pequeños los errores iniciales. Sea cual sea el tipo de columna cromatográfica utilizada, las distancias de retención deberían siempre ser medidas desde el primer pico del cromatograma mejor que desde la señal de inyección, que a veces es inexistente, incluso si el primer pico es el alcano más ligero utilizado para la determinación de la recta por ajuste por mínimos cuadrados. En este caso, el error para esta parafina será del 100%, mientras que el uso de la señal de inyección como origen de medidas puede representar un error diez veces mayor para el caso de columnas capilares. El frente del pico del disolvente o el pico de cualquier sustancia que se eluya antes de la primera parafina normal, debería ser utilizado como origen de medida de distancias de retención, y debería añadirse a la muestra siempre que fuese posible. En este sentido el metano o los gases permanentes son los compuestos idóneos, si bien en trabajos a alta temperatura cualquier líquido de bajo punto de ebullición y de polaridad opuesta a la de la columna puede ser adecuado; esto es, un hidrocarburo ligero en columnas de fase estacionaria polar, y metanol o etanol en columnas de fase apolar.

La determinación matemática de la posición del tiempo muerto depende de la linealidad de la representación logarítmica de los compuestos de una serie homóloga. Pequeños cambios en la pendiente de esta línea recta pueden llevar a variaciones notables en los valores calculados del tiempo muerto, y puesto que las desviaciones más acusadas respecto a la linealidad se producen en los términos más ligeros, se recomienda evitar en lo posible estos homólogos y utilizar preferiblemente los términos más altos posibles de la serie.

Por otro lado, normalmente cuanto más pesadas sean las parafinas seleccionadas mayores serán sus distancias de retención y menores, por tanto, los errores relativos en su medida. Esto es especialmente importante en el método de Peterson y Hirsch y similares, ya que a medida que la retención decre

ce el denominador de la ecuación [3.3] tiende hacia cero con el consiguiente aumento de error en la determinación del tiempo muerto. Este aspecto deberá tenerse muy en cuenta cuando se utilicen compuestos de referencia en fases estacionarias de opuesto caracter polar, ya que en este caso normalmente los tiempos de retención son bajos y la resoluciones pobres.

Como se ha mostrado anteriormente, errores en las retenciones supuestamente correctas de los picos eluidos de una columna cromatográfica llevarán a errores en los índices de retención calculados a partir de ellos (Tabla III.2). Pero esta circunstancia puede ser aceptable en algunos casos, ya que como puede observarse la curva experimental de la representación logarítmica mostrada en las figuras 3.1 y 3.2 puede ser aproximada a una línea recta cuando se ajustan los últimos cuatro o cinco puntos. La validez del metano como un indicador de tiempo muerto dependerá por consiguiente del número total de parafinas normales, el número de átomos de carbono de la más ligera de ellas, y la temperatura a la que se realiza el cromatograma. Una buena aproximación podría ser una diferencia de alrededor de diez átomos de carbono entre la primera parafina normal y la que se utilice como indicador de tiempo muerto, cuando no se utilicen más de seis o siete parafinas para el ajuste final por mínimos cuadrados. Bajo estas condiciones, puede utilizarse la fórmula de Kováts para hallar índices de retención de sustancias eluidas entre dos parafinas normales que se diferencien hasta en seis átomos de carbono. Los resultados tenderán a ser altos en, digamos, unas dos unidades de índice de retención, y serán mejores para columnas de polaridad más baja, esto es, para columnas con fases estacionarias que muestren valores más altos de la pendiente de la línea recta de la representación logarítmica. Esto es aplicable a todos los métodos aproximados y al "método exacto de serie" (ver figura 3.3). Para una columna que presente una pendiente con un valor alrededor de 0,25, tal como la OV-17 a 120 °C (7), una diferencia de cinco átomos de carbono será suficiente.

En las tablas III.6, 7 y 8 se ofrecen tres ejemplos. El primero es el ejemplo presentado por Groenendijk y Kemenade (58), habiendo sido medidas las distancias de retención directamente del cromatograma que presentan en su figura 2 (con los errores que ésto implica), el segundo está tomado directamente de nuestra tabla III.3, y el tercero corresponde a un cromatograma obtenido en nuestros laboratorios en una columna de fase estacionaria mixta, cuyos datos se muestran en la tabla III.8. No se aplicó ninguna corrección a los puntos experimentales, y los índices de retención fueron calculados en todos los casos por dos procedimientos: a partir de la línea recta obtenida directamente por ajuste por mínimos cuadrados a los datos de retención experimentales, y por aplicación directa de la fórmula de Kováts utilizando los dos alcanos normales extremos como puntos de referencia.

Puede deducirse que una primera estimación de los índices de retención puede obtenerse, bajo ciertas condiciones, por la inyección de una parafina normal ligera o de un disolvente mezclados con la muestra. No obstante, los valores presentados podrían siempre ser obtenidos con ayuda de un método más exacto.

3.3.6. Cálculo de índices por extrapolación

El hecho de la linearización de las retenciones en la representación logarítmica, permite la determinación de índices de retención de sustancias que se eluyen con tiempos de retención mayores al de la parafina normal más pesada. La fiabilidad de estos resultados depende de tres factores: la dispersión respecto a la linearidad de los puntos experimentales correspondientes a las parafinas normales, la bondad de la recta obtenida en el ajuste final por mínimos cuadrados a partir de esos datos, y por último, la distancia a la cual se lleva la extrapolación, ésto es, la diferencia entre la primera o última parafina normal, según el caso, y la sustancia objeto de la extrapolación.

TABLA III.6

Índices de retención de parafinas normales a partir de datos de retención tomados de Groenendijk y Kemenade (58)

Compuesto	d_R (mm)	Índices de retención			
		A.M.C.	Kováts	A.M.C.	Kováts
Disolvente	0.0				
n-C ₁₈ H ₃₈	1.2				
n-C ₂₇ H ₅₆	15.6	2700.23	2700.00		
n-C ₂₈ H ₅₈	20.6	2799.59	2799.36	2798.71	2800.00
n-C ₂₉ H ₆₀	27.3	2900.23	2900.00	2900.97	2902.13
n-C ₃₀ H ₆₂	36.1	3000.08	2999.86	3001.11	3002.16
n-C ₃₁ H ₆₄	47.7	3099.66	3099.44	3100.02	3100.96
n-C ₃₂ H ₆₆	63.2	3200.22	3200.00	3199.18	3200.00
Pendiente		0.121522		0.125999	
Coefficiente Correlación		0.999999		0.999978	
Ajuste de distancias en el cromatograma	Frente del disolvente			n-C ₁₈ H ₃₈	

Notas:

Los datos de retención han sido obtenidos por medida directa sobre un cromatograma presentado por Groenendijk y Kemenade (58).

A.M.C.: Los índices de retención se han calculado a partir de la recta obtenida para la representación logarítmica por medio de un ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales ajustados.

Kováts: Los índices de retención se han calculado por medio de la fórmula de Kováts. Como compuestos de referencia se han tomado en ambos casos las parafinas normales extremas.

TABLA 111.7

Indices de retención de parafinas normales a partir de las distancias de retención del cromatograma presente en la tabla 111.3

Parafinas normales	d_R (cm)	Indices de retención			
		A.M.C.	Kováts	A.M.C.	Kováts
Metano	0.00				
$n-C_8H_{18}$	3.76	798.54	800.00	-	-
$n-C_9H_{20}$	5.93	900.63	902.14	-	-
$n-C_{10}H_{22}$	9.30	1001.47	1003.03	-	-
$n-C_{11}H_{24}$	14.50	1101.00	1102.60	-	-
$n-C_{12}H_{26}$	22.39	1198.36	1200.00	-	-
$n-C_{13}H_{28}$	34.52	-	-	1298.24	1300.00
$n-C_{14}H_{30}$	53.00	-	-	1401.92	1403.63
$n-C_{15}H_{32}$	81.11	-	-	1501.45	1503.11
$n-C_{16}H_{34}$	123.85	-	-	1598.39	1600.00
Ajuste de distancias en el cromatograma		Metano		$n-C_8H_{18}$	
Pendiente		0.193805		0.197070	
Coefficiente de Correlación		0.999958		0.999885	

Notas:

A.M.C.: Los índices de retención se han calculado a partir de la recta obtenida para la representación logarítmica por medio de un ajuste por mínimos cuadrados a los datos experimentales ajustados.

Kováts: Los índices de retención se han calculado por medio de la fórmula de Kováts.

Como compuestos de referencia se han tomado el $n-C_8H_{18}$ y el $n-C_{12}H_{26}$ cuando se toma como origen de medidas el metano, y el $n-C_{13}H_{28}$ y el $n-C_{16}H_{34}$ cuando se toma como origen el $n-C_8H_{18}$.

TABLA III.8

Índices de retención de parafinas normales a partir de los datos de retención de un cromatograma realizado en nuestros laboratorios.

Compuesto	d_R (cm)	Índices de retención			
		A.M.C.	Kováts	A.M.C.	Kováts
Metano	1.62				
$n-C_6H_{14}$	2.82				
$n-C_{11}H_{24}$	32.50	1099.13	1100.00		
$n-C_{12}H_{26}$	60.25	1200.66	1201.49	1199.79	1200.00
$n-C_{13}H_{28}$	112.80	1300.60	1301.38	1300.17	1300.39
$n-C_{14}H_{30}$	213.10	1400.30	1401.03	1400.30	1400.54
$n-C_{15}H_{32}$	403.10	1499.31	1500.00	1499.75	1500.00
Pendiente		0.282346		0.281116	
Coefficiente Correlación		0.999989		0.999998	
Ajuste de distancias en el cromatograma		$n-C_6H_{14}$		$n-C_6H_{14}$	

Columna: 16.6% fase estacionaria mixta (43% Escualano, 57% PEG 1540) en Chromosorb WAW de malla 80/100. Longitud: 4 m, diámetro exterior: 1/8 pulgada.
Temperatura: 120 °C.

Notas:

A.M.C. Los índices de retención se han calculado a partir de la recta obtenida para la representación logarítmica por medio de un ajuste por mínimos cuadrados a los datos experimentales ajustados.

Kováts: Los índices de retención se han calculado por medio de la fórmula de Kováts. Como compuestos de referencia se han tomado en ambos casos las dos parafinas normales extremas.

TABLA III.9

Indices de retención de diferentes compuestos a partir de un mismo cromatograma, obtenidos con las distancias de retención ajustadas calculadas por la aplicación de los cuatro nuevos métodos propuestos en la presente memoria

Compuesto	Retención	Indices de retención			
		Método I	Método II	Método III	Método IV
n-Hexano (A)	0.00	600.0	599.8	600.0	600.0
2-Pentanona	1.24	685.2	685.2	685.9	685.1
n-Heptano	1.54	700.1	700.2	701.0	700.0
n-Butanol	2.09	724.2	724.3	725.1	724.1
1,4-Dioxano	2.28	731.7	731.8	732.6	731.6
2-Metil-2-Pentanol	2.82	751.2	751.3	752.1	751.1
1-Nitropropano	4.09	789.0	789.1	789.9	789.0
n-Octano (H)	4.51	799.7	799.8	800.5	799.6
1-Iodobutano	6.64	844.6	844.7	845.2	844.5
2-Octino	7.45	858.7	858.7	859.3	858.6
n-Nonano (K)	10.32	900.0	900.1	900.4	900.0
n-Decano (L)	21.61	1000.3	1000.2	1000.0	1000.3
cis-Hidrindano	23.65	1013.0	1012.9	1012.6	1013.0
n-Undecano (N)	43.36	1099.8	1099.6	1098.8	1100.0
Retención para el $n-C_6H_{14}$		1.6329	1.6235	1.5951	1.6372

Columna: 16.6% fase estacionaria mixta (84% Escualano, 16% PEG 1540) en Chromosorb WAW de malla 80/100. Longitud: 4 m, diámetro exterior: 1/8 pulgada. Temperatura 120 °C.

Nota: Los índices de retención se han calculado a partir de la recta de las parafinas normales, en la representación logarítmica, obtenida por medio de un ajuste por mínimos cuadrados.

Guardino y colaboradores (61) han encontrado una relación lineal entre el error relativo medio de los puntos en la línea recta y el error absoluto del índice de retención determinado.

Con relación a la distancia a la que se puede efectuar la extrapolación, obviamente la diferencia entre el índice de retención obtenido por extrapolación y el que se obtendrá por interpolación logarítmica, caso de tener las parafinas normales necesarias, aumenta a medida que se hace mayor la distancia a la que se lleva la extrapolación. Para una línea recta bien ajustada, obtenida con un mínimo de cinco o seis puntos, la extrapolación superior, ésto es, hacia parafinas más pesadas, no debería ser llevada a cabo más allá de tres veces el factor de capacidad del último alcano normal de referencia utilizado en el ajuste final por mínimos cuadrados (61). Para sustancias que se eluyen antes de la parafina más ligera utilizada en la determinación de la recta final, la distancia a la que se puede efectuar una extrapolación fiable es más corta, y no debería efectuarse nunca más allá de la distancia correspondiente a la parafina normal con un átomo de carbono menos que la parafina más ligera que se haya empleado en el ajuste por mínimos cuadrados. La justificación de ésto es que los errores pequeños en la retención correcta producirán una curvatura en los puntos de la representación logarítmica, tal como muestran las figuras 3.1 y 3.2. Los puntos experimentales detrás de las parafinas normales más pesadas prácticamente no se desvían en la línea recta en la representación logarítmica. En cambio, los correspondientes a retenciones menores a la de la parafina más ligera utilizada en esa recta podrían estar afectados de grandes desviaciones, incluso a una distancia equivalente a un átomo de carbono en las parafinas normales. En este caso la exactitud no debería esperarse que sea mejor que dos o tres unidades de índice de retención, con utilización de los métodos de resultados más exactos.

Las limitaciones de la extrapolación han sido frecuentemente ignoradas incluso por los propios autores, por tanto cabe señalar que este razonamiento es aplicable a cualquiera de los métodos utilizables para la determinación de magnitudes de retención ajustadas, y no sólo a los nuevos métodos presentados en esta memoria.

3.3.7. Aplicación comparativa de los cuatro nuevos métodos

Se presenta a continuación un ejemplo de aplicación práctica de los cuatro métodos anteriormente expuestos con objeto de evaluar las diferencias de los resultados a que dan lugar.

Para ello se han tomado las distancias de retención de un cromatograma de los efectuados en el trabajo de la presente memoria. La muestra inyectada fue una mezcla de seis parafinas normales consecutivas con ocho de los diez patrones propuestos por McReynolds para caracterizar fases (7). Se ha supuesto que no se realizó ninguna señal para indicar el momento de la inyección en el cromatograma, y por tanto, las distancias de retención se han medido desde el primer pico eluído. La tabla III.9 da la identidad y las distancias de retención de todos los componentes de la muestra. Los picos se han denominado por letras mayúsculas. Las condiciones de análisis fueron: columna de un 16.6% en peso de fase estacionaria mixta, soporte Chromosorb W-AW de malla 80/100, dimensiones: 4 metros de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro exterior, temperatura de la columna 120 °C, composición de la fase mixta: 84% de escualano y 16% de PEG 1540, gas portador: Nitrógeno, caudal: 20 ml/minuto.

A efectos prácticos, pueden considerarse tres situaciones: a) se conoce la identidad de todos los picos correspondientes a las parafinas normales, b) dos picos correspondientes a parafinas normales han sido identificados, y c) se ha localizado la posición de tres parafinas normales.

Los índices de retención se van a dar con una precisión de una décima de unidad con objeto de resaltar las diferencias entre los resultados obtenidos por los distintos métodos, si bien es obvio que tal precisión en el análisis práctico carece de significado.

a.- Primer caso

En este caso, se recomienda la determinación de la recta de la representación logarítmica por medio de un ajuste por mínimos cuadrados. Para esto cabe la posibilidad de aplicar bien el "método exacto del calculador", bien el "método exacto de serie".

a.1.- Método exacto del calculador

Se ha aplicado por medio de un programa en BASIC cuya descripción se encuentra en el capítulo VIII de la presente memoria. Los datos para el programa han sido los números de átomos de carbono de las parafinas, sus tiempos de retención y los tiempos de retención de los solutos. Debido al uso de logaritmos, ha tenido que ser añadida una cantidad constante a todos los datos de retención con el fin de evitar la aparición de log cero, y posteriormente se han introducido en el calculador. Es indiferente si esta primera "corrección" aproxima las retenciones a sus valores correctos o no. Como "parafina normal de corrección" se ha elegido el n-hexano.

Finalizado el procesado de los datos, se obtiene la cantidad exacta a añadir (o a sustraer) a todos los datos de retención experimentales. Corregidos los datos de retención, se ha obtenido la ecuación de la recta de la representación logarítmica ajustada por mínimos cuadrados a las distancias correctas de todas las parafinas normales. También han sido calculados a partir de esta recta los índices de retención de las parafinas y de las otras sustancias. Los índices de retención de las parafinas normales sirven como una

comprobación interna de la ejecución experimental. Los resultados se muestran en la tabla III.9 bajo el encabezamiento de "Método I".

a.2.- Método exacto de serie

Los datos experimentales no son lo suficientemente buenos (error del 100% en la parafina de corrección) para una aplicación segura de este método (figura 3.3). Debido a ésto debe llevarse a cabo una primera aproximación. Aplicando la fórmula de Peterson y Hirsch (ecuación [3.3]) a los picos A, H y L, se tiene:

$$\delta = \frac{(4.51)^2 - (0)(21.61)}{0 + (21.61) - (2)(4.51)} = 1.6156$$

Añadimos esta cantidad a las retenciones de todas las parafinas normales. Con los logaritmos de estos nuevos valores efectuamos un ajuste por mínimos cuadrados y se obtiene la ecuación de la recta (*):

$$\log y_t^n = 0.2890 z_t - 1.5244$$

A partir de esta recta se calcula la distancia corregida para la "parafina normal de corrección". Así, para $z_1 = 6$ tenemos:

$$y_A^1 = 1.6203$$

La primera corrección d_1 a todas las parafinas la obtenemos a partir de la ecuación [3.7].

$$d_1 = y_A^1 - y_A^0 = 1.6203 - 1.6156 = 0.0047$$

(*) Todos los cálculos manuales han sido llevados a cabo redondeando a cuatro cifras decimales los resultados de cada etapa. Obviamente la exactitud del resultado final mejorará si se mantienen más cifras decimales para la pendiente y la ordenada en el origen de la recta.

Añadimos de nuevo esta cantidad a las retenciones anteriormente corregidas de las parafinas normales, lo que equivale a sumar la cantidad $(\delta + d_1)$ a los datos experimentales, y con los logaritmos de estos nuevos valores de retención se lleva a cabo un segundo ajuste por mínimos cuadrados, con lo que se obtiene la recta de ecuación:

$$\log y_i^n = 0.2887 z_i - 1.5221$$

A partir de esta recta calculamos la nueva distancia corregida y_A^2 para el n-hexano, para la que se obtiene un valor de:

$$y_A^2 = 1.6222$$

El valor de d_2 según la ecuación [3.8] viene dado por:

$$d_2 = y_A^2 - y_A^1 = 1.6222 - 1.6203 = 0.0019$$

y el valor de la razón r de la progresión geométrica se obtiene por medio de la ecuación [3.10],

$$r = \frac{d_2}{d_1} = \frac{0.0019}{0.0047} = 0.4043$$

Por último, la retención correcta de la "parafina normal de corrección" la obtenemos aplicando la ecuación [3.11]

$$y_A^n = y_A^o + \frac{d_1}{1-r} = 1.6156 + \frac{0.0047}{1-0.4043} = 1.6235$$

Puesto que la retención inicial experimental de esta n-parafina es cero (Tabla III.9), su valor correcto (1.6235) deberá ser añadido como corrección a todos los datos experimentales de retención. Una vez corregido en este valor, se efectúa el ajuste final por mínimos cuadrados a los logaritmos de las retenciones correctas de todas las parafinas normales, lo que nos lleva a la ecuación:

$$\log y_1^n = 0.2886 z_1 - 1.5205$$

y a partir de ella se calculan los índices de retención de las parafinas y el resto de los solutos. Los resultados se muestran en la tabla III.9 bajo el encabezamiento "Método II".

b.- Segundo caso

Se conoce la identidad de los picos A y L, ésto es, se añaden dos parafinas normales a la muestra antes de la inyección. Por otro lado, sabemos que en estas condiciones de operación la columna cromatográfica da una recta para la representación logarítmica cuya pendiente es

$$s = 0.2907 \pm 0.0041$$

tomada como media de trece determinaciones, cuando se ajusta a las distancias de retención correctas de las parafinas normales comprendidas entre el n-hexano y el n-undecano ambas inclusive.

El valor correcto de retención x_1 de la parafina normal más ligera podemos determinarlo a partir de la ecuación [3.16] :

$$x_1 = \frac{y_2 - y_1}{s(z_2 - z_1)} = \frac{21.61 - 0}{0.2907(10-6)} = 1.5951$$

Dado que la retención experimental de esta parafina es cero, el valor de x_1 será la cantidad a añadir a todas las distancias experimentales de la tabla III.9 para obtener las correspondientes distancias de retención correctas. Los índices de retención se calculan ahora con ayuda de la ecuación de Kováts utilizando los alcanos A y L como sustancias de referencia:

$$f_x = 600.0 + 400 \frac{\log \left[\frac{y_x + 1.5951}{1.5951} \right]}{\log \left[\frac{21.61 + 1.5951}{1.5951} \right]}$$

Los resultados se presentan en la tabla III.9 bajo el título "Método III".

c.- Tercer caso

Se han identificado las tres parafinas normales A, K y N de z_1 , z_2 y z_3 átomos de carbono respectivamente, o bien han sido añadidas a la muestra antes de la inyección. En este caso podemos utilizar el "método aproximado de serie". La pendiente aproximada de la recta se calcula por medio de la ecuación [3.19] ,

$$s \approx \frac{\log (y_3 / y_2)}{(z_3 - z_2)} = \frac{\log \frac{43.36}{10.32}}{11 - 9} = 0.3117$$

y el valor de retención aproximado y_1^1 de la parafina normal más ligera, a partir de la ecuación [3.20] :

$$y_1^1 = \frac{y_2 - y_1}{(z_2 - z_1)s} = \frac{10.32 - 0}{(9-6)(0.3117)} = 1.3558$$

Puesto que la retención experimental de esta parafina es cero, el valor 1.3558 será precisamente la cantidad a añadir a las retenciones experimentales para corregirlas.

Aplicando nuevamente la ecuación [3.20] se tiene la nueva retención para el n-hexano:

$$y_1^2 = \frac{(10.32 + 1.3558) - (0 + 1.3558)}{10^{[(9-6) \log((43.36 + 1.3558) / (10.32 + 1.3558))] / (11-9)} - 1} = 1.5888$$

Ahora tenemos:

$$d_1 = y_1^1 - y_1^0 = 1.3558 - 0 = 1.3558$$

$$d_2 = y_1^2 - y_1^1 = 1.5888 - 1.3558 = 0.2330$$

$$r = \frac{d_2}{d_1} = \frac{0.2330}{1.3558} = 0.1719$$

Haciendo uso de la ecuación [3.11] podemos calcular la retención aproximada correcta de la parafina normal de seis átomos de carbono,

$$y_1^n = y_1^0 + \frac{d_1}{(1-r)} = 0 + \frac{1.3558}{1 - 0.1719} = 1.6372$$

que será la cantidad a añadir a todas las distancias de retención de los picos del cromatograma para hallar sus retenciones correctas aproximadas.

Los índices de retención se calculan aplicando la fórmula de Kováts con el n-hexano y el n-undecano como puntos fijos.

$$I_x = 600.0 + 500 \frac{\log \frac{y_x + 1.6372}{0 + 1.6372}}{\log \frac{43.36 + 1.6372}{0 + 1.6372}}$$

Los resultados se representan en la tabla III.9 bajo "Método IV".

IV. DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE
FASE ESTACIONARIA EN RELLENOS

IV. DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE FASE ESTACIONARIA EN RELLENOS

4.1. INTRODUCCION

Uno de los parámetros experimentales que es necesario conocer para poder efectuar la determinación de volúmenes de retención específicos de solutos, es la cantidad de fase estacionaria contenida en la columna cromatográfica en que se efectúan las medidas de retención.

La forma habitual de calcular este peso de fase estacionaria se basa en una doble determinación. Por un lado el conocimiento de la cantidad de relleno presente en la columna, que se determina fácilmente por pesada, y por otro lado el del valor de la proporción de la fase estacionaria en dicho relleno, que generalmente se expresa como porcentaje en peso de la fase en el relleno. A partir de ambas se establece:

$$W_I = W_R \left(\frac{R}{100} \right) \quad [4.1]$$

donde W_I y W_R son respectivamente las cantidades de fase estacionaria y relleno contenidos en la columna, y R el porcentaje en peso del líquido en el relleno.

Tres son, a rasgos generales, los métodos utilizados normalmente para determinar el porcentaje de fase estacionaria en rellenos cromatográficos: el método basado exclusivamente en la pesada durante la preparación del relleno, el método de la extracción de la fase con disolvente, y el método de evaporación /combustión de la fase estacionaria.

En el primero de ellos, el porcentaje de fase estacionaria del relleno cromatográfico se deduce simplemente del conocimiento de las pesadas cuidadosas del soporte y la fase estacionaria, realizadas antes de proceder a su mezcla para preparar dicho relleno. Este procedimiento, que ha sido utilizado por

numerosos autores (66, 67, 70, 73, 125, 155-158), se menciona frecuentemente como método de Littlewood (66).

Otros autores han realizado la determinación de la medida de este porcentaje extrayendo con un disolvente la fase estacionaria del relleno en cuestión. La extracción se ha efectuado generalmente bien con un aparato de Soxhlet, o simplemente mezclando el relleno con el disolvente y eliminando el líquido de lavado sobrenadante (72, 159-164). En ambos casos, se realiza a continuación la pesada bien del soporte extraído secado, o bien del extracto una vez que se lleva a cabo la evaporación del disolvente. A partir de estas pesadas se lleva a cabo la determinación del porcentaje buscado.

Finalmente, un tercer grupo de autores realiza la determinación del porcentaje de fase estacionaria por un procedimiento basado en la evaporación y/o combustión de la fase estacionaria de una muestra de peso conocido del relleno cromatográfico. Dicho procedimiento generalmente ha sido llevado a cabo calentando lentamente la muestra hasta temperaturas más o menos elevadas de pendiendo del tipo de fase estacionaria, pero siempre superiores a la máxima permitida de utilización de la fase, la mayor parte de las veces en presencia de una corriente de aire con objeto de facilitar la combustión (69, 74, 76, 77, 165, 166, 168), y otras en presencia de nitrógeno (167) precisamente con el fin de evitarla.

En el momento presente no existe ningún estudio que a priori permitan deducir, siquiera en aproximación, en que condiciones son correctas la aplicabilidad y validez general de cada uno de estos procedimientos. El método basado en las pesadas cuidadosas del soporte y la fase estacionaria antes de la preparación del relleno de la columna, o método de Littlewood, es el que en principio podría ofrecer más dudas respecto a los resultados, dado que se ignora absolutamente el proceso seguido por la fase estacionaria durante la preparación del relleno y el llenado y posterior acondicionamiento de la columna

(76). No obstante, Purnell y Vargas de Andrade (163) ofrecen resultados que indican que el procedimiento de extracción produce valores que concuerdan con los deducidos por el método de Littlewood. Martire y Riedl (69) señalan que el método de combustión es más simple de aplicar que el de extracción y que los valores obtenidos son más reproducibles. Urone y colaboradores (160) por un lado, y Parcher y colaboradores (164) por otro, ofrecen datos de la buena reproducibilidad de los valores obtenidos aplicando el método de extracción, mientras que Petsev y colaboradores (76, 167) presentan datos que les hace poner en entredicho la validez de los resultados obtenidos por dicho método. Sin embargo, algunos de los resultados ofrecidos en la presente memoria hacen albergar serias dudas respecto a algunas de las conclusiones a que llegan estos autores.

Por otra parte, una limitación generalizada a todos los anteriores trabajos aquí referidos estriba en su parcialidad, en el sentido de que los métodos a que aluden son aplicados únicamente a ciertas fases estacionarias que presentan características marcadamente favorables a su aplicación. Por tanto, dejan sin resolver la cuestión de la aplicabilidad general de los métodos, y para el caso concreto del trabajo cuyos resultados se ofrecen en esta memoria, cabía fundadamente la duda de si realmente podrían aplicarse a las fases que ofrecen elevada estabilidad térmica a alta temperatura que han sido objeto de estudio.

Al objeto de superar esta situación, se ofrecen en este capítulo los resultados obtenidos en dos trabajos paralelos que han sido llevados a cabo con un doble fin. Por un lado, determinar bajo que condiciones experimentales presentan aplicabilidad general el método de extracción llevado a cabo con un aparato de Soxhlet, y el método de evaporación/combustión de la fase estacionaria realizado en corriente de aire en un horno a elevadas temperaturas. Y por otro lado, realizar un estudio de la mayor o menor facilidad de utilización

del método de extracción frente a la del método de evaporación, al objeto de utilizar aquel que resulte más sencillo de aplicar si ambos fueran igualmente exactos y fiables.

4.2. METODO DE EXTRACCION

4.2.1. Ensayos preliminares

La puesta a punto del presente método, tal como se aplicó a las distintas muestras tratadas, exigió la realización de una serie de ensayos preliminares, y a partir de ellos, la elección de las condiciones experimentales y el establecimiento de una serie de precauciones. A continuación se describen los ensayos más significativos que fueron realizados.

a.- Uso de cartucho de papel de filtro

Se ha sometido un cartucho normalizado de papel de filtro a un proceso en blanco de extracción en un aparato de Soxhlet, y posteriormente se ha secado a 250 °C. Una vez alcanzada la temperatura ambiente en el interior de un desecador, se observó que el peso del mismo aumenta progresiva y continuamente durante la realización de la pesada, haciendo imposible la determinación para el mismo de un peso razonablemente exacto, y por tanto la de cualquier sólido que pudiera contener. Este hecho ha llevado a desechar el empleo del cartucho como contenedor del relleno cromatográfico.

b.- Sistema de extracción con pesafiltros de vidrio

El procedimiento utilizado, descrito con detalle en el capítulo II, apartado 2.3.2. de la presente memoria, representa el resultado de varias pruebas destinadas a eliminar algunos de los inconvenientes encontrados en la aplicación del método, y cuyo resumen se presenta a continuación:

c.- Formación de turbulencias con arrastre de relleno.

Pueden formarse si el flujo del líquido extractor es excesivamente alto, o bien cuando se produce la descarga del Soxhlet si el nivel del disolvente al iniciarse la descarga se encuentra notablemente por encima del borde inferior del cono del embudo.

d.- Formación de burbujas de aire en el seno del relleno a extraer.

Generalmente quedan ocluidas entre los granos del relleno y también en los poros de estos granos. Se ponen de manifiesto cuando las primeras fracciones del disolvente cubren por completo el relleno. Deben ser eliminadas para evitar que se desprendan más tarde provocando el arrastre de granos de sólido en la turbulencia originada. La eliminación se llevó a cabo agitando suavemente el sólido con una varilla de vidrio, tal como se indica en la sección 2.3.2.2.

e.- Tamaño de la muestra.

Se ha buscado determinar la cantidad adecuada de muestra de relleno con el fin de optimizar los errores de los resultados derivados del tamaño de la muestra, la velocidad de extracción y la facilidad del desprendimiento de burbujas de aire. Se ha encontrado que un espesor de capa de sólido en el fondo del pesafiltros de unos 3 milímetros representa un buen equilibrio para estos tres parámetros. Este espesor de relleno equivale a una cantidad de muestra de 0.3 a 0.5 gramos.

f.- Presencia de "finos" del sólido en la muestra.

Puede constituir una dificultad insalvable para la aplicación del método. Ello se debe a que son arrastrados durante la extracción, produciendo valores de porcentaje de fase estacionaria demasiado elevados. Es muy importante observar el pesafiltros durante su llenado con el disolvente antes de pro-

ducirse el primer rebose, ya que la detección a simple vista de una ligera turbidez en el líquido sobrenadante indica la presencia de una cantidad de sólidos en suspensión suficientemente abundante como para invalidar los resultados.

g.- Secado de las muestras.

El secado de las muestras ya sometidas al proceso de extracción, tiene por objeto eliminar el disolvente embebido en el sólido a fin de realizar la pesada del sólido extraído. Deberá comenzarse a unos 15 ó 20 grados centígrados por debajo del punto de ebullición del disolvente que se haya utilizado, a fin de evitar sobrecalentamientos locales que puedan producir ebulliciones súbitas del disolvente, con la posible proyección al exterior y pérdida de polvo de relleno. La forma de llevar a cabo el secado se describe en el apartado 2.3.2.3. de esta memoria.

4.2.2. Resultados

Se ofrecen a continuación tablas de resultados de extracción y tratamientos de secado, aplicados a varias muestras de soporte sólido y de rellenos preparados con distintas fases estacionarias.

4.2.2.1. Extracciones de soporte Chromosorb W AW

La tabla IV.1 resume los resultados obtenidos con diferentes muestras del soporte, en las que ha sido utilizado tal como se ofrece comercialmente, y tal como queda después del doble tratamiento de lavado con ácido y eliminación de finos a que ha sido sometido y que se describe con detalle en el apartado 2.2.2.

Esta tabla incluye un estudio sobre muestras con distintos pesos de soporte con objeto de valorar el posible efecto de la cantidad de muestra sobre

TABLA IV.1

Método de extracción aplicado al soporte sólido

Exp. Nº	Peso inicial (g)	% p.s.	Ne	tt	% RR	Notas
1	0.80630	0.06	-	-	-	
2	1.31770	0.04	-	-	-	
3	1.17395	0.04	-	-	-	
4	1.12710	s.t.	1	2.5	0.70	a,b
5	1.56062	s.t.	4	9	0.35	a
6	1.32830	0.02	3	8	0.11	c
7	0.29883	0.08	1	2	-0.03	c,d
8	0.31140	0.10	1	2	0.08	c
9	0.38478	-0.03	1	2	-0.01	c,d
10	0.38706	-0.01	1	2	-0.09	c,d

Notas:

Exp. Nº: número de experimento

% p.s.: % de pérdida de peso en el secado

Ne: número de extracciones, con secado y pesada

tt: tiempo total aproximado de extracción, en horas

% p.p.: % de pérdida de peso referido al polvo después del secado

s.t: sin tratamiento

a: sólido comercial sin tratamiento posterior. Se detectaron "finos"

b: burbujas de aire al comienzo de la extracción

c: sólido comercial tratado y lavado exhaustivamente en el laboratorio

d: el signo negativo representa ganancia de peso.

TABLA IV.2

Método de extracción aplicado a rellenos: Resultados globales

Exp. Nº	Fase estacionaria	Peso inicial	% p.s.	Ne	tt	% fase	Valor teórico	Notas
1	PEG-1540 (68)	1.24580	0.25	2	3	15.98	16.67	
2	PEG-1540 (68)	1.11950	0.59	2	4	16.08	16.67	
3	PEG-1540	0.94695	s.t.	3	9	3.30		
4	PEG-1540	0.99670	s.t.	3	8	3.40		
5	PEG-1540	0.96210	6.56	1	2	10.34	16.24	a,b
6	ESCUALANO(69)	0.55855	3.69	5	10	12.47	15.70	c,d
7	ESCUALANO(69)	0.26569	0.48	1	4	14.98	15.39	c
8	ESCUALANO	0.84885	0.00	2	4	14.98	14.77	a
9	XE-60 (70)	0.61520	s.t.	4	8	10.34		
10	XE-60 (70)	0.37547	0.13	3	6	10.29		
11	OV-17 (76)	0.36645	0.17	1	2	9.79	9.84	
12	OV-17 (76)	0.51270	0.07	1	2	9.62	9.84	
13	OV-17 (76)	0.29285	0.24	2	4	9.99	9.84	e
14	OV-17 (76)	0.30132	0.11	2	4	9.95	9.84	
15	OV-17 (76)	0.33354	0.23	2	4	9.64	9.84	e
16	OV-17 (76)	0.45925	0.10	1	2	10.10	9.84	f
17	OV-17 (76)	0.45437	0.09	1	2	9.92	9.84	f
18	OV-17 (76)	0.44144	s.t.	4	8	10.33	9.84	
19	OV-7	0.36229	s.t.	1	2	15.59	16.70	
20	OV-7	0.27465	s.t.	1	2	15.62	16.70	
21	OV-7	0.24752	s.t.	1	2	15.71	16.70	
22	OV-11	0.30167	0.01	1	2.5	16.01	17.52	
23	OV-11	0.24998	-0.02	1	2.5	16.09	17.52	
24	OV-11	0.30118	0.02	1	2.5	16.17	17.52	
25	OV-11	0.29550	s.t.	1	4	16.29	17.52	
26	OV-11	0.32527	s.t.	1	4	16.29	17.52	
27	OV-11	0.28337	s.t.	1	4	16.22	17.52	
28	OV-11	0.31234	s.t.	1	4	16.39	17.52	
29	OV-11	1.00600	0.15	4	8	16.31	16.37	a
30	OV-25	0.33445	s.t.	1	2	14.66	15.66	
31	OV-25	0.27060	s.t.	2	4	14.62	15.66	
32	OV-25	0.26500	s.t.	2	4	15.34	15.66	g
33	SE-30 (70)	0.41337	s.t.	2	4	1.12	9.96	
34	SE-30 (70)	0.39227	0.15	2	4	0.68	9.96	

TABLA IV. 2 (Continuación)

Exp. N°	Fase estacionaria	Peso inicial	% p.s.	Ne	tt	% fase	Valor teórico	Notas
35	OV-101	0.40090	0.01	1	2	0.91	16.65	h
36	OV-101	0.30418	0.02	1	2	0.92	16.65	h
37	OV-101	0.42497	s.t.	1	2	0.73	16.65	i
38	OV-101	0.40957	s.t.	1	2	0.73	16.65	i
39	OV-101	0.36662	s.t.	1	2	0.72	16.65	i
40	OV-101	0.02678	s.t.	1	3	97.61	100	i, j
41	OV-101	0.36768	s.t.	1	3	8.82	8.70	a, i, k

Notas:

Disolvente: Acetona, excepto en los experimentos en que se indica otro disolvente.

Exp. N°: número del experimento

% p.s.: % de pérdida de peso en el secado.

Ne: número de extracciones con secado y pesada.

tt: tiempo total aproximado de extracción, en horas.

Valor teórico deducido por el procedimiento de Littlewood (ref. 66)

s.t.: sin tratamiento de secado.

a: muestra preparada "in situ".

b: valor calculado global sobre el peso inicial: 16.23%

c: valor teórico desconocido. La cifra indica pérdida total sobre peso inicial.

d: secado durante toda la noche.

e: agitado siete veces durante el proceso.

f: agitado doce veces durante la extracción.

g: mayor flujo que las otras dos muestras de la misma fase.

h: disolvente cloroformo.

i: disolvente tolueno.

j: fase estacionaria sola, sin soporte sólido.

k: soporte silanizado: Chromosorb G DMCS 80/100.

TABLA IV.3

Influencia del número de extracciones

Experimento	2	6	9	10	18	29
Fase	PEG-1540(68)	ESQUAL(69)	XE-60 (70)	XE-60 (70)	OV-17 (76)	OV-11(*)
Peso inicial	1.11950	0.55855	0.61520	0.37547	0.44144	1.00600
	Pérdida de peso en %					
Secado	0.59	3.69	s.t.	0.13	s.t.	0.15
1ª extracción	15.89	11.87	9.31	9.71	10.17	13.30
2ª extracción	16.08	12.22	10.21	10.21	10.26	14.99
3ª extracción		12.31	10.39	10.29	10.37	16.31
4ª extracción		12.42	10.34		10.33	16.31
5ª extracción		12.47				

Notas:

(*): Muestra "in situ"

s.t.: sin tratamiento

los resultados. Los números que aparecen bajo el encabezamiento "número de experimento" no indican un orden cronológico de ejecución, simplemente constituyen un indicador que permitirá realizar las correspondientes referencias en la discusión.

4.2.2.2. Extracciones de rellenos cromatográficos

En la tabla IV.2 se ofrecen los resultados globales de las extracciones realizadas a rellenos cromatográficos de antigüedad variable, correspondientes a fases estacionarias de diferente naturaleza química, estabilidad térmica y polaridad cromatográfica. El orden en que se muestran tiene por objeto presentar agrupadas las muestras de rellenos correspondientes a la misma fase estacionaria, y no representa necesariamente una cronología en la realización de las extracciones. El número encerrado entre paréntesis a la derecha de algunas fases indica el año en que se preparó ese relleno. Cuando falta este dato debe interpretarse que el relleno se ha preparado al realizar el trabajo presentado en esta memoria.

Los rellenos que han sido sometidos a extracción no habían sido utilizados previamente en columnas cromatográficas; corresponden a una parte del relleno sobrante en la preparación de las mismas.

La tabla IV.3 muestra la influencia de una serie de extracciones sucesivas sobre una misma muestra de relleno; igualmente para casos de fases de distinta naturaleza química, estabilidad térmica y polaridad cromatográfica.

4.3. METODO DE LA MUFLA

Los métodos de evaporación y/o combustión de la fase estacionaria a que se ha eludido anteriormente, realizan la aplicación experimental sobre una muestra de relleno cuyo peso se conoce.

El método de evaporación/combustión tal como ha sido aplicado en el presente trabajo muestra una diferencia esencial respecto a los métodos anteriores, consistente en que el tratamiento térmico se realiza paralela y simultáneamente sobre dos muestras. Una de ellas es la del relleno cuyo porcentaje queremos determinar y que denominaremos muestra problema, y la otra es una muestra preparada "in situ" al efecto, de composición perfectamente conocida, y que denominaremos muestra "in situ" o de referencia. Puesto que ambas muestras deben experimentar las mismas transformaciones cuando se les somete a idéntico tratamiento térmico, el porcentaje de fase estacionaria de la muestra problema puede deducirse de los cambios experimentados por la muestra de referencia (apartado 2.3.1.4.). De esta manera, se hace innecesario efectuar correcciones por la posible evaporación de componentes del soporte que a la temperatura del tratamiento sean volátiles, debido a que se dará en la misma extensión en ambas muestras y por tanto quedarán igualmente compensados.

Con objeto de que el paralelismo del tratamiento global de ambas cápsulas se lleve al máximo, se ha procurado que tanto las muestras como los tratamientos térmicos sean lo más parecidos posibles. Para ello se ha utilizado en ambas muestras sendas cápsulas iguales. Las cantidades, composición y preparación de ambos rellenos, in situ y problema, se ha procurado sean lo más similares posibles, así como la distribución del relleno en ambas cápsulas. Asimismo, las cápsulas se han colocado en el interior de la mufla de manera que el tratamiento térmico sea en ambas lo más parecido posible (apartado 2.3.1.3.).

4.3.1. Ensayos preliminares

La aplicación definitiva del método de la mufla tal como se ha propuesto anteriormente, se encuentra descrita con detalle en el apartado 2.3.1. La puesta a punto exigió de una serie de pruebas preliminares con objeto de determi

nar las condiciones adecuadas y una serie de precauciones para llevar a cabo su ejecución.

a.- Forma y tamaño de las cápsulas

La elección de cápsulas de porcelana de forma semiesférica se llevó a cabo previa realización de pruebas de evaporación de fases estacionarias en crisoles y cápsulas de porcelana de distintas formas y dimensiones, encontrándose que para el tipo y la cantidad de la muestra a tratar las cápsulas semiesféricas con un diámetro de boca de 4 á 6 centímetros eran las más adecuadas, dado que representan un buen compromiso entre el peso de la muestra, el peso de la cápsula y la superficie libre de evaporación del relleno.

b.- Tarado de las cápsulas

Las cápsulas han sido siempre taradas antes de ser sometidas con la muestra a un tratamiento térmico. Para ello se las ha mantenido, al menos durante 60 minutos, a una temperatura igual o mayor a la máxima que posteriormente se alcanzará en el tratamiento térmico con la muestra. Una vez pesadas se conservan permanentemente en un desecador hasta el momento de su utilización. De esta manera no es preciso tener en cuenta las posibles fluctuaciones de peso que la cápsula pueda experimentar de un tratamiento a otro.

c.- Tamaño de la muestra

Una vez efectuada la elección de las cápsulas, se han realizado pruebas con diferentes cantidades de soporte libre y rellenos de fase con muestras entre 0.2 y 1.2 gramos, encontrándose que un tamaño de muestra de 0.3 a 0.5 gramos representa un buen equilibrio entre los errores derivados del tamaño de la muestra y el tiempo necesario para alcanzar el máximo de eficacia de evaporación de la fase a la temperatura máxima del tratamiento térmico a que se

somete, a la vez que representa una cantidad pequeña de material.

d.- Muestra "in situ" o de referencia

Su preparación detallada ha sido descrita en el apartado 2.3.1.2.. Cabe señalar que debe ser de las dos muestras, in situ y problema, la primera que se prepare, ya que por un lado es la que precisa más tiempo para estar convenientemente acondicionada, y por otro lado determina la cantidad que debe pesarse de relleno problema. Una precaución que debe ser tomada en cuenta es humedecer con el disolvente la muestra de referencia recién pesada antes de introducirla en el cristizador en que se coloca la cápsula para añadir las sucesivas porciones de disolvente. Esta precaución se toma para evitar la proyección de parte del soporte fuera de la cápsula cuando ésta se introduce en el cristizador, posiblemente a causa de la electrificación de éste o de ambos.

4.3.2. Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos al someter diferentes muestras de soporte sólido y rellenos preparados con distintas fases estacionarias.

4.3.2.1. Tratamientos térmicos sobre soporte Chromosorb WAW

La tabla IV.4 presenta los resultados obtenidos al someter distintas muestras de soporte, que se ha utilizado en la preparación de los rellenos de las columnas, a sucesivos tratamientos térmicos a distintas temperaturas. El número de experimento no indica cronología de ejecución, se utiliza como simple referencia. El soporte empleado en las muestras había sido lavado convenientemente y secado a 300 °C durante al menos 10 horas antes de ser utilizado (apartado 2.2.2.).

TABLA IV.4

Efectos de tratamientos térmicos sucesivos en la mufla sobre Chromosorb W - AW

Nº de experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
Peso de la muestra (g)	0.40165	0.47765	0.28210	0.22920	0.22907	0.22015	0.24998	0.23680
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	450	450	710	660	435	435	625	710
Pérdida de peso (%)	0.24	0.09	0.12	0.07	0.55	0.05	0.01	0.51
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	1010	1010	750		755	755	775	750
Pérdida de peso (%)	0.26	0.09	0.00		0.68	0.10	0.11	0.36
Temp. máx. 3 ^{er} trat. (°C)	1030	1030						980
Pérdida de peso (%)	0.36	0.19						0.38
Temp. máx. 4 ^a trat. (°C)								980
Pérdida de peso (%)								0.36

TABLA IV.5

Fase estacionaria: sílica OV-17 (contenido en fenilo : 50%)

Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas

Nº de experimento	42	43	43 (b)	44	45	46	47	48	49
Peso de relleno (g)	0.75220	0.52398		0.31077	0.29505	0.33698	0.36240	0.30002	0.36027
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	450	450	980	680	680	680	660	660	660
Eficacia de evaporación (%)	92.62	92.85	95.14	89.69	91.72	89.27	98.10	98.89	97.88
Porcentaje de fase	15.42	15.52	15.34	16.29	15.79	16.35	14.71	14.79	14.83
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	1010	710	980	805	805	805	825	825	825
Eficacia de evaporación (%)	93.89	95.39	95.20	90.15	91.91	89.66	98.01	98.80	97.78
Porcentaje de fase	15.54	15.49	15.34	16.22	15.81	16.31	14.79	14.82	14.88
Temp. máx. 3 ^{er} trat. (°C)	1030	750							
Eficacia de evaporación (%)	94.35	95.08							
Porcentaje de fase	15.53	15.37							

Nota: (b): tratamiento 4^o y 5^o del experimento 43.

4.3.2.2. Tratamientos térmicos sobre rellenos cromatográficos

Se presenta el resultado obtenido en el tratamiento térmico llevado a cabo sobre un relleno, no cargado nunca en una columna, que tenía 11 años de antigüedad. El relleno, fabricado con la fase PEG-1540 (68), fue sometido a un lento calentamiento progresivo en una sola etapa hasta una temperatura de 405 °C, a la cual se mantuvo durante 2 horas. El tratamiento se realizó juntamente con dos muestras de soporte Chromosorb W AW que no han sido presentadas en la tabla IV.4 y que dieron unas pérdidas de peso del 0.15 y 0.14%.

Los resultados para el relleno de fase PEG-1540 (68) han sido:

Peso de la muestra	1.01985 g
Temperatura máxima del tratamiento	405 °C
% pérdida de peso de la muestra	16.39%
% fase en el relleno, corregida la pérdida del soporte	16.26%

Las tablas IV.5 a IV.13 presentan los resultados correspondientes a rellenos sometidos a sucesivos tratamientos térmicos y que han sido preparados con fases estacionarias de tipo sílica.

Concretamente, las tablas IV.5 a IV.10 corresponden a fases metilfenil siliconas con distinto grado de sustitución de fenilo y por tanto diferente polaridad cromatográfica, desde un mínimo de 0% de sustitución para la fase OV-101 a un máximo de 75% para la OV-25, y las tablas IV.11 a IV.13 se refieren a las fases cianosiliconas, igualmente con diferentes grados de contribución del grupo ciano y por tanto polaridad cromatográfica, desde un mínimo de 36% de contribución en la fase SP-2300 al 100% en la ciano sílica OV-275.

El número de experimento que aparece para cada una de las mues-

tras es correlativo a los de la tabla IV.2; no indica cronología y simplemente se utiliza como referencia. En cada una de estas tablas, que corresponde a una fase estacionaria, se presenta para cada muestra la temperatura máxima alcanzada en el tratamiento, la eficacia de evaporación lograda a esa temperatura y el porcentaje de fase obtenido para el relleno.

Las muestras utilizadas en el tratamiento térmico no han sido empleadas previamente en el llenado de columnas cromatográficas; corresponden a partes sobrantes de rellenos fabricados para preparar columnas.

Por último, la tabla IV.14 ofrece los valores medios de las determinaciones de porcentajes de fase en los diferentes rellenos de siliconas ensayados, así como el número de valores considerados y las correspondientes desviaciones típicas para $(n-1)$, si bien en algún caso los valores obtenidos no son totalmente significativos debido al bajo número de puntos.

4.4. DISCUSION

El objeto del trabajo ofrecido en este capítulo representa un esfuerzo para decidir sobre el grado de aplicabilidad de los dos métodos estudiados en él, a fin de aceptar su posible utilización en las determinaciones del porcentaje de fase, necesario para la determinación de los volúmenes de retención específicos que se emplearán para obtener resultados que se presentan en el capítulo VI de esta memoria.

De los procedimientos de determinación del porcentaje de fase en rellenos mencionados en la introducción de este capítulo, es evidente que el método conocido como "método de Littlewood" (66) es el que resulta más sencillo de aplicar. Sin embargo, presenta serias objeciones. Ello se debe al hecho de que en la preparación del relleno suceden una serie de fenómenos totalmente imponderables. Así, en el proceso de evaporación del disolvente, puede afirmarse con

TABLA IV.6

Fase estacionaria: silicona OV-101 (100% dimetil silicona)

Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas

Nº de experimento	50	51	52	53	54	55	56
Peso del relleno (g)	0.51155	0.76800	0.37829	0.31845	0.30030	0.30060	0.30000
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	710	710	1050	1050	800	800	800
Eficacia de evaporación (%)	50.86	46.30	43.83	45.07	46.67	44.96	42.96
Porcentaje de fase	13.78	13.96	14.52	14.16	13.42	14.26	14.21
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	750	750			1100		
Eficacia de evaporación (%)	50.86	46.73			47.33		
Porcentaje de fase	13.72	13.89			14.21		
Temp. máx. 3 ^{er} trat. (°C)	980	980					
Eficacia de evaporación (%)	51.04	47.02					
Porcentaje de fase	13.75	13.93					
Temp. máx. 4 ^a trat. (°C)	980	980					
Eficacia de evaporación (%)	51.66	47.30					
Porcentaje de fase	13.77	13.97					

TABLA IV.7

Fase estacionaria: silicona OV-7 (contenido en fenilo: 20%)

Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas

Nº de experimento	<u>57</u>	<u>58</u>	<u>59</u>	<u>60</u>	<u>61</u>	<u>62</u>
Peso de relleno (g)	0.41265	0.46910	0.31430	0.28370	0.29930	0.29825
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	590	590	625	625	625	960
Eficacia de evaporación(%)	79.20	79.23	79.55	79.21	78.63	80.52
Porcentaje de fase	16.14	16.22	16.09	15.95	15.85	16.82
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	910	910	775	775	775	
Eficacia de evaporación (%)	82.08	83.74	81.17	80.84	80.94	
Porcentaje de fase	15.74	15.57	16.29	15.98	15.82	
Temp. máx. 3 ^{er} trat.(°C)					960	
Eficacia de evaporación (%)					80.83	
Porcentaje de fase					15.83	

TABLA IV.8

Fase estacionaria: silicona OV-11 (contenido en fenilo: 35%)

Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas.

Nº de experimento	63	64	65	66	67
Peso del relleno (g)	0.49720	0.42990	0.42878	0.27258	0.27945
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	435	660	660	1100	1100
Eficacia de evaporación (%)	42.69	83.80	85.26	82.69	80.15
Porcentaje de fase	13.27	16.81	16.68	16.58	17.21
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	755	1080	1080		
Eficacia de evaporación (%)	87.68	84.00	86.03		
Porcentaje de fase	16.55	16.85	16.64		
Temp. máx. 3 ^{er} trat. (°C)	1080				
Eficacia de evaporación (%)	88.09				
Porcentaje de fase	16.61				

TABLA IV.9

Fase estacionaria: silicona OV-22 (contenido en fenilo: 65%)

Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas.

Nº de experimento	68	69	70	71	72
Peso de relleno (g)	0.36202	0.35695	0.30120	0.33400	0.30205
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	625	625	650	650	650
Eficacia de evaporación (%)	95.13	93.95	98.23	98.09	98.36
Porcentaje de fase	14.61	14.68	14.16	14.15	14.10
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	790	790	770	770	770
Eficacia de evaporación (%)	94.64	94.14	98.54	98.18	98.57
Porcentaje de fase	14.56	14.62	14.17	14.18	14.11

TABLA IV.10

Fase estacionaria: sílicona OV-25 (contenido en fenilo: 75%)

Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas.

Nº de experimento	73	74	75	76	77
Peso de relleno (g)	0.44159	0.62980	0.24997	0.44170	0.51860
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	435	435	780	780	780
Eficacia de evaporación (%)	78.98	83.94	96.33	96.74	96.13
Porcentaje de fase	15.56	15.38	15.73	15.62	15.72
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	755	755			
Eficacia de evaporación (%)	95.97	96.08			
Porcentaje de fase	15.59	15.64			
Temp. máx. 3 ^{er} trat. (°C)	1040	1040			
Eficacia de evaporación (%)	94.49	95.30			
Porcentaje de fase	15.79	15.74			

TABLA IV.11

Fase estacionaria: sílicona SP-2300 (contenido en cianopropilo: 36%)

Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas.

Nº de experimento	78	79	80
Peso del relleno (g)	0.49880	0.49455	0.65160
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	645	645	625
Eficacia de evaporación (%)	80.41	79.75	77.54
Porcentaje de fase	16.13	16.15	15.96
Temp. máx. 2 ^o trat. (°C)	1015	1015	820
Eficacia de evaporación (%)	80.06	79.93	78.63
Porcentaje de fase	16.16	16.15	16.02

TABLA IV.12

Fase estacionaria: silicona SP-2330 (contenido en cianopropilo: 68%)
Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas.

Nº de experimento	81	82
Peso de relleno (g)	0.30145	0.30745
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	680	680
Eficacia de evaporación (%)	68.96	69.30
Porcentaje de fase	15.90	15.90
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	825	825
Eficacia de evaporación (%)	70.44	70.74
Porcentaje de fase	15.92	15.96

TABLA IV.13

Fase estacionaria: silicona OV-275 (100% cianosilicona)
Porcentajes de fase obtenidos por tratamientos térmicos sucesivos a diferentes temperaturas.

Nº de experimento	83	84	85
Peso de relleno (g)	0.35948	0.55369	0.34975
Temp. máx. 1 ^{er} trat. (°C)	645	620	620
Eficacia de evaporación (%)	65.23	62.85	62.94
Porcentaje de fase	16.74	16.62	16.47
Temp. máx. 2 ^a trat. (°C)	1015	820	820
Eficacia de evaporación (%)	65.49	65.59	65.42
Porcentaje de fase	16.77	16.64	16.67

TABLA IV.14

Valores medios de porcentajes de fase y desviaciones típicas obtenidos para los rellenos tratados por el método de la mufla

<u>Fase estacionaria</u>	<u>Porcentaje de fase medio</u>	<u>Desv. típica (n-1)</u>	<u>n</u>
OV-17	15.46	0.61	8
OV-101	14.22	0.18	6
OV-7	16.05	0.15	5
OV-11	16.66	0.12	4
OV-22	14.33	0.24	5
OV-25	15.66	0.06	5
SP-2300	16.11	0.08	3
SP-2330	15.94	0.03	2
OV-275	16.69	0.07	3
PEG-1540 (68)	16.26	—	1

Notas:

n: número total de valores considerados.

absoluta certeza que parte de la fase estacionaria queda adherida a las paredes del matraz en que se realiza, si bien se desconoce en que extensión sucede. Igualmente, es posible la evaporación de fracciones ligeras de la fase estacionaria, especialmente en la etapa de secado del relleno; incluso puede producirse la pérdida accidental de fase y/o soporte en el trasvase de las sustancias de unos recipientes a otros, etcétera. Estos posibles acontecimientos hacen que los resultados obtenidos por este método deban ser tomados con reserva en tanto no se confirmen con algún otro procedimiento. No obstante, este método determina el valor teórico de proporción de la fase en el relleno que puede alcanzarse con las cantidades de fase y soporte utilizadas.

Respecto al método de extracción, solamente uno de los trabajos consultados ofrece dudas sobre la validez de este método, derivadas precisamente de los efectos del tratamiento sobre el soporte sólido (76). Según sus autores, el disolvente extrae componentes solubles del sólido que pueden aumentar el valor del porcentaje de fase estacionarias hasta en un 3% del peso del relleno, y ofrecen resultados aplicados al soporte Sterchamol.

La tabla IV.1 muestra que el tratamiento de secado del soporte a 120-140 °C no afecta en la práctica al Chromosorb W-AW utilizado por nosotros, dando un valor medio de pérdida de peso del 0.04%.

Sometidos a tratamientos de extracción de varias horas, los soportes que presentaron mayores pérdidas (0.7 y 0.35%) son aquellos soportes comerciales en los que durante la extracción pudo observarse la presencia de "finos" en el líquido sobrenadante, lo que puede ser debido simplemente al manejo del soporte desde su preparación hasta la llegada al laboratorio a través de la cadena de comercialización. Naturalmente ignoramos si una causa similar habrá podido dar lugar a las pérdidas observadas por Petsev y colaboradores (76), ya que el procedimiento de extracción con aguja hipodérmica y vacío

parece impedir la observación de la presencia de finos. Por otro lado, nuestros experimentos 6 a 10 (tabla IV.1) dan un valor medio de pérdida de peso del 0.01%, si bien el procedimiento de lavado al que había sido sometido (apartado 2.2.2.) elimina no solamente los finos, sino probablemente cualquier sustancia soluble presente en el mismo.

De todas formas, de acuerdo con nuestros resultados, no debe esperarse inconvenientes por parte del soporte sólido si se ha lavado suficientemente antes de la preparación de la columna.

Entre los trabajos consultados no existe referencia alguna a esta posible presencia de finos, que como es fácil comprender, introducen errores cuya cuantía es imposible de calibrar a priori.

En el caso de soportes comerciales comprados ya lavados, es normal preparar las columnas simplemente después de secarlos. En este caso los "finos" quedan sujetos por la propia fase estacionaria sin producir gran deterioro en la acción cromatográfica de la columna. Pero si se pretende determinar el porcentaje de fase por el método de extracción, los "finos" se desprenderán durante el proceso, falseando los resultados. Es lógico suponer que este razonamiento es aplicable también a rellenos comerciales preparados por encargo.

En relación con las muestras de rellenos de columna, tenemos algunos ejemplos de muestras preparadas "in situ", cuya composición porcentual global es conocida, cuyos resultados presentan errores máximos del 1.4% del porcentaje de fase estacionaria (experimento 8) y un valor medio de desviaciones absolutas, $\frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$, del 0.8% (experimentos 5, 8, 29 y 41).

La extracción de rellenos de columna preparados en cantidad, presenta el inconveniente de que no se dispone del valor exacto del porcentaje de fase estacionaria en el relleno, al ignorarse el proceso exacto seguido por la misma

durante la preparación y acondicionado previo. Esto es particularmente importante al considerar que el acondicionado previo se realiza para eliminar no sólo trazas de disolvente e impurezas pesadas de éste, sino también los volátiles que acompañan a la fase estacionaria. Por tanto no podemos dar ninguna importancia a las diferencias apreciadas en la tabla IV.2, entre el valor teórico de porcentaje de fase y el encontrado por extracción.

Atendiendo a la concordancia entre valores correspondientes a muestras del mismo relleno, la tabla IV.2 ofrece algunos ejemplos de dos determinaciones con diferencias del orden del 0.5 ó 0.6%, si consideramos extracciones en condiciones similares, o errores máximos respecto a la media de tres extracciones de 0.45% (OV-7), si rechazamos la dispersión ofrecida para la columna OV-25 debido a las condiciones de la tercera experiencia.

Las extracciones de fase OV-11 llevadas a cuatro horas (experimentos 25 á 28), dan un valor medio de $16.30 \pm 0.07\%$ con un error máximo de 0.09%, mientras que las correspondientes a OV-17 (76) despreciando el punto sin tratamiento previo (experimentos 11 a 17) dan el valor $9.86 \pm 0.18\%$, con un error máximo de 0.24% lo que representa un error máximo del 2.4% en la cantidad de fase estacionaria obtenida.

Una conclusión clara se deduce de la tabla IV.2: las fases SE-30 y OV-101 no se extraen cuando se depositan sobre Chromosorb W-AW. Los experimentos 40 y 41 muestran que no existe problema de solubilidad de la fase sola o depositada sobre Chromosorb G silanizado.

Este hecho invalida el método de extracción para su aplicación en el caso de la serie de las siliconas, aún cuando puede ser útil si no se incluyen dimetil siliconas.

En relación con el número de extracciones necesarias, la tabla IV.3 indica que no hay norma fija, dependiendo naturalmente de la fase a extraer y del disolvente empleado. La combinación PEG-1540 (68)/acetona indica que dos extracciones son suficientes. Para las siliconas son necesarias tres extracciones, pero si el escualano (un hidrocarburo) se extrae con acetona se necesitan por lo menos cuatro extracciones.

Del examen de la tabla, no puede deducirse dependencia de los resultados de la cantidad de relleno utilizado, salvo quizá en la precisión de las pesadas cuando la cantidad es pequeña.

La aplicabilidad del método de extracción depende fundamentalmente de la medida en que puedan superarse las dificultades mencionadas: la falta de cuantitatividad en la extracción, y la presencia de finos del soporte.

En relación a la primera, dentro de las condiciones que podrían denominarse normales, depende exclusivamente del sistema fase estacionaria/soporte sólido/disolvente extractor. Para una fase determinada, la elección del disolvente para llevar a cabo la extracción no presenta en principio dificultad, toda vez que para poder realizar la impregnación del soporte la fase estacionaria ha tenido que ser disuelta con anterioridad, de forma que la elección del disolvente puede limitarse simplemente a utilizar el mismo que se empleó en la preparación del relleno.

Sin embargo, la presencia del soporte en el relleno puede alterar notablemente la situación, ya que dependiendo del tipo de sólido utilizado predominarán uno u otro tipo de las fuerzas responsables de la fijación de la fase estacionaria sobre el soporte. Estas fuerzas en principio se oponen a la disolución de la fase en el disolvente, y pueden llegar a ser tan intensas que para cierto tipo de fases en rellenos fundamentalmente no desactivados, anulan prácticamente el poder de disolución del disolvente, y las extracciones que se alcan-

zan son asombrosamente pequeñas. Frente a este tipo de limitación la experiencia pone de manifiesto que ni el cambio de disolvente ni la cantidad de líquido utilizado mejoran apreciablemente el rendimiento de la extracción. Ello constituye pues, a efectos prácticos, un obstáculo limitante de la aplicabilidad del método, de forma que en ciertos sistemas resulta totalmente inaplicable.

En relación a la existencia de finos, su presencia si es excesiva, lo cual se pone de manifiesto por la formación de turbidez en el disolvente que sobrenada al relleno, falsea los resultados e incluso puede llegar a invalidarlos. Sin embargo, la existencia de finos puede ser cierta. Los finos pueden estar presentes en el soporte tal como es suministrado por el propio fabricante, o bien generarse en el proceso de fabricación de relleno, especialmente en la etapa de evaporación del disolvente. Los primeros pueden eliminarse lavando adecuadamente el sólido, tal como se ha descrito en el apartado 2.2.2. de la presente memoria, y lo segundo puede evitarse en gran parte realizando una manipulación muy cuidadosa del relleno en todas las etapas de su proceso de fabricación. Es preciso tener en cuenta, sin embargo, que el procedimiento de lavado no es aplicable a soportes silanizados.

Los métodos de evaporación tal como han sido aplicados ofrecen una notable ventaja sobre el método de extracción anteriormente descrito. Ello se debe a que la presencia de finos en el relleno no afecta para nada a los resultados obtenidos, dado que no son arrastrados ni eliminados en los procesos de evaporación y/o combustión. Sin embargo, presentan en principio dos limitaciones. La primera, al igual que en los métodos de extracción, consiste en la dudosa cuantitatividad en que vaya a extenderse la evaporación sobre la fase estacionaria. Y la segunda, deriva del hecho de que a las temperaturas que se someten los rellenos, y máxime en presencia de aire, muy probablemente tengan lugar alteraciones químicas en la naturaleza de las sustancias, especialmente

de la fase estacionaria ya que es térmica y químicamente el componente limitante, con el consiguiente cambio de peso que ello implica. Estos dos factores por tanto, influyen negativamente en la determinación correcta del porcentaje de fase, incluso llegarán a invalidar los resultados caso de darse en una extensión suficientemente elevada.

El método de la mufla, tal como ha sido utilizado, mediante el uso de la muestra de referencia supera en principio ambas dificultades; ya que por un lado se elimina la necesidad de la cuantitatividad de la evaporación de la fase, dado que se supone que en ambas muestras se produce la misma evaporación porcentual, y por otro lado, el posible efecto de degradación de los materiales debido al tratamiento térmico queda compensado, dado que se supone que alcanza la misma extensión en ambas muestras.

En relación con este procedimiento, hemos de hacer resaltar el hecho de que los resultados ofrecidos en la literatura científica consultada se refieren a fases relativamente volátiles, con buenas concordancias de resultados.

La tabla IV.4 indica que el propio soporte sólido puede perder peso en los calentamientos elevados, y esa pérdida debe tenerse en cuenta en la estimación final, o compensarse por medio de la muestra de referencia.

Las tablas IV.5 a IV.13 ponen de manifiesto las grandes variaciones observadas entre los varios tipos de fases consideradas, destacando una vez más las dificultades asociadas a la fase OV-101, con una eficacia de evaporación de las muestras preparadas "in situ" de sólo el 50%. Parece claro que estas fases poco volátiles representan ejemplos de determinaciones de porcentaje de fase en rellenos en los que no se puede obtener un resultado fiable sin la presencia de la muestra de referencia.

Esto no parece aplicable a fases menos estables a alta temperatura,

como la PEG-1540 (68) cuyas determinaciones por extracción y mufla concuerdan dentro de un 1.3%. Por otro lado, los valores correspondientes a la fase OV-11 concuerdan dentro del 2%, siendo los valores de extracción correspondientes a las otras siliconas, poco fiables por insuficiente extracción.

En consecuencia, y refiriéndose exclusivamente a las fases estacionarias de tipo silicona, el método de la mufla aplicado con la muestra de referencia parece ser el más recomendable en estos momentos.

V. CLASIFICACION DE FASES ESTACIONARIAS

V. CLASIFICACION DE FASES ESTACIONARIAS

5.1. INTRODUCCION

Una de las razones que explican las enormes posibilidades que la cromatografía de gases ofrece para el análisis es la gran cantidad de parámetros variables con los que puede tratarse de optimizar la separación de los componentes de una mezcla. De entre todos estos parámetros el que ofrece más posibilidades es la naturaleza de la columna elegida, y más concretamente la fase estacionaria seleccionada.

Este hecho ha traído como consecuencia el que los cromatografistas, en su afán de obtener nuevos y mejores sistemas de separación de mezclas complejas, hayan utilizado una gran cantidad de fases estacionarias, resultando a la postre que muchas de ellas a menudo producen separaciones casi idénticas.

Una de las dificultades a la que el cromatografista se enfrenta normalmente es precisamente cómo efectuar una elección entre todas estas posibilidades. Tal elección se ha llevado a cabo con relativa frecuencia de una forma totalmente empírica, ensayando diferentes fases estacionarias y seleccionando aquella o aquellas que producen las mejores separaciones de la mezcla problema. Es fácil comprender que este método puede llegar a ser enormemente largo y tedioso, y gran parte de las veces no se encuentra la solución deseada.

La elección de la fase estacionaria puede llevarse a cabo en función de los datos de retención tabulados en la literatura. El hecho de basarse en ellos para evitar ensayos redundantes y escoger los sistemas básicos de separación que permitan efectuar las separaciones, lleva consigo la formación

de grupos de fases con cierto tipo de características comunes y, en cierto modo y de forma implícita, la realización de una clasificación.

En los últimos años han ido surgiendo distintos esquemas de clasificación de fases estacionarias, que, más ó menos acertadamente, permiten el establecimiento de agrupamientos entre las fases disponibles y simplifican notablemente la selección de las fases estacionarias más adecuadas para llevar a cabo una separación concreta.

5.1.1. Métodos de clasificación de fases estacionarias

5.1.1.1. Métodos de caracterización

El primer requerimiento de estos esquemas de clasificación es el establecimiento de alguna magnitud que permita la cuantificación del efecto de las propiedades que caracterizan el comportamiento cromatográfico de las fases estacionarias. Los primeros trabajos efectuados en este campo se refieren precisamente a esquemas para describir la polaridad de las fases, si bien, el hecho de asignar a una fase un valor o valores de ciertas magnitudes permite agrupar con ella las fases que tengan iguales valores para la misma magnitud, y por tanto, se puede obtener directamente a partir de ellos esquemas de clasificación de las fases que caracterizan.

El problema de la caracterización de fases ha sido ya abordado en cierta manera en simposios internacionales (12, 14). Así, en el simposio de Londres de 1956 (12) se recomendó para cada fase líquida la tabulación de los volúmenes específicos de ocho patrones determinados (n-butano, 2,2,4 - trimetilpentano, benceno, p-xileno, naftaleno, metiletilcetona, ciclohexanona y ciclohexanol).

Uno de los primeros esquemas de caracterización de fases es el mo-

delo sencillo de polaridad presentado por Rohrschneider (21). En dicho modelo las fases son caracterizadas por su polaridad en relación a una fase apolar de referencia. Dicha magnitud determina la diferencia entre los logaritmos de las relaciones de retención de butadieno a n-butano en una columna polar y una no polar, y viene dada por la expresión:

$$P^F = a \left[\log \frac{V_{\text{butadieno}}^F}{V_{\text{n-butano}}^F} - \log \frac{V_{\text{butadieno}}^A}{V_{\text{n-butano}}^A} \right] \quad [5.1]$$

donde, P^F representa la polaridad de la fase F, V es el volúmen de retención ajustado de los dos patrones (n-butano y butadieno) medido en la fase a caracterizar F y la de referencia A, y a es un coeficiente que permite la asignación arbitraria de polaridad 100 al oxidipropionitrilo y polaridad nula a la fase de referencia escualano.

Bayer propuso un esquema de caracterización semejante (169), pero en él utiliza como un coeficiente de selectividad la relación de retenciones de dos miembros homólogos de una serie corregidos a puntos de ebullición iguales.

Chovin y Lebbe (170) amplían esta escala de polaridad a un rango de temperatura mayor, y utilizan la relación de retención de dos parafinas consecutivas, la cual es independiente de grupos funcionales y por consiguiente más general.

Basado en la hipótesis, no estrictamente cierta, de que la relación de retención de dos parafinas consecutivas es independiente del número de átomos de carbono, Chovin (104) determina la polaridad de las fases estacionarias por medio de la ecuación:

$$P = \frac{1}{m} \left[\log \frac{V_{(z+1)}^i}{V_z^i} - a \right] \quad [5.2]$$

donde V_z^i y $V_{(z+1)}^i$ son los volúmenes de retención de las parafinas de z y $z+1$ átomos de carbono respectivamente, y \underline{a} y \underline{m} son dos coeficientes introducidos para obtener una escala de polaridad entre el escualano al que asignan polaridad 0 y el oxidipropionitrilo con polaridad 100.

Pronte se llega a dos conclusiones: las fases líquidas no pueden ser caracterizadas completamente por una única magnitud, y deberían ser caracterizadas para cada grupo de solutos. Esto trae como consecuencia el que se empiecen a ensayar como sustancias de referencia grupos de compuestos de distintas funciones químicas.

A este respecto ya en 1959, Wehrli y Kováts (52) sugieren que la caracterización de las fases debe efectuarse con un gran número de grupos funcionales. Siguiendo este esquema, debería determinarse para cada fase once diferencias de índice de retención, ΔI , cada una de las cuales vendría dada por una expresión

$$\Delta I_{RX}^F = I_{RX}^F - I_{RX}^A \quad [5.3]$$

donde I_{RX} es el índice de retención de un compuesto de estructura general R-X, siendo R una cadena n-alquílica de al menos seis átomos de carbono y X un grupo funcional, medido en la fase estacionaria en cuestión F y en una fase estacionaria apolar de referencia A (los autores sugirieron Apieron L o escualano). A partir de estos valores ΔI se obtendría la escala de dispersión de retención para esa fase (53), con lo que quedaría caracterizada. El principal problema que presenta este esquema es la dificultad en establecer comparaciones entre las fases caracterizadas a partir de estos diagramas.

Uno de los grupos de patrones funcionales mejor seleccionado lo constituye la "mezcla de prueba de polaridad" de Averill (171,172). Dicha mezcla consta de cuatro compuestos de punto de ebullición próximo y polaridad comple-

tamente diferente (etanol, metil etil cetona, benceno y ciclohexano), y representan sustancias que contienen grupos hidroxílicos, carbonílicos, aromáticos y alquílicos.

En 1963 Brown (173) propuso un esquema original para llevar a cabo una clasificación cuantitativa de fases estacionarias. El método parte de la hipótesis de que además de la presión de vapor del soluto, el factor más importante que gobierna la retención es la interacción electrónica donador-aceptor entre soluto y disolvente. Determina la polaridad relativa de las fases, así como su potencial donador o aceptor, con ayuda de tres compuestos adecuados, uno no polar, uno aceptor y otro donador, y utiliza la medida relativa de estas propiedades donador-aceptoras como base para la clasificación de fases estacionarias y la identificación de compuestos.

La etapa de caracterización de fases estacionarias alcanza su culminación con el segundo esquema propuesto por Rohrschneider (36, 37, 174). Partiendo de los trabajos de Kováts desarrolla un método en el que se supone que la polaridad de una columna depende no sólo de la fase estacionaria sino también de las sustancias sometidas a análisis. Para ello se basa por un lado en la aditividad de las fuerzas intermoleculares, y por otro en la hipótesis de que en cada tipo de interacción polar intermolecular la energía de interacción es proporcional a un factor específico de cada soluto y a otro factor específico de la fase estacionaria. Rohrschneider lleva a cabo la caracterización de las fases estacionarias por medio de los incrementos de índice de retención que describen la interacción entre el soluto y la fase líquida. Estos incrementos vienen dados por las diferencias del tipo

$$\Delta I_X^F = I_X^F - I_X^A \quad [5.4]$$

donde I_X^F e I_X^A son los índices de retención del soluto X determinados respectivamente en la fase en cuestión F y en una fase apolar de referencia A. Fueron inicialmente expresados como suma de tres productos de factores de polaridad (174) (*), si bien posteriormente se vio la necesidad de ampliarlo a cinco términos (36), de manera que por definición los incrementos de índice vienen dados por la expresión:

$$\Delta I_X^F = ax + by + cz + du + es \quad [5.5]$$

donde a, b, c, d y e son los factores específicos del soluto X en cuestión, y x, y, z, u y s son las constantes específicas de la fase F. La obtención de las constantes específicas de una fase dada, que son los parámetros que la caracterizan, se efectúa determinando en ella los valores $\Delta I/100$ para las cinco sustancias siguientes: benceno, etanol, metil etil cetona, nitrometano y piridina, cada una representativa de un tipo de interacción.

Supina y Rose (38) realizan una aplicación directa del sistema propuesto por Rohrschneider. Determinaron a 100 °C las cinco constantes específicas de las fases para un total de 75 fases estacionarias, e hicieron un estudio de la aplicación de este esquema a la selección de fases para separaciones concretas.

Siguiendo la idea básica de Rohrschneider, McReynolds (7) propuso en 1970 un esquema de caracterización de fases que presenta dos ligeras modificaciones respecto al de aquel. La primera es que se cambian tres de los cinco patrones propuestos por Rohrschneider por otros homólogos más pesados, ya que los primeros presentaban índices de retención muy bajos en muchas fases estacionarias. Y la segunda es que amplía el número de patrones a diez a fin de

(*) Cada producto consta de dos términos, uno específico del soluto y que permanece constante cuando se cambia la fase, y otro específico de la fase.

caracterizar completamente las fases estacionarias; si bien el propio autor re conoce que los tres últimos sólo introducen pequeñas mejoras en la predicción de retenciones.

El propósito de McReynolds es exclusivamente la caracterización de fases, y no la relación de constantes específicas de soluto y fase estacionaria, ni la predicción de retenciones. Por tanto, el valor de las constantes de McReynolds para una fase vienen dadas simplemente por los incrementos de índice ΔI de los solutos patrones correspondientes en la fase dada. McReynolds tabuló los valores de los diez incrementos de índice correspondientes a los diez patrones por él propuestos para 226 fases estacionarias a 120°C , y determinó para cada una de ellas la suma de las cinco primeras constantes. Las fases fueron ordenadas de acuerdo al valor creciente de esta suma lo que de hecho es un intento de clasificación. En la tabla V.1 se presentan los patrones propuestos por McReynolds junto con los respectivos grupos de sustancias que caracterizan, así como los símbolos propuestos por Supina para señalar las constantes individuales.

Takács y colaboradores (39, 175, 176) siguiendo el esquema de Rohrschneider llegan a la conclusión de que, a efectos prácticos, cinco de los diez patrones propuestos por McReynolds son suficientes para la caracterización de fases. Por otro lado, consideran que el método de Rohrschneider es "inadecuado para seguir algunos de los procesos más complicados debido a la posibilidad de compensación de errores". Debido a esto, proponen un método que utiliza cocientes de índices de retención para la caracterización de fases en lugar de las diferencias de índices sugeridas por Rohrschneider y McReynolds. De esta manera la ecuación básica de Rohrschneider (ecuación [5.5]) queda transformada en la expresión:

$$\frac{I_A^F}{I_A^{sq}} = \sum_{i=1}^n f_i s_i \quad [5.6]$$

donde I_A^F e I_A^{sq} son respectivamente los índices del soluto A en la fase F y la fase de referencia sq escualano, f_i es el i-avo factor de polaridad de la fase F dado por la expresión $f_i = (I_i^F / I_i^{sq})$, s_i es el i-avo factor específico del soluto A, y n es el número total de patrones considerados. Para que la ecuación [5.6] sea compatible con la [5.5] es necesario que los factores específicos del soluto verifiquen la relación:

$$\sum_{i=1}^5 s_i = 1 \quad [5.7]$$

No obstante, el método cae en la limitación de utilizar el escualano como fase apolar de referencia.

En relación con el número de sustancias de referencia necesarias para evaluar los esquemas del tipo Rohrschneider, Weiner y colaboradores (177, 180) basándose en el análisis factorial han propuesto un esquema que haciendo uso de vectores propios permite seleccionar los parámetros física y químicamente significativos que mejor ajustan los datos empíricos. Dichos parámetros se obtienen a partir del sistema de ecuaciones definido por la expresión:

$$I_i^F = \sum_{j=1}^n c_{ij} P_j^F \quad [5.8]$$

donde I_i^F representa el índice de retención del soluto i en la fase F, n es el número total de parámetros considerados, c_{ij} es la j-ava constante asociada al soluto i para este sistema y P_j^F es el j-avo parámetro asociado a la fase estacionaria F. La ecuación es básicamente similar a la propuesta por Rohrschneider, pero en este caso los parámetros, algunos de los cuales están relacionados, se determinan estadísticamente.

Una ventaja que presenta el análisis factorial es que sus resultados son independientes de cualquier suposición a priori acerca del número y tipo de interacciones implicadas, o de las relaciones entre estas interacciones y las propiedades moleculares fundamentales tal como el momento dipolar (179).

5.1.1.2. Clasificaciones de fases estacionarias

Los distintos procedimientos de caracterización de fases estacionarias mencionados, diseñados como guía práctica para la selección de la fase apropiada a una separación determinada, o como métodos más elaborados para predecir índices de retención, o incluso como ayuda a la identificación de sustancias a partir del conocimiento de su índice de retención en una o varias fases dadas, no son en principio métodos de clasificación, aunque sí permitieron comprobar las similitudes existentes entre muchas fases en uso y han llevado a sus autores o a otros investigadores a algún tipo de clasificación.

Uno de los primeros esquemas de clasificación de fases estacionarias que emplea un método numérico es el propuesto por Leary y colaboradores (45, 46). Básicamente consiste en la aplicación de lo que denominan técnica del "vecino más próximo" a los datos tabulados por McReynolds (7). En dicha técnica cada fase estacionaria es representada por un vector en un espacio n-dimensional cuyas componentes son las constantes de McReynolds, y el grado de semejanza entre dos fases se determina por la distancia euclidiana, D, entre los vectores que las representan, la cual viene dada por la expresión:

$$D = \left[\sum_{i=1}^n (\Delta I_i^A - \Delta I_i^B)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [5.9]$$

donde ΔI_i^A y ΔI_i^B representan las constantes de McReynolds correspondientes al patrón i en las fases A y B, y n, que determina la dimensión total del

hiperespacio, es el número total de patrones considerados. Seleccionan doce fases entre las 226 de manera que cubren el rango completo de polaridad, y de terminan las distancias euclidianas entre cada fase a clasificar y las doce seleccionadas. A continuación se efectúa el agrupamiento de las fases, de manera que cada fase se asigna al grupo a que da origen la fase de las doce seleccionadas que produce con ella la menor distancia euclidiana. Esta clasificación tiene el mérito de ser la primera obtenida numéricamente, no obstante presenta dos objeciones serias. La primera de ellas es su inherente subjetividad debido a la elección arbitraria de las doce fases origen de los grupos, y la segunda es que tiene un significado físico-químico muy limitado, ya que no permite la detección de las fases que tienen interacciones especiales con los patrones, esto es, la localización de fases singulares.

Wold y Andersson (41) han llevado a cabo un análisis de componentes principales sobre la matriz de índices de retención obtenida a partir de la tabla de McReynolds (7). Dicho sistema, en cierto modo semejante al propuesto por Weiner, permite determinar el número de componentes necesarios para reproducir la matriz de datos dentro de unos límites determinados. El modelo parte de la suposición de que el índice de retención puede ser relacionado linealmente con una serie de componentes dependientes exclusivamente de las fases estacionarias y una serie de factores relacionados unicamente a los solutos, idea que expresan por medio del modelo matemático

$$y_{ki} = \sum_{j=1}^M x_{kj} u_{ji} + e_{ki} \quad [5.10]$$

donde y_{ki} representa el índice de retención del soluto i en la fase k , M es el número total de componentes del modelo, x_{kj} son los componentes relacionados con la fase k , u_{ji} son los factores dependientes de los solutos, y e_{ki} es el residuo, que permite describir la parte de los datos que no son justificados por

el modelo. La utilización de un modelo de tres componentes permite obtener residuos más pequeños de 30 unidades de índice en aproximadamente el 95% de las fases, que según este modelo se consideran normales. Dicho modelo viene determinado por la ecuación:

$$I_{ki} = z_{k1} y_{1i} + (z_{k2} + 3.15583) y_{2i} + x_{k3} u_{3i} + e_{ki} \quad [5.11]$$

donde I_{ki} es el índice de retención del soluto i en la fase k , z_{k1} , z_{k2} y x_{k3} son respectivamente los componentes rotados y original que caracterizan la fase estacionaria k , y_{1i} , y_{2i} y u_{3i} son respectivamente los pesos rotados y original asignados al soluto i , y e_{ki} es el residuo.

Aunque con este trabajo se alcanzó una caracterización de las fases no se empleó para obtener una clasificación formal. Uno de los resultados más significativos de este análisis es que las fases que presentan un residuo grande han sido clasificadas como anormales, en el sentido que mostraban alguna fuerte interacción específica con alguno de los patrones.

Novák y colaboradores (40) han presentado un criterio para la evaluación de la polaridad de las fases que se basa en el concepto de la "reluctancia" que una sustancia polar muestra al aceptar a otra no polar. Suponiendo la aditividad de la energía libre molar parcial en exceso de Gibbs de los grupos individuales de la molécula, determinan esta energía para el grupo metileno ($\Delta G^E(\text{CH}_2)$), que encuentran puede considerarse virtualmente independiente de la temperatura y del tipo de solutos empleados para su determinación. Basados en esto proponen como único parámetro para la clasificación de las fases en razón de su polaridad, el valor de $\Delta G^E(\text{CH}_2)$.

Massart y colaboradores (43, 181) llevaron a cabo un estudio de

clasificación de las fases tabuladas por McReynolds empleando el método de taxonomía numérica. En dicho método las fases son consideradas como individuos de una población que deben ser organizados en una clasificación jerárquica, comparable a una clasificación sistemática de especies en biología. La medida de la semejanza entre fases estacionarias se ha determinado por la distancia euclidiana entre ellas (ecuación [5.9]), si bien efectúan una normalización de las magnitudes de los componentes vectoriales a fin de darles a todos ellos igual peso estadístico. A partir de estos datos, construyen una matriz de semejanza que van reduciendo progresivamente de dimensión por medio de una técnica de agrupamiento en pares ponderada hasta reducirla a un único elemento. Por último, construyen un dendograma para visualizar la clasificación resultante. El método taxonómico aplicado origina una clasificación jerarquizada con una distribución triangular. Una dificultad que presenta es la ausencia de un criterio para establecer el número de grupos significativos que engloben fases cromatográficamente semejantes.

Hartkopf y colaboradores (182) ha considerado el esquema de clasificación de Rohrschneider a la luz de recientes aplicaciones de la teoría de parámetros de solubilidad de Hildebrand (183,184), y del análisis factorial a la cromatografía de gases. Describe varias aproximaciones y las utiliza para identificar tres tipos predominantes de interacciones soluto-disolvente típicos en sistemas gas-cromatográficos: dispersión, orientación de dipolos, y puentes de hidrógeno (donor y aceptor). Señala que cuatro parámetros de solubilidad serían suficientes para caracterizar fases estacionarias, cada uno representativo de un tipo de interacción. Por último, se indican como pruebas funcionales los patrones siguientes: benceno (dispersión), nitroetano (orientación de dipolos), n-propanol ó cloroformo (proto donor) y dioxano (proto aceptor) (185).

McCloskey y Hawkes (44) han llevado a cabo un análisis de compo-

entes principales, en cierto modo semejante al efectuado por Wold y Anderson (41), sobre 225 de las 226 fases tabuladas por McReynolds (7). Encontraron, previa normalización de los datos, que dos componentes describen el 98.5% de la varianza total, el primero representa el 97.0% y el segundo el 1.5%. Esto les permite la representación de las fases en una gráfica bidimensional cuyos ejes fueron identificados como un eje de polaridad general, que representa el primer componente, y un eje de "capacidad atractiva alcohólica", que representa el segundo componente. Aunque los resultados obtenidos no permiten una clasificación completa formal, pueden interpretarse como un primer esquema de clasificación.

Wold (42) ha llevado a cabo un nuevo análisis de los datos tabulados por McReynolds para las 226 fases. Utiliza un método tipo "pattern cognition" que consiste en aplicar un modelo estadístico de semejanza a los datos para obtener información cuantitativa acerca de las propiedades de separación de las 226 fases estacionarias tratadas.

El modelo de semejanza entre fases se basa en la suposición de que un grupo de fenómenos (subíndice k) pueden considerarse semejantes cuando sus magnitudes experimentales consideradas (y_{ki}) quedan descritas por el modelo simple matemático de componentes principales (186,187) dado por la ecuación:

$$y_{ki} = a_i + b_i t_k + e_{ki} \quad [5.12]$$

donde y_{ki} representa la magnitud de retención experimental del soluto i en la fase k, a_i , b_i y t_k son parámetros que se determinan para minimizar la suma de las desviaciones cuadráticas entre el modelo y los datos experimentales, y e_{ki} es esta desviación cuadrática. En relación con la formación de grupos de fases estacionarias semejantes, que quedan caracterizados por los correspondientes valores de a_i y b_i de cada uno de los patrones considerados, se considera que

una fase no pertenece a un grupo cuando su desviación estandar, dada por la ecuación:

$$s_k = \left[\sum_{i=1}^{10} \frac{e_{ki}^2}{9} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [5.13]$$

es mayor que un límite determinado.

Varios aspectos son destacables en este método. Primeramente se pone de manifiesto la existencia de un número elevado de grupos de fases semejantes, ya que reúne un total de 198 fases en 16 grupos que a su vez se dividen en subgrupos de fases que presenta polaridad semejante. Por otro lado, muestra la existencia de numerosas fases singulares puesto que clasifica como tales un total de 28. Y por último, es el primer método que realiza la caracterización de cada grupo de fases semejantes considerando aisladamente cada uno de los patrones utilizados, determinando dos parámetros para cada uno de ellos.

No obstante, este método presenta un grave inconveniente que estriba fundamentalmente en el criterio de rechazo. Ello es debido a que este criterio, aparentemente restrictivo, es promediado y permite clasificar como semejantes fases con fuertes interacciones específicas distintas, que precisamente son las que señalan una diferencia cromatográfica entre ambas.

Reinbold y Risby (48, 187) han presentado un nuevo esquema para la caracterización de fases estacionarias. El método desarrolla un sistema absoluto que utiliza la entalpía diferencial de evaporación desde la disolución, ΔH_e^S , que determinan a partir de la dependencia del volumen de retención específico con la temperatura; dependencia que viene dada por la expresión:

$$\ln V_g = \frac{\Delta H_e^S}{RT} + Cte \quad [5.14]$$

donde V_g es el volumen de retención específico, T es la temperatura absoluta

del sistema y R la constante universal de los gases. Determinan la ΔH_e^S para una serie de solutos, y basados en la aditividad de los grupos funcionales calculan la entalpía diferencial parcial de evaporación para una serie de grupos funcionales. Con estos datos caracterizan las fases no sólo por la entalpía molar parcial de los solutos de los patrones, si no también por la entalpía molar parcial de los grupos funcionales. El método ha sido aplicado usando quince solutos (187) en la caracterización de 75 fases tabuladas por McReynolds (133), y posteriormente usando los solutos y grupos funcionales de Rohrschneider en la caracterización de otras 16 fases.

Un inconveniente que presenta este método es que no considera el término entrópico en la interacción soluto-disolvente, cuando dicho término, dada la diferencia de tamaño entre ambas moléculas, es realmente apreciable. Por otro lado, la determinación de las ΔH_e^S para los grupos funcionales se basa en la suposición de que cada grupo funcional actúa independientemente del grupo o grupos a que este unido y de su posición en la molécula, lo cual obviamente no es cierto.

Lowry y colaboradores (188) han presentado recientemente una técnica sistemática de selección de pares de fases estacionarias para separaciones llevadas a cabo en varias columnas. El método efectúa una reducción del espacio decadimensional de los datos de McReynolds (7) a un espacio bidimensional por medio de una proyección a lo largo de dos vectores propios. A partir de la matriz original de datos, en que las fases están representadas por vectores de diez componentes, se obtiene una matriz de correlación de dimensión 10×10 , de cuya diagonalización se obtienen 10 valores y vectores propios. Los vectores propios representan las direcciones de variación en la matriz de datos originales, y los valores propios la variación relativa en un eje ortogonal, asociándose las direcciones de mayor variación a los valores propios mayores. Los vectores de diez dimensiones pueden ser proyectados sobre

los dos vectores propios que lleven asociados las dos direcciones de mayor variación y obtener así su presentación bidimensional. Análogamente, cada fase puede ser representada en este plano por un punto, obteniéndose una representación similar a la alcanzada por McCloskey y Hawkes (44). Una vez representadas las fases de esta manera realizan visualmente una reunión de las fases y obtienen 7 grupos y un conjunto de fases singulares.

Si bien el método de caracterización y representación gráfica obtiene unos resultados similares a los alcanzados por McCloskey y Hawkes (44), el agrupamiento de las fases es llevado a cabo de una manera totalmente arbitraria y el número de grupos creados es extremadamente bajo.

Basándose en el esquema de Rohrschneider, Takács y colaboradores (189) han propuesto un nuevo método para la caracterización de fases estacionales. Introdúcen la idea de polaridad relativa y determinan esta magnitud por medio de la expresión:

$$P_r = \frac{\Delta I}{I^{sq}} = \frac{I^F - I^{sq}}{I^{sq}} \quad [5.15]$$

donde P_r es la polaridad relativa, e I^F e I^{sq} son los índices de retención de un compuesto en la fase F y la que se toma como referencia, es cualano(sq). A partir de la polaridad relativa de los cinco patrones considerados calculan para cada fase su polaridad media relativa, y de ésta su polaridad de retención, \bar{P}_r , que viene definida por:

$$\bar{P}_r = 100 \frac{\sum_{i=1}^5 \left(\frac{I^F - I^{sq}}{I^{sq}} \right)_i}{5} = 20 \sum_{i=1}^5 \left(\frac{\Delta I}{I^{sq}} \right)_i \quad [5.16]$$

y que es la magnitud que utilizan para caracterizar las fases. Un inconveniente grave que plantea este método es que, aunque introduce una relativización a los

datos de Rohrschneider su poder de caracterización de fases es muy limitado ya que reduce el número de parámetros de caracterización a uno.

Recientemente Risby y colaboradores (49, 50) han propuesto otro método de caracterización de fases estacionarias. El esquema anteriormente propuesto por estos autores (48, 187) despreciaba los efectos debidos a la entropía, lo cual limitaba de hecho su aplicabilidad. Por el contrario, el nuevo esquema tiene en cuenta este término. La aplicación del método se lleva a cabo mediante la determinación previa de la entalpía y entropía molar parcial de disolución, ΔH_s^m y ΔS_s^m respectivamente, de los siguientes grupos funcionales: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{H}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $-\text{O}-$, en cada fase estacionaria. Dicha determinación, basada en la aditividad de grupos, se lleva a cabo aplicando a varias temperaturas la expresión:

$$\ln V_g = - \frac{\Delta H_s^m}{RT} + \frac{\Delta S_s^m}{R} - \ln \left(\frac{1000}{273 R} \right) \quad [5.17]$$

donde V_g representa el volumen de retención específico del soluto en cuestión, T es la temperatura absoluta de la columna y R es la constante universal de los gases. Una vez determinados los términos entálpico y entrópico, se calcula la energía libre de Gibbs molar parcial de disolución, ΔG_s^m , del soluto o grupo funcional en cuestión mediante la expresión:

$$\Delta G_s^m = \Delta H_s^m - T \Delta S_s^m \quad [5.18]$$

como magnitud que describe la interacción total de los grupos funcionales en las fases estacionarias. Por último, los valores del cambio de energía libre son utilizados para caracterizar las fases de acuerdo con sus interacciones con los grupos funcionales estudiados.

El método ha sido aplicado a la caracterización de 75 fases estacionarias tabuladas por McReynolds (133), utilizando en la determinación de los parámetros un total de 50 solutos, y posteriormente sobre un grupo de otras 16 fases estacionarias que son caracterizadas de acuerdo con las diferencias en las energías libres de disolución de diferentes grupos funcionales correspondientes a patrones propuestos por Rohrschneider.

Si bien la inclusión del término entrópico representa una apreciable mejora respecto al esquema análogo propuesto anteriormente por estos autores (48, 187), se mantiene la aplicación simple del concepto de aditividad de grupos funcionales, ya que, al igual que en su anterior esquema, consideran a efectos prácticos que los grupos funcionales para los que precisamente se determinan las magnitudes que caracterizan las fases son totalmente independientes de su entorno y ubicación en la molécula donde se encuentran, lo cual en el presente contexto es una aproximación inaceptable.

5.2. NUEVO METODO DE CLASIFICACION

En esta memoria se propone un nuevo método de caracterización y clasificación de fases estacionarias. Se basa en la aditividad de las fuerzas intermoleculares, si bien se considera que éstas no deben ser particularizadas a grupos funcionales tomados aisladamente, sino a interacciones moleculares globales. Cada fase es caracterizada por los "porcentajes de índice" de los patrones considerados en el esquema, y una vez determinados estos parámetros para cada una de las fases, se lleva a cabo un proceso de agrupamiento de fases basado en ellos. Uno de los rasgos más destacables del método es que la comparación entre las fases en el proceso de agrupamiento se lleva a cabo patrón a patrón, evitando cualquier tipo de compensación de sus características cromatográficas. El método se ha aplicado a las 226 fases tabuladas por McRey

nolds (7) considerando los 10 patrones por él propuestos. Para realizarlo se ha escrito el programa "CLASF" en FORTRAN IV, que se describe en el capítulo VIII, que permite una clara visualización de los resultados de la clasificación.

5.2.1. Fundamentos del método

5.2.1.1. Conceptos generales

a.- Coeficientes de partición

El coeficiente de partición cromatográfico, K, introducido por Martin y Synge (190) se ha definido como la relación de las concentraciones del soluto en la fase estacionaria, C_l , y en la fase móvil gaseosa, C_g , ésto es,

$$K = \frac{C_l}{C_g} \quad [5.19]$$

El uso de diferentes formas de expresar la concentración en numerador y denominador proporciona distintos valores numéricos a K.

De acuerdo con la teoría cromatográfica, está relacionado con las magnitudes experimentales de retención (191, 144, 81) por medio de la expresión:

$$K = \frac{V_N}{V_l} \quad [5.20]$$

donde V_N es el volumen de retención neto del soluto, definido como el volumen de retención ajustado medido a la presión media y temperatura de la columna (191, 81), y V_l es el volumen de fase estacionaria en la columna.

El volumen de retención específico, V_g , puede definirse como el volumen de retención neto corregido a 0 °C por gramo de fase estacionaria (191, 144, 81), así

$$V_g = \frac{V_N}{W_l} \cdot \frac{273.16}{T} \quad [5.21]$$

donde W_1 representa los gramos de fase estacionaria en la columna, y T es la temperatura absoluta de la misma.

Combinando las ecuaciones [5.20] y [5.21] se tiene:

$$K = \frac{W_1}{V_1} \frac{T}{273.16} V_g = \frac{\rho_1 T}{273.16} V_g \quad [5.22]$$

donde ρ_1 es la densidad de la fase estacionaria a la temperatura T .

El coeficiente de partición termodinámico, \bar{K} , es también utilizado en cromatografía. Viene definido por la relación de las actividades del soluto en la fase estacionaria, a_1 , y en la fase móvil gaseosa, a_g (192-194).

$$\bar{K} = \frac{a_1}{a_g} \quad [5.23]$$

A diferencia de las concentraciones, las actividades tienen en cuenta la estequiometría y las interacciones moleculares (192). La actividad a_1 de un soluto i en una fase se relaciona con la concentración C_i que presenta en dicha fase por la expresión (192, 194)

$$a_i = \gamma_i C_i \quad [5.24]$$

donde γ_i representa una nueva función, denominada coeficiente de actividad, que nos indica el grado en que la solución se aparta de la idealidad.

De [5.23] y [5.24] considerando un soluto i en las dos fases anteriormente mencionadas, se tiene:

$$\bar{K} = \frac{a_{i1}}{a_{ig}} = \frac{\gamma_{i1} C_{i1}}{\gamma_{ig} C_{ig}} = \frac{\gamma_{i1}}{\gamma_{ig}} K \quad [5.25]$$

Ecuación que nos relaciona los coeficientes de partición termodinámico, \bar{K} , y cromatográfico, K .

b.- Equilibrio termodinámico y variaciones de energía libre de Gibbs.

El potencial químico μ_i de una especie química i en una fase de un sistema, viene determinado por la expresión (195):

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad [5.26]$$

donde μ_i° es el potencial químico de la especie i en su estado estandar, éste es, de actividad unidad, a_i es la actividad del soluto en la fase en cuestión, y R y T son respectivamente la constante de los gases perfectos y la temperatura absoluta de sistema.

Para un sistema multicomponente que evolucione a presión y temperatura constantes, el cambio de energía libre de Gibbs, dG , que experimenta en un desplazamiento diferencial viene dado por (196):

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad [5.27]$$

donde m es el número total de componentes y dn_i es la variación del número de moles de la especie i que experimenta en el cambio.

La condición de equilibrio termodinámico de un sistema (195) viene determinada por:

$$dG = 0 \quad [5.28]$$

Para un sistema en equilibrio que presenta varias fases a una presión y temperatura dadas en que se conserve la materia, la condición [5.28] se traduce en que el potencial químico de cualquier componente i en cualquiera de las fases debe ser idéntico (195), esto es:

$$(\mu_i)_{\text{fase } j} = (\mu_i)_{\text{fase } k} \quad [5.29]$$

Sustituyendo el valor de μ_i dado por la ecuación [5.26] en [5.29] la condición de equilibrio expresada por [5.29] puede ser también expresada como:

$$\Delta G_i^{\circ} = \Delta \mu_i^{\circ} = (\mu_i^{\circ})_j - (\mu_i^{\circ})_k = -RT \ln \frac{(a_i)_j}{(a_i)_k} \quad [5.30]$$

y haciendo uso de la ecuación [5.25] se tiene (197):

$$\Delta G_i^{\circ} = -RT \ln \bar{K}_i = -RT \ln \frac{(Y_i)_j}{(Y_i)_k} K_i \quad [5.31]$$

De la ecuación [5.30] puede deducirse que ΔG_i° representa el cambio de energía libre de Gibbs molar parcial estándar al transferir un mol de soluto i desde su estado estándar en la fase k a su estado estándar en la fase j que está en equilibrio con la fase k , a presión y temperatura constantes. Debe observarse que ΔG_i° no representa el cambio de energía libre de Gibbs bajo condiciones de equilibrio, que sería cero; sin embargo \bar{K}_i está determinado por las actividades del soluto i que caracterizan el estado de equilibrio. Es decir, el primer término de la ecuación [5.31] se refiere a estados estándar y los otros términos a condiciones de equilibrio (197).

c.- Estados estándar y de referencia

Una cuestión de particular importancia en la determinación de la magnitud ΔG° (ecuaciones [5.30] y [5.31]) es definir perfectamente los estados a los que esta magnitud se refiere; ésto es, el establecimiento adecuado de los estados estándar y estados de referencia del compuesto en cuestión para las diferentes fases del sistema en que se encuentre.

Estado de referencia de un compuesto en un sistema es un estado hipotético en el que por definición dicho compuesto presenta un comportamiento ideal, ésto es, su coeficiente de actividad vale la unidad ($\gamma_i=1$ siempre (194)), y que se define al objeto de comparar el comportamiento real de éste compuesto.

Estado estandar de un compuesto es un estado hipotético en el cual el compuesto tiene las mismas interacciones intermoleculares que en el estado de referencia, y por definición su actividad es la unidad ($a_i=1$ siempre (194)).

Ya que $a_i = \gamma_i C_i$, si $a_i=1$ se tiene necesariamente que $C_i=1$. Esto permite definir el estado estandar como el estado de referencia en que el compuesto se encuentra a concentración unidad. De aquí se deduce que especificado el estado de referencia de un compuesto, su estado estandar queda automáticamente definido asignándole en él concentración unidad.

Refiriéndonos a sistemas gas-cromatográficos siempre que la cantidad de muestra inyectada sea suficientemente pequeña, las condiciones de equilibrio se cumplen con suficiente aproximación en el máximo del pico cromatográfico, lo que es debido en gran parte a la gran dispersión de la fase estacionaria sobre el soporte que permite alcanzar rápidamente las condiciones de equilibrio (193). En estas condiciones, K puede ser considerada como una verdadera constante de equilibrio, y ello permite que la variación de energía libre de Gibbs que acompaña el paso del soluto entre los estados estandar definidos en las dos fases (198) pueda determinarse a partir de la expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad [5.32]$$

Sustituyendo en ésta el valor de K dado por [5.22] se tiene:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_1^T}{273.16} Vg \quad [5.33]$$

La ecuación [5.32] implica que para el sistema considerado en el equilibrio se verifique que $K = \bar{K}$, como se deduce de la ecuación [5.31]. Esta condición sólo se cumplirá cuando los coeficientes de actividad γ_{il} y γ_{ig} (ecuación [5.25]) sean iguales, valgan o no la unidad. La probabilidad de que sean iguales y diferentes de la unidad es muy baja (198); sin embargo, hacer que valgan la unidad evidentemente depende de los estados de referencia definidos en las fases.

Bajo las condiciones usuales en cromatografía de gases, el soluto en la fase móvil se comporta muy cercanamente a la idealidad, y su coeficiente de actividad es muy próximo a la unidad. Este hecho lleva a que normalmente se tome como estado de referencia del soluto en esta fase el comportamiento ideal a la misma presión y temperatura.

En estas mismas condiciones el soluto se encuentra en la fase líquida próximo a la dilución infinita y obedece prácticamente la ley de Henry, de ahí que se tome como estado de referencia este comportamiento con un coeficiente de actividad unidad para el soluto en disolución.

Los estados standard del soluto se establecen asignándole en ambos estados de referencia un valor de concentración molar unidad. De esta manera, el estado standard del soluto en la fase líquida sería un estado hipotético, ya que se encuentra a concentración molar unidad en que tuviere comportamiento de dilución infinita (ley de Henry).

Una vez definidos estos estados, puede señalarse que la ecuación [5.33] nos determina el cambio de energía libre de Gibbs molar parcial asociada a la transferencia de un soluto desde la fase gaseosa a temperatura T y concentración molar unitaria ($C_g = n/V = p/RT = 1$) donde presenta comportamiento ideal, hasta un estado en solución en la fase estacionaria a la misma temperatura a concentración molar unidad, donde las interacciones moleculares presentan un comportamiento de dilución infinita (198).

En cierto tipo de aplicaciones la ecuación [5.33] puede resultar poco adecuada (49) dada la dependencia que presenta respecto a la temperatura y la densidad de la fase líquida. Esta dificultad puede ser en parte superada definiendo nuevos estados de referencia y standard para el soluto (198, 199). Así, se establece como nuevo estado de referencia del soluto en la fase gaseosa, el comportamiento de gas perfecto ($\gamma_g = 1$) a la temperatura T del sistema. Y

como estado estandar derivado de éste, el comportamiento de gas ideal a la misma temperatura T , donde presenta una presión de 1 atmósfera. En este caso se considera la atmósfera como unidad de concentración en la fase gaseosa (192, 198).

En la fase líquida se establece como nuevo estado de referencia el comportamiento ideal a dilución infinita a la misma temperatura T del sistema. Y el estado estandar que se deriva de éste es un estado hipotético a la misma temperatura donde el soluto líquido puro presenta un comportamiento ideal de dilución infinita (192, 198). La unidad de concentración que se establece ahora para la fase líquida es la fracción molar, x , de forma que la concentración unidad representa el compuesto en estado puro.

Con estas nuevas unidades de concentración el coeficiente de partición K viene expresado ahora por la nueva constante de equilibrio k ,

$$k = \frac{x}{p} \quad [5.34]$$

donde x es la concentración del soluto en la fase líquida, expresada en fracción molar, y p es la concentración del soluto en la fase vapor dada en atmósferas.

Los estados estandar así definidos son compatibles con la ley de Henry, expresada normalmente como $p = Hx$, ya que de [5.34] se deduce que el valor de k representa el inverso del coeficiente de Henry, H , para el sistema en cuestión.

El cambio de energía libre asociado a estos nuevos estados estandar viene dado por:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln k \quad [5.35]$$

siempre y cuando las condiciones de operación lleven a concentraciones lo suficientemente diluidas que permita la aplicación de la ley de Henry, situación que por lo general se satisface holgadamente en cromatografía. Para estas condiciones la relación entre la nueva constante de equilibrio k y V_g puede determinarse fácilmente a partir de [5.22] haciendo las suposiciones de comportamiento ideal del soluto en la fase gaseosa y de dilución prácticamente infinita en la fase estacionaria (198, 200). Así, se obtiene que

$$k = \frac{x}{p} = \frac{M_1 V_g}{273.16 R} \quad [5.36]$$

donde M_1 es el peso molecular de la fase estacionaria; sustituyendo esta expresión en [5.35] se deduce que

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{M_1}{273.16 R} V_g \quad [5.37]$$

El hallar una expresión de ΔG° en la que no figuren T y p_1 facilita notablemente el cálculo de ΔG° , especialmente en sistemas para los que p_1 no se conoce a la temperatura de interés.

La expresión [5.37] determina el cambio de energía libre de Gibbs molar parcial asociada a la transferencia del soluto desde su estado en fase gaseosa a la temperatura T y presión de 1 atmósfera donde se comporta idealmente, hasta una solución hipotética en la fase líquida a la misma temperatura donde presenta una fracción molar unidad (líquido puro) con comportamiento de dilución infinita (198, 199).

5.2.1.2. Índices de retención y variaciones de energía libre de Gibbs

El índice de retención de Kováts, I , expresado en función del volu-

men de retención específico, Vg , viene dado por la ecuación (*):

$$I = 100 \left[z + \Delta z \frac{\ln Vg_{RX} - \ln Vg_z}{\ln Vg_{z + \Delta z} - \ln Vg_z} \right] \quad [5.38]$$

Por otro lado, el valor del $\ln Vg$ puede obtenerse, bien a partir de la expresión [5.33], de la que se tiene

$$\ln Vg = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} - \ln \frac{P_1^T}{273.16} \quad [5.39]$$

o bien a partir de la expresión [5.37], de donde

$$\ln Vg = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} - \ln \frac{M_1}{273.16 R} \quad [5.40]$$

(*) La ecuación [5.38] es un caso particular de la expresión [2.7], donde la magnitud de retención ajustada R ha sido sustituida por el volumen de retención específico Vg . Como allí, z representa el número de átomos de carbono de una parafina normal eluida delante de la sustancia RX , $(z + \Delta z)$ es el número de átomos de carbono de una parafina normal eluida después de dicho compuesto, y Vg_{RX} , Vg_z y $Vg_{z + \Delta z}$ son respectivamente los volúmenes de retención específicos del compuesto RX y de las dos parafinas normales de longitudes de cadena z y $(z + \Delta z)$ consideradas.

Sustituyendo cualquiera de estas dos ecuaciones en [5.38], y dado que en ambas el segundo miembro del término de la derecha permanece constante para una misma columna cromatográfica, se obtiene que:

$$I = 100 \left[z + \Delta z \frac{\Delta G_{RX}^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}}{\Delta G_{(z+\Delta z)}^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}} \right] \quad [5.41]$$

o bien

$$I = 100 \left[z + \frac{\Delta G_{RX}^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}}{\frac{\Delta G_{(z+\Delta z)}^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}}{\Delta z}} \right] \quad [5.42]$$

donde ΔG_{RX}° , ΔG_z° y $\Delta G_{(z+\Delta z)}^{\circ}$ representan los cambios de energía libre de Gibbs del sistema al transferir desde la fase gaseosa a la fase estacionaria respectivamente un mol de soluto RX, un mol de parafina normal de z átomos de carbono, y un mol de parafina normal de (z + Δz) átomos de carbono.

El denominador $\frac{\Delta G_{(z+\Delta z)}^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}}{\Delta z}$ representa precisamente el valor del cambio de energía libre de Gibbs de disolución correspondiente a la transferencia de un grupo metileno (37), ésto es, $\Delta G_{-CH_2-}^{\circ}$. De manera que la ecuación

[5.42] queda expresada como

$$I = 100 \left[z + \frac{\Delta G_{RX}^{\circ} - \Delta G_z^{\circ}}{\Delta G_{-CH_2-}^{\circ}} \right] \quad [5.43]$$

o bien

$$I = 100 \left[z + \frac{\Delta G_{RX}^{\circ}}{\Delta G_{-CH_2-}^{\circ}} - \frac{\Delta G_z^{\circ}}{\Delta G_{-CH_2-}^{\circ}} \right] \quad [5.44]$$

El índice de retención de una parafina normal se ha definido como 100 veces su número de átomos de carbono, y el de una sustancia cualquiera RX, como 100 veces el número de átomos de carbono, z_{RX} de la parafina normal hipotética que tuviese la misma retención que dicho compuesto.

Teniendo en cuenta que la diferencia entre dos parafinas normales sucesivas es un grupo metileno, y que la diferencia entre sus índices de retención es de 100 unidades de índice, podemos considerar que para cualquier sustancia, su índice de retención puede tomarse como 100 veces el número aparente de grupos metileno de la parafina normal hipotética que presenta la misma retención, $\left(n\text{-CH}_2\text{-} \right)_{RX}$. Por tanto se tiene que:

$$I_{RX} = 100 z_{RX} = 100 \left(n\text{-CH}_2\text{-} \right)_{RX} \quad [5.45]$$

De esta expresión se deduce que para las parafinas normales su número de átomos de carbono puede tomarse aproximadamente como el cociente $\frac{\Delta G_z^\circ}{\Delta G_{-\text{CH}_2}^\circ}$, que representa el número de grupos metileno a que equivale la parafina. En consecuencia, el índice de retención de cualquier sustancia queda definido por:

$$I = 100 \frac{\Delta G_{RX}^\circ}{\Delta G_{-\text{CH}_2}^\circ} \quad [5.46]$$

tal como se deduce de la expresión [5.44].

5.2.1.3. El concepto de aditividad en el índice de retención

En general se acepta que la energía global de interacción entre las moléculas del soluto y del disolvente, supuestamente única responsable de la

retención del soluto en la columna, está compuesta de una serie de términos aditivos (37, 201-203). Expresando esta idea en función de energías libres de Gibbs de solución se tiene:

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{i=1}^m \Delta G_i^{\circ} = f(\Delta G_i^{\circ}) \quad [5.47]$$

donde ΔG° es la energía libre total de interacción entre la molécula del soluto y el disolvente, ΔG_i° representa la energía libre de Gibbs de cada tipo de interacción individual de la molécula del soluto con el disolvente, o energía libre de Gibbs de Interacción de cada grupo estructural de la molécula del soluto que genere una interacción pura con la fase estacionaria, representando la energía libre de disolución de dicho grupo en la fase, m es el número total de interacciones o grupos independientes considerados, y f representa una función lineal que obviamente carece de término independiente.

Puede demostrarse rigurosamente para soluciones regulares (204) y empíricamente para otros tipos de soluciones (37, 205-207) que

$$\Delta G_i^{\circ} = A_i X_i \quad [5.48]$$

donde A_i es un factor específico de un grupo estructural aislado i del soluto, independiente de la fase líquida, y X_i es un factor específico de la fase. Sustituyendo [5.48] en [5.47] tenemos:

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{i=1}^m A_i X_i = f(A_i X_i) \quad [5.49]$$

Los términos A_i y X_i son por tanto característicos de un tipo de interacción.

Sustituyendo [5.49] en [5.46] se tiene:

$$I = 100 \frac{\sum_{i=1}^m A_i X_i}{\Delta G^{\circ}_{-\text{CH}_2-}} = \sum_{i=1}^m a_i x_i \quad [5.50]$$

o bien

$$I = 100 \frac{f(A_i X_i)}{\Delta G^{\circ}_{-\text{CH}_2-}} = f(a_i x_i)$$

donde a_i representa un nuevo factor específico de cada grupo estructural aislado del soluto, igualmente independiente de la fase estacionaria, y x_i uno específico de la fase, y donde cada término $a_i x_i$ corresponde a un tipo distinto de interacción asociada a un grupo estructural concreto. De esta manera, según se deduce de la ecuación [5.50], el índice de retención de un soluto en una fase estacionaria puede considerarse como la suma de varias contribuciones de índice de retención correspondientes a las interacciones independientes respectivas de cada grupo estructural de su molécula con la fase estacionaria.

Para un compuesto hipotético que presentase únicamente un tipo i de interacción pura con la fase estacionaria, éste es, una interacción no afectada por ningún otro tipo de interacciones, se tendría que su índice de retención I_i en dicha fase vendría dado por [5.50] :

$$I_i = 100 \frac{A_i X_i}{\Delta G^{\circ}_{-\text{CH}_2-}} = a_i x_i \quad [5.51]$$

y puesto que los factores A_i y a_i son independientes de la fase estacionaria en que se determina el índice, podemos escribir para dicha fase que

$$X_i = \frac{\Delta G^{\circ}_{-\text{CH}_2-}}{100 A_i} I_i \quad [5.52]$$

o bien,

$$x_i = \frac{1}{a_i} I_i$$

es decir, su factor específico es directamente proporcional al índice de retención correspondiente a la interacción pura que lo genera.

Por tanto, para un soluto cualquiera que presente con la fase estacionaria varios tipos de interacciones originadas en los i grupos estructurales que lo forman, se tiene de [5.50] y [5.52] que su índice de retención en dicha fase viene dado por:

$$I = f \left(a_i \left(\frac{1}{a_i} \right) I_i \right) = f(I_i) \quad [5.53]$$

o bien expresado como sumatoria

$$I = \sum I_i$$

Es decir, el índice de retención de un compuesto viene dado como la suma de los índices de retención I_i asociados a cada uno de los grupos estructurales aislados que lo componen.

Lo anteriormente expuesto se basa en la hipótesis universalmente aceptada de la aditividad de las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, su aplicabilidad práctica presenta una seria dificultad. Dicha dificultad estriba en la adecuada determinación de los grupos estructurales aislados anteriormente aludidos. Por lo general estos grupos se han establecido identificándolos simplemente con los grupos que constituyen las funciones químicas en la molécula, considerando que actúan independientemente unos de otros y que la interacción que presentan con el disolvente es pura, ésto es, no se ve afectada por la presencia de otros grupos vecinos. Si bien se han establecido otras determinaciones más precisas, siguen sin considerar, al menos en toda su extensión, ni el tipo de entorno que los rodea, el tipo de influencia que ejerce, ni el alcance de la influencia de este entorno. Obviamente, tales planteamientos no son correctos, y si se quieren hacer determinaciones precisas estos dos tipos de fac

tores, deben ser tomados en consideración, de ahí la importancia de la elección adecuada de estos grupos.

5.2.1.4. Fundamento del nuevo método de caracterización y agrupamiento de fases estacionarias

Ante la ausencia de un criterio universal que permita determinar los grupos estructurales que produzcan interacciones puras, y en la creencia de que tales grupos no se dan en la práctica, se propone un nuevo modelo donde se establece que el tipo de interacción intermolecular soluto-fase estacionaria que debe considerarse, debe situarse a nivel de interacción molecular global, es decir, considerarla interacción intermolecular de toda la molécula, formada por diversos grupos de átomos con interacciones entre sí.

Este planteamiento fundamenta su validez en el esquema siguiente:

La energía de interacción intermolecular de un soluto cualquiera RX, con una fase estacionaria determinada, puede expresarse como una función lineal de las energías de interacción generadas por los grupos estructurales i que producen interacciones puras con dicha fase (ecuación [5.47]):

$$\Delta G_{RX}^{\circ} = f_{RX} (\Delta G_{i(puras)}^{\circ}) \quad [5.54]$$

La energía de interacción de cualquier otro soluto p con la misma fase estacionaria, puede expresarse como

$$\Delta G_p^{\circ} = f_p (\Delta G_{i(puras)}^{\circ}) \quad [5.55]$$

Eligiendo adecuadamente los grupos i de forma que sean los mismos en ambos casos, y relacionando un grupo adecuado de n solutos de tal forma que

en su conjunto contengan todos los grupos estructurales considerados en las expresiones [5.54] y [5.55], se puede expresar la energía libre de interacción del soluto RX como una función lineal de las energías libres de interacción de cada uno de los n solutos p del conjunto:

$$\Delta G_{RX}^0 = h_{RX} (\Delta G_p^0) \quad [5.56]$$

puesto que f_{RX} y f_p son funciones lineales de las mismas variables ΔG_i^0 (puras), siendo h_{RX} una función lineal, también sin término independiente, y refiriéndose se por supuesto a la misma fase estacionaria.

Analogamente, el índice de retención del soluto en esa fase, I_{RX} , viene dado según [5.53] por:

$$I_{RX} = f_{RX} (I_i) \quad [5.57]$$

donde f_{RX} es la misma función lineal que en [5.54] y los I_i tienen el mismo significado que en la ecuación [5.53]. Para los n solutos p elegidos se podrá escribir de manera similar

$$I_p = f_p (I_i) \quad [5.58]$$

donde f es también la misma función lineal que en [5.55]. Al igual que con las energías libres puede obtenerse fácilmente de [5.57] y las correspondientes n ecuaciones [5.58] que

$$I_{RX} = h_{RX} (I_p) \quad [5.59]$$

donde h_{RX} será la misma función lineal que en [5.56] para las nuevas variables I_p . Es decir, el índice de retención de un soluto en una fase dada puede expresarse

sarse como combinación lineal de los índices de retención en esa fase, de cualquier grupo adecuado de solutos que se elijan al efecto, y que denominaremos solutos patrones.

Una vez establecido un grupo de n solutos patrones, la ecuación [5.59] escrita en su forma desarrollada quedaría

$$I_{RX} = a I_1 + b I_2 + \dots + m I_n \quad [5.60]$$

Dicha expresión presenta dos tipos de factores: los coeficientes a, b, \dots, m y los índices I_1, I_2, \dots, I_n . Estos últimos, que son los índices de retención respectivos de los solutos patrones elegidos, constituyen los factores específicos de la fase estacionaria en cuestión, y quedan perfectamente determinados una vez que se establecen dichos solutos. Los coeficientes a, b, \dots, m constituyen los nuevos factores específicos del soluto RX, los cuales van asociados unívocamente al soluto y son independientes de la fase líquida. Su determinación se efectuará midiendo los índices de retención del soluto RX en al menos tantas fases estacionarias como solutos patrones se consideren. De esta manera, conociendo los índices de retención de estos patrones en dichas fases se obtiene el sistema de ecuaciones:

$$I_{RX}^{f_1} = a I_1^{f_1} + b I_2^{f_1} + \dots + m I_n^{f_1} \quad [5.61.1]$$

$$I_{RX}^{f_2} = a I_1^{f_2} + b I_2^{f_2} + \dots + m I_n^{f_2} \quad [5.61.2]$$

$$I_{RX}^{f_n} = a I_1^{f_n} + b I_2^{f_n} + \dots + m I_n^{f_n} \quad [5.61.n]$$

donde $I_p^{f_i}$ representa el índice de retención del patrón p en la fase f_i . La resolución de este sistema nos permite el cálculo de los coeficientes a, b, \dots, m .

Basados en el concepto de aditividad de índices de retención anteriormente expuesto, se propone un nuevo método para la caracterización y clasificación de fases estacionarias. Dicho método emplea como magnitudes de caracterización de una fase estacionaria las contribuciones de los índices de retención de cada soluto patrón elegido a la suma total de los índices de estos patrones en la fase. Cada una de estas contribuciones, que se expresan como porcentajes, la denominaremos porcentaje de índice, PI , y viene definida por la expresión:

$$PI_p^J = 100 \frac{I_p^J}{\sum_{p=1}^n I_p^J} \quad [5.62]$$

dónde el superíndice J se refiere a la fase estacionaria a caracterizar, el subíndice p se refiere a cada uno de los solutos patrones elegidos, y n es el número total de los patrones utilizados en la caracterización. Cada fase queda caracterizada por tantos parámetros como patrones se utilicen, ésto es, por sus n porcentajes de índice.

La ecuación [5.62] constituye en realidad una relativización de los índices de retención de los patrones en dicha fase, ya que se dividen por la suma total de estos índices en ella, y las magnitudes obtenidas, PI_p , evidentemente conservan entre sí los mismos valores relativos que los que presentan los índices de que se derivan. El objeto de esta relativización es la obtención de un tipo de magnitudes que nos permitan ponderar el comportamiento cromatográfico relativo de fases que presenten valores de índice de retención muy distintos con los patrones elegidos.

Determinemos la relación existente entre los índices de retención de dos solutos, RX y RY , en dos fases, j y k , cuyos índices de retención de los patrones son distintos, pero sus porcentajes de índice son iguales.

La expresión [5.60] nos permite establecer para los dos solutos RX y RY en la fase j las ecuaciones:

$$I_{RX}^j = a_1 I_1^j + b_1 I_2^j + \dots + m_1 I_n^j \quad [5.63.1]$$

$$I_{RY}^j = a_2 I_1^j + b_2 I_2^j + \dots + m_2 I_n^j \quad [5.63.2]$$

y análogamente en la fase k:

$$I_{RX}^k = a_1 I_1^k + b_1 I_2^k + \dots + m_1 I_n^k \quad [5.63.3]$$

$$I_{RY}^k = a_2 I_1^k + b_2 I_2^k + \dots + m_2 I_n^k \quad [5.63.4]$$

Sean S^j y S^k las sumas de los índices de los patrones en las respectivas fases, ésto es,

$$S^j = \sum_{p=1}^n I_p^j \quad [5.64.1]$$

$$S^k = \sum_{p=1}^n I_p^k \quad [5.64.2]$$

Multiplicando los dos términos de las ecuaciones [5.63.1] y [5.63.2] por $(100/S^j)$, y los de [5.63.3] y [5.63.4] por $(100/S^k)$, y haciendo uso de la expresión [5.62], se tiene para la fase j:

$$100 \frac{I_{RX}^j}{S^j} = a_1 P I_1^j + b_1 P I_2^j + \dots + m_1 P I_n^j \quad [5.65.1]$$

$$100 \frac{I_{RY}^j}{S^j} = a_2 P I_1^j + b_2 P I_2^j + \dots + m_2 P I_n^j \quad [5.65.2]$$

y para la fase k

$$100 \frac{I_{RX}^k}{S^k} = a_1 PI_1^k + b_1 PI_2^k + \dots + m_1 PI_n^k \quad [5.65.3]$$

$$100 \frac{I_{RY}^k}{S^k} = a_2 PI_1^k + b_2 PI_2^k + \dots + m_2 PI_n^k \quad [5.65.4]$$

Puesto que se supone que los porcentajes de índice de los patrones en ambas fases son iguales, ésto es, $PI_p^j = PI_p^k$, y dado que los coeficientes específicos a, b, \dots, m de los solutos son constantes e independientes de las fases, los segundos términos de las ecuaciones [5.65.1] y [5.65.3] son iguales, y por tanto también lo serán los primeros, es decir,

$$\frac{I_{RX}^j}{S^j} = \frac{I_{RX}^k}{S^k} \quad [5.66.1]$$

Con un razonamiento análogo para el soluto RY (ecuaciones [5.65.2] y [5.65.4]) se obtiene

$$\frac{I_{RY}^j}{S^j} = \frac{I_{RY}^k}{S^k} \quad [5.66.2]$$

Finalmente, dividiendo miembro a miembro las ecuaciones [5.66.1] y [5.66.2] obtenemos:

$$\frac{I_{RX}^j}{I_{RY}^j} = \frac{I_{RX}^k}{I_{RY}^k} \quad [5.67]$$

Es decir, para las condiciones indicadas se conserva la relación de los índices de retención de los compuestos en ambas fases, independientemente del valor absoluto que tengan en las mismas. Para que la ecuación [5.67] sea absolutamente

general, y dado que cualquiera de los solutos puede ser una parafina normal, cuyo valor del índice en cualquiera de las fases es por definición igual a cien veces su número de átomos de carbono, deberá verificarse además que los índices de los solutos necesariamente han de ser iguales en ambas fases. Por tanto, se deduce que las fases que tienen iguales porcentajes de índice de los patrones, producen separaciones que dan lugar a índices de retención iguales y por tanto las separaciones son absolutamente equivalentes.

Caracterizadas las fases estacionarias de acuerdo con los parámetros anteriormente propuestos, el paso inmediato es proceder a una clasificación de éstas, es decir, tratar de reunir en grupos aquellas fases que presenten analogías o semejanzas en su comportamiento cromatográfico.

De acuerdo con el esquema propuesto, dos fases estacionarias serán cromatográficamente semejantes, esto es, pertenecerán al mismo grupo, cuando sus porcentajes de índice, PI_p , patrón a patrón, coincidan dentro de los límites previamente fijados.

La idea que yace bajo esta afirmación es que la separación de dos sustancias en una columna cromatográfica depende de que presenten índices de retención diferentes, con independencia de que su valor absoluto sea alto o bajo.

Al objeto de efectuar la clasificación de las fases se establece para cada una de ellas los correspondientes límites superior e inferior que nos permitan llevar a cabo las comparaciones. Para ello se fija previamente un margen de tolerancia, ϵ , y a partir de él se determinan los límites superior e inferior de cada patrón en las fases a clasificar. Dichos límites vienen determinados por las expresiones:

$$LS_p^J = \left(1 + \frac{\epsilon}{100}\right) PI_p^J \quad [5.68]$$

$$LI_p^J = \left(1 - \frac{\epsilon}{100}\right) PI_p^J \quad [5.69]$$

donde LS_p^J y LI_p^J son respectivamente los límites superior e inferior para el patrón p en la fase J , y ϵ es el margen de tolerancia expresado como porcentaje del PI , y que debido a la relatividad de la magnitud PI puede tomarse como único para cada patrón y fase.

5.2.2. Datos de partida

De acuerdo con las ecuaciones [5.54] a [5.59] cualquier grupo adecuado de solutos puede ser utilizado para caracterizar fases estacionarias y establecer analogías de comportamiento cromatográfico entre ellas. Sin embargo, cuanto mejor elegido esté el grupo de patrones, y cuanto mayor sea el número de sustancias incluidas en él, mayor será la probabilidad de incluir información sobre los grupos estructurales puros a que se ha aludido en el apartado anterior (5.2.1.4.), y por tanto, la predicción de índices de retención de sustancias en general podría efectuarse dentro de unos márgenes más estrictos. Esto trae como consecuencia que la caracterización de fases estacionarias y la posible clasificación derivada de ella, deberá apoyarse en un conjunto apropiado de patrones de caracterización.

Hasta la fecha, el grupo de diez patrones establecido por McReynolds (7) reúne aceptablemente ambos requisitos y, entre todos los grupos propuestos, es el que presenta mayor difusión. Ambos motivos han dado lugar a que se haya seleccionado dicho grupo para la aplicación del método de caracterización propuesto en esta memoria.

Dada la relación directa existente entre los parámetros termodinámicos y el índice de retención (ecuaciones [5.41] a [5.46]), y la probada conveniencia de esta magnitud para la identificación y caracterización de sustancias, se han utilizado como datos de partida los valores de los índices de retención obtenidos a partir de la tabla de constantes de McReynolds (7).

Por las anteriores razones expuestas de fiabilidad y difusión, se han seleccionado para aplicar el método de caracterización las 226 fases tabuladas por McReynolds (7), en las que se han realizado tres correcciones de datos (43): la constante del patrón 1,4-dioxano de la fase Hallcomid M-18 OL se toma como 111 en vez del valor 211 de la tabla; la constante del patrón 2-octino de la fase Tergitol NPX se toma como 139 en vez del valor 39; y finalmente, la constante para el patrón cis-hidrindano de la fase CW 4000 Monoestearato se toma como 145 en lugar del valor tabulado de 45.

La lista de los patrones se ha ofrecido en la tabla 5.1. El conjunto de fases estacionarias aparece en la tabla V.2, donde se indica para cada fase el número de identificación para tablas sucesivas, el nombre comercial, la naturaleza química, y el valor de la polaridad media tal como fue determinada por McReynolds, esto es, sumando las constantes correspondientes a los valores benceno, n-butanol, 2-pentanona, 1-nítropropano y piridina.

5.2.3. Resultados

La caracterización y clasificación de las 226 fases presentadas en la tabla V.2 han sido llevadas a cabo con ayuda de un programa escrito en FORTRAN IV que se describe en el capítulo VIII de esta memoria bajo el nombre de "CLASF".

5.2.3.1. Caracterización de fases estacionarias

La tabla V.3 muestra los valores de los porcentajes de índice de los diez patrones considerados para las 226 fases citadas, obtenidos de acuerdo con la ecuación [5.62] .

5.2.3.2. Clasificación de fases estacionarias

a.- Márgenes de tolerancia

La comparación de fases estacionarias a través de los porcentajes de índice de cada uno de los patrones, exige el establecimiento de unos márgenes de error o tolerancia que permitan determinar la semejanza de las mismas como consecuencia de la equivalencia, patrón a patrón, de los porcentajes de índice correspondientes.

En el trabajo aquí presentado se han utilizado como márgenes de tolerancia los valores del 1.0, 1.5 y 2.0% de cada porcentaje de índice, de modo que la semejanza de fases se ha llevado a tres niveles distintos. El error, expresado como tanto por ciento, se aplica en cada caso sobre el porcentaje de índice de cada uno de los patrones de la fase en cuestión; de manera que si el porcentaje de índice de un patrón en una fase dada fuera p.ej. del 9.0%, se tomarían como porcentajes equivalentes para ese patrón, de acuerdo con los tres márgenes de error antes señalados, los comprendidos entre 9.0 ± 0.09 , 9.0 ± 0.135 y 9.0 ± 0.18 respectivamente.

El efecto de estos márgenes de error en unidades de índice de retención se presenta en la tabla V.4, donde se ofrecen tres ejemplos de fases estacionarias elegidas de modo que sus polaridades medias tomen un valor bajo, medio y alto, de acuerdo con la escala de la tabla V.2.

TABLA V.1

Patrones propuestos por McReynolds (7) para la caracterización de fases estacionarias y grupos de sustancias que caracterizan

Nº de Patrón	Símbolo	Patrón	Grupos de sustancias que se espera presenten comportamiento semejante en la fase estacionaria
1	x'	benceno	aromáticos, olefinas
2	y'	n-butanol (etano)*	alcoholes, nitrilos, ácidos débiles
3	z'	2-pentanona (metil-etil cetona)*	cetonas, éteres, aldehídos, ésteres, epóxidos, dimetilamina derivados
4	u'	1-nitropropano (nitro-metano)*	nitro y nitrilo derivados
5	s'	piridina	piridina, bases, particularmente N-heterociclos aromáticos
6	H	2-metil-2-pentanol	compuestos de cadena ramificada, particularmente alcoholes
7	J	1-iodobutano	compuestos halogenados
8	K	2-octino	acetilenos (olefinas)
9	L	1,4-dioxano	éteres, bases
10	M	cis-hidrindano	esteroides no polares, estructuras terpénicas y naftalénicas

Notas:

- Los cinco primeros patrones se corresponden a los propuestos por Rohrschneider

* Entre paréntesis patrón de Rohrschneider al que sustituye.

TABLA V.2
 Clave de identificación de fases estacionarias

Nº de fase	Fase estacionaria	Naturaleza química	Polaridad media
1	Escualano	2,6,10,15,19,23-hexametil tetracosano	0
2	Escualeno	" "	7
3	Hexatriacontano	Hidrocarburo	23
4	Nujol	Acetate de parafina	33
5	Mineral oil	" "	38
6	Parafina líquida	" "	39
7	Convoll 20	Hidrocarburo	74
8	Aplezon M	" "	138
9	Aplezon L	" "	143
10	Aplezon L tratado	" "	146
11	Polibuteno 32	" "	156
12	Monten Wax	" "	159
13	Polibuteno 128	" "	159
14	Aplezon L	" "	166
15	DC 330	Metil silicona	203
16	SF 96	100% metil silicona	205
17	Aplezon J	Hidrocarburo	207
18	Aplezon N	" "	216
19	SE 30	100% metil silicona	217
20	E-301	" "	221
21	OV-1	100% dimetil silicona	222
22	UC L 46	Metil silicona	222
23	SE 31	99% metil, 1% vinil silicona	223
24	W 982	Metil, 0.15% vinil silicona	224
25	SE-33	99% metil, 1% vinil silicona	225
26	M y B aceite silicona	100% metil silicona	227
27	DC 200	" " "	227
28	OV-101	100% dimetil silicona	229
29	DC 410	100% metil silicona	234
30	DC silastic 401	Metil silicona	234
31	Versilube F-50	90% metil, 10% triclorofenil silicona	240
32	DC 11	Metil silicona (10% sílice)	276
33	DC 510	95% metil, 5% fenil silicona	296
34	SE-52	" " "	334
35	SE-54	94% metil, 1% vinil, 5% fenil silicona	337

- Continúa -

TABLA V.2 (Continuación)

Nº de fase	Fase estacionaria	Naturaleza química	Polaridad media
36	DC 560	11% paraclorofenil silicona	342
37	DC 556	90% metil, 10% fenil silicona	391
38	Estearato de butilo	Ester	398
39	OV-3	90% Metil, 10% fenil silicona	423
40	Beeswax	Hidrocarburo	424
41	Fluorolube HG 1200	Polímero de cloruro de trifluoro vinilo	495
42	Kel F Wax	Polímero de clorotrifluoroetileno	495
43	Apiezon H	Hidrocarburo	506
44	Estearato de Butoxietilo	Ester	507
45	Halocarbon Wax	Halocarburo	508
46	OV-7	80% metil, 20% fenil silicona	592
47	DC 550	25% fenil silicona	620
48	Apiezon W	Hidrocarburo	625
49	Sebacato de dinonilo	Ester	635
50	Octoil S	Di-2-etilhexil sebacato	648
51	Sebacato de dioctilo	Ester	651
52	Diethex sebacato	Di (2-etilhexil) sebacato	653
53	DC 703	25% fenil silicona	654
54	DC 702	25% fenil silicona	658
55	DC 550	25% fenil silicona	663
56	Adipato de diisodécilo	Ester	668
57	DINA	"	681
58	Ftalato de dicitridécilo	"	686
59	Diethex tetraclophth	Bis (2-etilhexil) tetracloftalato	693
60	DEG Estearato	Estearato de Dietilén glicol	697
61	Octil-decil Adipato	Ester	704
62	Ftalato de dilaurilo	"	707
63	Adipato de diisooctilo	"	709
64	TMP Tripelargonato	Tripelargonato de trimetilol propano	728
65	Adipato de diisooctilo	Ester	735
66	Ftalato de diisodécilo	Ester	767
67	OV-11	65% metil, 35% fenil silicona	786
68	Ftalato de dinonilo	Ester	803
69	Triton X-400	-	806
70	Triethex fosfato	Ester	823

TABLA V.2 (Continuación)

Nº de fase	Fase estacionaria	Naturaleza química	Polaridad media
71	DC 710	50% fenil sílicona	827
72	Flexol GPE	---	829
73	Ftalato de dioctilo	Ester	831
74	Diethex ftalato	Di-2-etilhexil ftalato	831
75	Ftalato de dioctilo	Ester	842
76	Hallcomid M-18	N,N-dimetil estearamida	845
77	Ftalato de diisooctilo	Ester	858
78	Ftalato de buoctilo	Ftalato de butil octilo	868
79	OV-17	50% metil, 50% fenil sílicona	884
80	Hallcomid M-18 OL	Dimetil oleilamida	916
81	Flexol 8NB	2-2'-(2-etil hexanamida)-dietil di 2-etil hexoato	953
82	SP-392	55% fenil sílicona	955
83	Span 60	Monoestearato de sorbitan	967
84	Versamid 930	Amida	969
85	Hercoflex 600	---	969
86	Versamid 930	Amida	986
87	Versamid 940	Resina de poliamida	989
88	Estearato de zinc	Ester	993
89	Ucon LB-550-X	Polipropilén glicol	996
90	Span 80	Monooleato de sorbitan	1017
91	UCON 50-HB 1800 X	Poliálquilén glicol	1020
92	Castorwax	Aceite de castor hidrogenado	1023
93	Flexol B-400	Polipropilén glicol	1050
94	OV-22	35% metil, 65% fenil sílicona	1075
95	Triton X-200	Octilfenoxipolietoxi etanol	1081
96	PPG 2000	Polipropilén glicol	1085
97	Estymox	---	1087
98	Trimer Acido	Acido	1088
99	Pluracol P-2010	Polipropilén glicol	1091
100	Atpet 200	Ester	1100
101	UCON LB-1715	Poliálquilén glicol	1119
102	Dibutoxyet Adipato	Adipato de di (butiloxetilo)	1148
103	Thanol PPG 1000	Polipropilén glicol	1150
104	Acetyltribu citrato	Citrato de acetil tributilo	1152
105	Diethex ftalato	Ftalato de Di-2-etilhexilo	1157

TABLA V.2 (Continuación)

Nº de fase	Fase estacionaria	Naturaleza química	Polaridad media
106	Ftalato de didecilo	Ester	1159
107	Elastex 50-B	—	1161
108	Dicyclohexyl Phth	Ftalato de dicitohexilo	1170
109	OV-25	25% metil, 75% fenil silicona	1175
110	Pluronic L81	Glicol	1183
111	OS 124	Eter de polifenilo (5 anillos)	1216
112	Citrato de tributilo	Ester	1220
113	GE SR 119	Resina de silicona	1238
114	OS 138	Eter de polifenilo (6 anillos)	1249
115	Diethoxyet sebacato	Sebacato de bis (2-etoxietilo)	1262
116	Dibutoxyet Phth	Ftalato de bis (2-butoxietilo)	1265
117	Dibutoxyet Phth	Ftalato de di (butoxietilo)	1302
118	Tri (Butoxyethyl) P04	Fosfato de tri (butoxiétilc)	1338
119	Zonyl E-91	Canforato de fluoroalquilo	1370
120	NPG sebacato	Sebacato de neopentil glicol	1394
121	Escualeno	Hidrocarburo	1404
122	UCON 50-HB-280 X	Poliálquilenglicol	1419
123	Polytergent J-300	Glicol	1419
124	Fosfato de tricresilo	Ester	1420
125	SA1B	Acetato isobutirato de sucrosa	1426
126	Paraplex G-25	—	1436
127	Ethomeen 18/25	Amina	1464
128	Polytergent J-400	Glicol	1472
129	Oronite NIW	Glicol	1494
130	QF-1	50% 3,3,3-trifluoropropil silicona	1500
131	PPG sebacato	Sebacato de polipropilén glicol	1501
132	UCON 50-HB-660	Poliálquilén glicol	1511
133	OV-210	50% 3,3,3-trifluoropropil silicona	1520
134	UCON 50-HB-3520	Poliálquilén glicol	1522
135	Ethofat 60/25	Estearato de polietilenoxi glicol	1530
136	Ethomeen S125	Polióxietilén amina	1532
137	Igepal CO-630	Isooctil fenoxi-poli (etilenoxi) etanol	1552
138	LSX-3-0295	50% 3,3,3 trifluoropropil, 1% vinil silicona	1557
139	Pluronic P 85	Glicol	1561
140	Pluronic P 65	Glicol	1581

TABLA V.2 (Continuación)

Nº de fase	Fase estacionaria	Naturaleza química	Polaridad media
141	Tergitol NPX	Nonilfenil éter de polietilén glicol	1581
142	UCON 50-HB-2000	Poliálquilén glicol	1582
143	Cresyl Diphenyl P04	Fosfato de cresil difenilo	1584
144	Emulphor ON-870	Ariloxipolietilenoxtetanol	1587
145	Emulphor ON-870	"	1589
146	Polytergent B-350	Glicol	1602
147	Pluronic L35	Glicol	1616
148	Polytergent G-300	Glicol	1629
149	Igepal CO-710	Nonilfenoxipolietoxi etanol	1630
150	Triton X-100	Octilfenoxipolietoxi etanol	1634
151	Polyglycol 15-200	Glicol	1634
152	Stepan DS-60	—	1690
153	Diethoxyet Phth	Bis (2-etoxietil) ftalato	1704
154	UCON 50-HB-5100	Poliálquilén glicol	1706
155	Siponate DS-10	Sulfonato sódico de dedecilbenceno	1720
156	Renex 678	Surfactante de etilén óxido-nonil fenol	1726
157	Igepal CO-730	Nonilfenoxipolietoxi etanol	1728
158	XE-60	25% 2-clanoetil sílicona	1785
159	OV-225	25% 3-clanopropil, 25% fenil sílicona	1813
160	Bis (Ethoethoet) Phth	Ftalato de Di (etoxietoxietilo)	1817
161	NPGA	Adipato de neopentil glicol	1849
162	NPGA	" " "	1871
163	UCON 75-H-90000	Poliálquilén glicol	1882
164	Pluronic F88	Glicol	1931
165	Igepal CO 880	Nonilfenoxipoli (etilenoxi) etanol	1939
166	Surfonic N 300	Alquil-aril poliéter alcohol	1947
167	Pluronic F 68	Glicol	1949
168	Triton X-305	Octilfenoxipolietoxi etanol	1951
169	HI EFF 8BP	Ciclohexano dimetanol succinato	2006
170	CHDMS	" " "	2017
171	CW 4000 monoestearato	Copolímero de polietilén glicol y estearato	2052
172	Zonyl E-7	Tetra (fluoroalquil)-1,2,4,5-tetracarboxi benceno	2064
173	Paraplex G-40	—	2081
174	CW 4000 Monoestearato	Copolímero de polietilén glicol y estearato	2093
175	Quadrol	N,N',N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil) etileno diamina	2103

TABLA V. 2 (Continuación)

Nº de fase	Fase estacionaria	Naturaleza química	Polaridad media
176	NPGS	Succinato de neopentil glicol	2115
177	NPGS	" " "	2120
178	NPGS	" " "	2146
179	Igepal CO 990	Nonil fenoxi-poli (etileno) etanol	2166
180	EGSP-Z	Copolímero de succinato de etileno y fenil silicona (ci)	2278
181	Carbowax 20M	Poliéterilén glicol, pmm 15000-20000	2308
182	Carbowax 20M-TPA	Poliéterilén glicol, pmm 15000-20000 tratado con ácido tereftálico	2318
183	Epon 1001	Resina de epiclorohidrin-bisfenol A, pmm 900	2319
184	Carbowax 6000	Poliéterilén glicol, pmm 6000-7500	2320
185	MER-21	—	2320
186	PEG 4000	Poliéterilén glicol, pmm 3000-3700	2353
187	Et Glycol Isophth	Isoftalato de etilén glicol	2427
188	XF-1150	50% cianoetil silicona	2495
189	Sorbitol Hexaacetato	Ester	2532
190	FFAP	Carbowax 20M tratado con ácido nitrotereftálico	2546
191	STAP	Fase para análisis de esteroides	2568
192	Carbowax 1000	Poliéterilén glicol, pmm 950-1050	2587
193	Octaacetato de sucrosa	Ester	2615
194	MER 2	—	2637
195	PEG 600	Poliéterilén glicol	2646
196	Succinato de Butanediol	Ester	2657
197	EGA	Adipato de etilén glicol	2673
198	EGA	" " "	2681
199	Et glycol adipato	" " "	2692
200	Succinato de butanediol	Ester	2707
201	PDEAS	Succinato de fenil dietanolamina	2741
202	Reoplex 400	Poli (adipato de propilén glicol)	2750
203	LAC-1-R-296	Adipato de dietilén glicol	2754
204	DEG Adipato	" " "	2764
205	Carbowax 1540	Poliéterilén glicol, pmm 1300-1600	2770
206	Resoflex R 296	Adipato de dietilén glicol	2787
207	LAC-2-R-446	DEGA entrecruzado con pentaeritritol	2820
208	EGSS-Y	Copolímero de etilén succinato con metil silicona (ci)	2835
209	Hyprose SP-80	Octakis (2-hidroxipropil) sucrosa	2936
210	ECNSS-M	Copolímero de etilén succinato con cianoetil silicona (ci)	3227

TABLA V.2 (Continuación)

Nº de fase	Fase estacionaria	Naturaleza química	Polaridad media
211	Diglycerol	Diglicerol	3287
212	DEGS Supelco 1045	Diethylenglicol succinato	3300
213	EGSS-X	Copolímero de etilén succinato con metil silicona (cb)	3388
214	DEGS	Succinato de dietilén glicol	3430
215	Et glycol phthalate	Ftalato de etilén glicol	3440
216	DEGS Supelco 1303	Succinato de dietilén glicol	3504
217	DEGS	" " "	3543
218	LAC-3-R-728	" " "	3555
219	Glicol succinato	Ester	3708
220	THEED	N,N,N',N' tetrakis (2-hidroxiethyl) etilén diamina	3725
221	Tetracloroetoxi PE	Pen taeritrol tetracloroetilado	3742
222	EGS	Succinato de etilenglicol	3759
223	TCEP	1,2,3-tris (cianoetoxi) propano	4145
224	TCEP	1,2,3-tris (2-cianoetoxi) propano	4158
225	Cianoetil sucrosa	Cianoetil sucrosa	4382
226	BCEF	N,N, bis (2-cianoetil) formamida	4644

Notas: pmm = peso molecular medio.

El hecho de que aparezcan algunas fases repetidas es debido a que proceden de diferentes fabricantes.

(ci): Contenido intermedio en sillicona.

(cb): Contenido bajo en sillicona.

TABLA V.3

PORCENTAJES DE CONTRIBUCION DE INDICE DE RETENCION DE LOS PATRONES DE MCREYNOLDS										
Nº1 FASE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	9.032	8.160	8.672	9.018	9.668	9.544	11.314	11.632	9.046	13.914
2	9.033	8.163	8.674	9.033	9.682	9.544	11.298	11.630	9.047	13.895
3	9.137	8.134	8.574	8.972	9.755	9.481	11.377	11.583	9.055	13.932
4	9.083	8.164	8.631	9.629	9.742	9.495	11.347	11.567	9.056	13.886
5	9.082	8.151	8.630	9.027	9.753	9.493	11.356	11.548	9.082	13.877
6	9.092	8.161	8.613	9.024	9.749	9.476	11.365	11.543	9.078	13.898
7	9.065	8.209	8.630	9.092	9.785	9.513	11.321	11.498	9.079	13.808
8	9.146	8.183	8.584	9.119	9.881	9.386	11.365	11.379	9.119	13.839
9	9.138	8.164	8.565	9.125	9.885	9.378	11.379	11.366	9.138	13.861
10	9.143	8.195	8.562	9.116	9.904	9.383	11.345	11.359	9.130	13.841
11	8.987	8.253	8.680	9.253	9.853	9.440	11.227	11.320	9.253	13.733
12	9.006	8.684	8.590	9.019	9.997	9.528	11.177	11.337	9.046	13.616
13	9.021	8.156	8.675	9.220	9.859	9.367	11.269	11.296	9.274	13.824
14	9.143	8.213	8.585	9.156	9.914	9.382	11.349	11.322	9.130	13.807
15	8.856	8.524	8.896	9.481	9.774	9.588	10.878	11.463	9.242	13.298
16	8.841	8.548	8.894	9.479	9.785	9.585	10.875	11.460	9.240	13.294
17	9.099	8.243	8.612	9.231	9.955	9.389	11.325	11.272	9.165	13.708
18	9.086	8.284	8.613	9.257	9.954	9.402	11.295	11.256	9.165	13.688
19	8.854	8.522	8.893	9.490	9.808	9.556	10.881	11.438	9.251	13.307
20	8.845	8.554	8.885	9.507	9.785	9.560	10.871	11.427	9.256	13.308
21	8.855	8.537	8.882	9.490	9.808	9.557	10.880	11.436	9.252	13.302
22	8.897	8.553	8.884	9.463	9.797	9.572	10.870	11.426	9.255	13.293
23	8.854	8.523	8.894	9.489	9.820	9.555	10.866	11.435	9.264	13.301
24	8.850	8.533	8.890	9.499	9.803	9.565	10.874	11.430	9.260	13.295
25	8.862	8.519	8.889	9.511	9.802	9.563	10.873	11.429	9.259	13.294
26	8.827	8.563	8.907	9.516	9.820	9.569	10.852	11.421	9.264	13.261
27	8.850	8.559	8.890	9.499	9.816	9.565	10.861	11.430	9.260	13.269
28	8.859	8.555	8.885	9.507	9.811	9.560	10.869	11.424	9.256	13.275
29	8.858	8.541	8.898	9.505	9.809	9.558	10.865	11.419	9.267	13.281
30	8.848	8.558	8.901	9.462	9.839	9.562	10.856	11.410	9.271	13.273
31	8.860	8.530	8.899	9.506	9.835	9.572	10.877	11.391	9.281	13.250
32	8.796	8.875	8.862	9.466	9.912	9.531	10.779	11.343	9.256	13.181
33	8.832	8.532	8.949	9.452	9.848	9.535	10.864	11.372	9.287	13.130
34	8.847	8.550	8.937	9.686	9.893	9.480	10.881	11.326	9.312	13.109
35	8.850	8.541	8.941	9.669	9.883	9.496	10.863	11.315	9.315	13.108

TABLA V.3 (Continuación)

PORCENTAJES DE CONTRIBUCION DE INDICE DE RETENCION DE LOS PATRONES DE MCREYNOLDS										
NO. FASE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
36	8.832	8.535	8.987	9.496	9.889	9.528	10.856	11.294	9.322	13.061
37	8.807	8.513	9.024	9.428	9.930	9.483	10.849	11.359	9.330	12.678
38	8.853	8.917	8.828	9.746	9.823	9.886	10.907	11.098	9.121	12.821
39	8.829	8.563	8.969	9.630	9.970	9.438	10.856	11.236	9.349	12.959
40	8.815	8.665	8.713	9.372	10.398	9.828	10.879	10.955	9.207	12.969
41	8.839	8.261	9.303	9.594	10.257	9.517	10.421	11.224	9.517	12.668
42	8.868	8.229	9.281	9.457	10.208	9.557	10.446	11.247	9.557	12.650
43	8.927	8.475	8.877	10.068	10.381	9.228	10.920	10.832	9.215	13.077
44	8.847	9.047	8.859	9.633	9.933	9.883	10.819	10.993	9.171	12.615
45	8.856	8.268	9.293	9.944	10.281	9.506	10.432	11.232	9.556	12.633
46	8.818	8.586	9.013	10.651	10.100	9.367	10.821	11.077	9.453	12.714
47	8.822	8.567	9.028	10.672	10.120	9.356	10.824	11.079	9.489	12.644
48	8.911	8.790	8.802	9.784	10.342	9.457	11.045	10.706	9.251	12.912
49	8.746	9.196	8.928	10.656	9.938	9.974	10.704	10.838	9.245	12.334
50	8.794	9.182	8.903	10.680	9.971	9.971	10.747	10.796	9.219	12.336
51	8.792	9.192	8.913	10.090	9.968	9.968	10.745	10.793	9.217	12.321
52	8.788	9.188	8.909	10.645	9.988	9.964	10.739	10.788	9.224	12.327
53	8.788	8.596	9.078	10.139	10.115	9.391	10.814	11.079	9.500	12.502
54	8.792	8.599	9.069	10.129	10.129	9.394	10.803	11.080	9.515	12.489
55	8.828	8.588	9.033	10.115	10.152	9.346	10.813	11.042	9.502	12.581
56	8.748	9.195	8.942	10.114	9.993	9.957	10.694	10.790	9.280	12.289
57	8.751	9.209	8.956	10.137	9.981	9.969	10.680	10.788	9.282	12.247
58	8.767	8.984	9.020	10.200	10.104	9.742	10.766	10.742	9.261	12.416
59	9.161	8.680	8.856	9.494	10.423	9.546	10.736	10.652	9.509	12.503
60	8.625	9.419	8.818	9.563	10.706	10.069	10.326	10.610	9.323	12.342
61	8.784	9.228	8.552	10.140	9.956	9.972	10.680	10.776	9.276	12.192
62	8.768	8.980	8.968	10.132	10.288	9.724	10.768	10.720	9.244	12.389
63	8.744	9.248	8.972	10.184	9.992	10.004	10.663	10.747	9.272	12.175
64	8.797	9.215	8.940	10.134	10.050	9.943	10.683	10.695	9.322	12.222
65	8.725	9.274	8.988	10.217	10.014	10.002	10.623	10.742	9.310	12.103
66	8.747	9.055	9.067	10.325	10.135	9.767	10.693	10.661	9.305	12.224
67	8.847	8.577	9.046	10.206	10.277	9.257	10.792	10.933	9.585	12.479
68	8.682	9.119	9.131	10.416	10.122	9.803	10.617	10.688	9.343	12.080
69	8.499	10.892	8.535	9.761	9.784	10.704	10.527	10.338	8.829	12.130
70	8.512	10.322	8.747	10.193	9.770	10.757	10.451	10.440	8.900	11.909

-Continúa-

TABLA V.3 (Continuación)

PORCENTAJES DE CONTRIBUCION DE INDICE DE RETENCION DE LOS PATRONES DE MCREYNOLDS										
NO. FASE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
71	8.833	8.589	9.066	10.228	10.332	9.263	10.762	10.914	9.623	12.390
72	8.729	9.341	8.975	10.250	10.075	10.016	10.625	10.601	9.361	12.006
73	8.737	9.101	9.112	10.414	10.156	9.769	10.672	10.637	9.312	12.091
74	8.736	9.099	9.111	10.413	10.155	9.768	10.671	10.636	9.311	12.101
75	8.765	9.105	9.093	10.352	10.193	9.760	10.650	10.638	9.315	12.089
76	8.582	10.060	8.876	10.247	9.907	10.458	10.552	10.423	8.911	11.983
77	8.717	9.138	9.114	10.445	10.188	9.791	10.620	10.620	9.348	12.020
78	8.735	9.131	9.131	10.459	10.168	9.772	10.645	10.599	9.329	12.031
79	8.871	8.555	9.066	10.244	10.353	9.215	10.766	10.870	9.629	12.352
80	8.588	10.069	8.912	10.313	10.000	10.428	10.544	10.405	8.854	11.887
81	8.597	9.688	9.079	10.468	10.078	10.181	10.514	10.388	9.194	11.811
82	8.900	8.555	9.093	10.305	10.395	9.206	10.769	10.814	9.693	12.230
83	8.467	9.746	8.969	9.735	10.935	10.181	10.283	10.238	9.529	11.917
84	8.635	10.201	8.669	9.758	10.280	10.348	10.530	10.189	9.100	12.289
85	8.725	9.398	9.067	10.413	10.185	10.002	10.493	10.470	9.466	11.781
86	8.621	10.216	8.723	9.764	10.273	10.352	10.522	10.160	9.096	12.275
87	8.619	10.225	8.732	9.773	10.270	10.350	10.519	10.157	9.094	12.261
88	8.389	9.646	8.060	8.812	14.605	9.259	10.199	10.222	8.601	12.208
89	8.754	9.776	8.913	10.162	10.276	9.844	10.378	10.582	9.436	11.877
90	8.478	9.677	9.010	9.812	10.931	10.140	10.310	10.253	9.552	11.836
91	8.767	9.773	8.903	10.180	10.293	9.818	10.383	10.575	9.434	11.874
92	8.572	9.631	9.034	9.923	10.644	10.047	10.396	10.295	9.574	11.883
93	8.705	9.830	8.953	10.246	10.303	9.909	10.325	10.527	9.448	11.753
94	8.984	8.598	9.040	10.333	10.520	9.095	10.719	10.753	9.747	12.211
95	8.635	9.858	8.960	10.295	10.497	9.757	10.351	10.340	9.487	11.820
96	8.722	9.873	8.935	10.230	10.331	9.895	10.319	10.487	9.471	11.738
97	8.785	9.431	9.008	10.433	10.311	9.932	10.556	10.322	9.442	11.780
98	8.319	9.589	8.798	9.268	11.953	10.291	10.157	10.001	9.689	11.872
99	8.724	9.873	8.936	10.241	10.330	9.895	10.308	10.486	9.471	11.736
100	8.468	9.703	9.046	9.670	10.994	10.126	10.282	10.181	9.603	11.728
101	8.718	9.851	8.963	10.265	10.373	9.896	10.295	10.451	9.474	11.684
102	8.730	9.592	9.117	10.520	10.322	10.012	10.344	10.443	9.493	11.427
103	8.657	9.982	8.866	10.258	10.402	9.982	10.247	10.402	9.485	11.617
104	8.714	9.488	9.167	10.662	10.306	9.997	10.284	10.428	9.521	11.412
105	8.703	9.322	9.278	10.736	10.316	9.830	10.426	10.404	9.454	11.531

-175-

-Continúa-

TABLA V.3 (Continuación)

NO. FASE	PORCENTAJES DE CONTRIBUCIÓN DE INDICE DE ATENCIÓN DE LOS PATRONES DE MCREYNOLDS									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
106	8.711	9.330	5.275	10.732	10.312	9.838	10.423	10.401	9.451	11.527
107	8.738	9.311	5.212	10.689	10.336	9.785	10.490	10.402	9.433	11.603
108	8.774	9.302	5.148	10.630	10.367	9.730	10.564	10.378	9.422	11.685
109	9.004	8.603	9.048	10.369	10.608	9.037	10.695	10.705	9.806	12.125
110	8.740	9.913	8.926	10.319	10.396	9.880	10.286	10.407	9.497	11.635
111	8.918	8.789	8.154	10.304	10.544	9.327	10.617	10.499	9.897	11.930
112	8.607	9.589	8.175	10.661	10.497	10.005	10.235	10.300	9.645	11.305
113	8.815	8.912	9.127	10.397	10.742	9.310	10.505	10.483	9.805	11.904
114	8.924	8.796	9.138	10.313	10.602	9.309	10.623	10.441	9.907	11.948
115	8.712	9.709	9.080	10.532	10.543	10.055	10.261	10.304	9.513	11.290
116	8.706	9.442	9.247	10.720	10.460	9.821	10.352	10.319	9.518	11.413
117	8.712	9.487	9.250	10.756	10.444	9.810	10.337	10.304	9.541	11.359
118	8.521	10.335	8.972	10.642	10.131	10.142	10.131	10.142	9.208	11.129
119	8.405	9.017	10.165	11.046	10.648	9.929	9.650	10.047	10.187	10.906
120	8.706	9.677	8.991	10.311	10.617	9.994	10.279	10.025	9.614	11.387
121	8.517	9.850	9.152	10.379	11.035	9.924	10.135	9.966	9.723	11.320
122	8.734	10.016	8.987	10.355	10.534	9.913	10.197	10.218	9.576	11.270
123	8.643	10.064	8.990	10.348	10.601	10.064	10.180	10.106	9.569	11.235
124	8.706	9.567	9.210	10.775	10.481	9.788	10.365	10.208	9.536	11.363
125	8.661	9.659	9.218	10.614	10.436	10.016	10.131	10.173	9.764	11.129
126	8.802	9.556	9.053	10.663	10.569	9.900	10.318	10.088	9.670	11.342
127	8.652	10.144	8.944	10.488	10.666	10.071	10.186	10.008	9.591	11.250
128	8.685	10.042	8.977	10.614	10.593	10.009	10.187	10.093	9.582	11.198
129	8.497	9.943	9.018	10.506	10.648	9.932	10.201	10.077	9.641	11.218
130	8.424	8.659	10.379	11.785	10.612	9.439	10.083	9.449	9.872	11.257
131	8.775	9.664	9.075	10.677	10.615	9.933	10.274	10.026	9.705	11.256
132	8.756	10.039	8.984	10.640	10.557	9.884	10.184	10.164	9.605	11.188
133	8.416	8.721	10.375	11.797	10.628	9.438	10.080	9.448	9.869	11.228
134	8.785	10.024	8.960	10.643	10.550	9.848	10.189	10.168	9.621	11.211
135	8.712	10.033	8.991	10.652	10.652	9.981	10.178	10.033	9.630	11.137
136	8.649	10.154	8.958	10.535	10.700	10.031	10.174	9.978	9.618	11.184
137	8.682	9.976	9.041	10.624	10.716	9.935	10.172	10.038	9.678	11.137
138	8.430	8.702	10.389	11.844	10.661	9.406	10.074	9.383	9.894	11.205
139	8.785	10.035	8.968	10.671	10.609	9.840	10.158	10.117	9.635	11.164
140	8.753	10.062	8.978	10.686	10.623	9.878	10.144	10.093	9.643	11.134

-Continúa-

TABLA V.3 (Continuación)

PORCENTAJES DE CONTRIBUCION DE INDICE DE RETENCION DE LOS PATRONES DE MCREYNOLDS

NG. FASE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
141	8.690	9.879	9.648	10.643	10.735	9.927	10.163	10.019	9.682	11.113
142	8.744	10.063	9.000	10.677	10.636	9.890	10.135	10.104	9.644	11.107
143	8.691	9.599	9.303	10.664	10.558	9.752	10.283	10.140	9.650	11.160
144	8.736	10.064	8.971	10.698	10.657	9.932	10.187	10.024	9.635	11.096
145	8.734	10.073	8.969	10.666	10.665	9.940	10.185	10.011	9.633	11.094
146	8.708	10.001	9.034	10.643	10.714	9.920	10.164	10.011	9.685	11.101
147	8.731	10.124	8.986	10.673	10.653	9.921	10.114	10.053	9.656	11.090
148	8.682	10.020	9.067	10.660	10.740	9.939	10.122	10.000	9.704	11.045
149	8.698	10.006	9.053	10.675	10.746	9.925	10.148	9.984	9.702	11.060
150	8.675	10.023	9.071	10.682	10.753	9.932	10.125	9.993	9.709	11.037
151	8.714	10.133	9.008	10.670	10.670	9.920	10.102	10.042	9.677	11.065
152	7.493	11.389	9.291	9.890	10.999	11.289	9.281	9.001	10.709	10.859
153	8.701	9.665	9.354	11.020	10.668	9.835	10.116	10.036	9.695	10.889
154	8.688	10.101	9.069	10.753	10.763	9.931	10.051	9.981	9.720	10.943
155	7.452	11.485	9.385	9.870	10.772	11.456	9.236	8.939	10.812	10.594
156	8.736	10.043	9.026	10.741	10.771	9.883	10.133	9.943	9.724	10.980
157	8.743	10.049	9.032	10.767	10.747	9.889	10.129	9.949	9.720	10.976
158	8.529	9.664	9.424	11.355	10.609	9.743	10.141	9.544	9.743	10.947
159	8.671	9.839	9.496	11.240	10.679	9.567	10.276	9.754	9.603	11.053
160	8.719	9.821	9.290	11.541	10.707	9.831	10.087	9.949	9.752	10.805
161	8.644	9.873	9.162	10.671	10.989	10.012	10.021	9.738	9.875	10.832
162	8.635	9.861	9.141	10.645	11.069	10.018	10.008	9.716	9.891	10.796
163	8.623	10.125	8.998	10.903	10.738	9.824	10.086	9.921	9.737	10.844
164	8.623	10.134	8.996	10.544	10.780	9.806	10.076	9.874	9.768	10.799
165	8.783	10.121	9.033	10.521	10.834	9.861	10.064	9.832	9.784	10.767
166	8.791	10.118	9.041	10.526	10.830	9.849	10.061	9.820	9.791	10.772
167	8.816	10.143	8.999	10.540	10.787	9.816	10.066	9.855	9.778	10.778
168	8.783	10.144	9.032	10.543	10.837	9.848	10.050	9.829	9.791	10.741
169	8.775	9.818	9.667	10.919	11.033	9.837	10.160	9.647	9.970	10.798
170	8.748	9.829	9.061	10.863	11.195	9.877	10.114	9.649	9.943	10.721
171	8.626	10.179	9.006	11.011	10.860	9.838	10.046	9.763	9.800	10.671
172	8.384	9.085	10.482	11.457	11.143	9.841	9.228	9.362	10.751	10.224
173	8.776	9.846	9.217	11.076	10.850	9.893	9.996	9.705	10.024	10.616
174	8.776	10.193	8.992	10.972	10.944	9.827	9.996	9.705	9.790	10.803
175	8.176	10.949	9.280	10.600	11.203	10.571	9.676	9.270	9.742	10.534

-Continúa-

TABLA V.3 (Continuación)

PORCENTAJES DE CONTRIBUCION DE INDICE DE RETENCION DE LOS PATRONES DE MCREYNOLDS										
NOI FASE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
176	8.656	9.891	9.283	11.145	10.958	9.929	9.929	9.592	10.041	10.575
177	8.652	9.906	9.288	11.140	10.972	9.924	9.924	9.588	10.036	10.570
178	8.648	9.897	9.263	11.136	11.071	9.915	9.906	9.570	10.036	10.558
179	8.833	10.198	9.028	11.671	10.904	9.808	10.021	9.715	9.845	10.579
180	8.724	9.659	9.314	10.893	11.329	9.650	9.958	9.631	10.194	10.648
181	8.856	10.227	9.037	11.117	10.981	9.782	9.991	9.646	9.882	10.481
182	8.839	10.228	9.021	11.117	11.063	9.774	9.974	9.629	9.883	10.473
183	8.431	9.708	9.295	10.716	11.697	9.610	9.978	9.430	10.401	10.734
184	8.841	10.247	9.032	11.144	10.981	9.793	9.975	9.639	9.893	10.455
185	8.836	10.250	9.036	11.120	10.975	9.806	9.978	9.634	9.897	10.468
186	8.825	10.296	9.042	11.135	11.000	9.827	9.953	9.610	9.899	10.413
187	8.714	9.773	9.366	11.206	11.215	9.702	9.942	9.381	10.254	10.449
188	8.558	9.885	9.769	11.764	10.927	9.716	9.974	9.039	10.019	10.348
189	8.682	10.044	9.455	11.459	10.914	9.982	9.567	9.561	10.325	9.991
190	8.742	10.300	9.015	11.040	11.674	9.798	9.825	9.411	9.922	10.274
191	8.747	10.308	9.002	11.061	11.622	9.799	9.808	9.431	9.975	10.246
192	8.721	10.440	9.114	11.146	11.233	9.934	9.803	9.428	10.003	10.178
193	8.637	10.049	9.426	11.461	10.985	9.937	9.616	9.460	10.396	10.032
194	8.876	9.691	9.296	11.142	11.279	9.536	9.914	9.468	10.472	10.326
195	8.676	10.561	9.126	11.106	11.279	10.051	9.740	9.350	10.008	10.103
196	8.803	9.991	9.250	11.264	11.273	9.870	9.827	9.319	10.214	10.188
197	8.788	9.987	9.260	11.266	11.284	9.877	9.800	9.354	10.289	10.143
198	8.780	9.997	9.268	11.222	11.290	9.877	9.791	9.346	10.296	10.134
199	8.764	10.005	9.252	11.186	11.400	9.894	9.765	9.320	10.305	10.108
200	8.734	10.092	9.263	11.220	11.348	9.964	9.768	9.263	10.238	10.109
201	8.815	9.714	9.324	11.250	11.479	9.561	10.011	9.188	10.316	10.342
202	8.666	10.303	9.169	11.069	11.674	9.987	9.672	9.254	10.175	10.030
203	8.751	10.119	9.218	11.172	11.504	9.915	9.737	9.295	10.238	10.051
204	8.748	10.122	9.223	11.174	11.514	9.919	9.732	9.291	10.249	10.029
205	8.704	10.446	9.180	11.203	11.390	9.936	9.715	9.316	10.098	10.013
206	8.738	10.142	9.220	11.166	11.555	9.922	9.719	9.271	10.244	10.024
207	8.748	10.145	9.236	11.196	11.491	9.918	9.733	9.236	10.271	10.027
208	8.765	9.966	9.403	11.292	11.418	9.731	9.680	9.252	10.453	10.041
209	8.205	11.050	9.283	10.710	11.830	10.411	9.358	8.860	10.320	9.972
210	8.591	10.238	9.462	11.638	11.446	9.902	9.606	8.799	10.382	9.734

-Continúa-

TABLA V.3 (Continuación)

PORCENTAJES DE CONTRIBUCION DE INDICE DE RETENCION DE LOS PATRONES DE MCREYNOLDS										
NO. FASE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
211	8.345	11.539	9.673	10.822	12.656	10.578	8.663	8.003	11.230	8.492
212	8.862	10.219	9.351	11.364	11.664	9.833	9.557	9.012	10.503	9.635
213	8.840	10.107	9.423	11.530	11.483	9.745	9.563	8.995	10.628	9.664
214	8.862	10.240	9.350	11.454	11.533	9.822	9.567	8.994	10.519	9.621
215	8.564	9.966	9.517	11.388	12.165	9.679	9.579	8.882	10.477	9.803
216	8.819	10.254	9.341	11.428	11.774	9.855	9.502	8.949	10.530	9.548
217	8.809	10.254	9.329	11.408	11.921	9.826	9.482	8.900	10.544	9.527
218	8.811	10.260	9.337	11.450	11.832	9.833	9.497	8.925	10.527	9.528
219	8.874	10.187	9.426	11.561	11.665	9.792	9.463	8.866	10.725	9.441
220	8.346	11.457	9.370	10.666	11.905	10.739	9.310	8.301	10.283	9.423
221	8.816	10.259	9.751	11.755	11.486	9.803	9.437	8.779	10.618	9.295
222	8.831	10.218	9.426	11.539	11.784	9.817	9.424	8.823	10.752	9.387
223	8.871	10.303	9.818	11.562	11.492	9.697	9.405	8.658	10.730	9.064
224	8.857	10.278	9.844	11.954	11.478	9.731	9.425	8.665	10.711	9.056
225	8.982	10.426	9.839	11.711	11.573	9.694	9.411	8.492	10.855	9.017
226	9.063	10.669	9.988	11.891	11.466	9.873	9.279	8.179	10.919	8.672

TABLA V.4

Índices de retención y valores absolutos, en unidades de índice, en que se traduce el margen de tolerancia (E) aplicado a los porcentajes de índice (PI), para los diez patrones de McReynolds en tres de las fases tabuladas por este autor (7).

Nº de fase	Fase	Margen de tolerancia(%)	Patrón									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9	Apiezon L	1.0	6.9	6.1	6.4	6.8	7.4	7.0	8.5	8.5	6.9	10.4
		1.5	10.3	9.2	9.6	10.3	11.1	10.5	12.8	12.8	10.3	15.6
		2.0	13.7	12.2	12.8	13.7	14.8	14.1	17.1	17.0	13.7	20.8
		Índices de retención		685	612	642	684	741	703	853	852	685
101	UCON LB 1715	1.0	7.9	8.9	8.1	9.3	9.3	8.9	9.3	9.4	8.5	10.5
		1.5	11.8	13.3	12.1	13.9	14.0	13.4	13.9	14.1	12.8	15.8
		2.0	15.7	17.7	16.1	18.5	18.7	17.8	18.5	18.8	17.1	21.0
		Índices de retención		785	887	807	927	934	891	927	941	853
205	Carbowax 1540	1.0	10.2	12.3	10.8	13.2	13.4	11.7	11.4	11.0	11.9	11.8
		1.5	15.4	18.4	16.2	19.8	20.1	17.5	17.1	16.4	17.8	17.7
		2.0	20.5	24.6	21.6	26.4	26.8	23.4	22.9	21.9	23.8	23.6
		Índices de retención		1024	1229	1080	1318	1340	1169	1143	1096	1188

b.- Semejanza de fases estacionarias

Los resultados globales de clasificar las 226 fases estacionarias con la semejanza cromatográfica establecida a los tres niveles de tolerancia del 1.0, 1.5 y 2.0%, se presentan en la tabla V.5. El número de fase ofrecido en la primera columna indica la fase actual de referencia, y corresponde al que se le asignó en la tabla V.2. En la segunda columna, bajo el encabezamiento "1.0%", se presentan todas las fases de las 226 que son semejantes a la de referencia, identificadas también por su número correspondiente, cuando la concordancia de los valores de los porcentajes de índice está dentro de ese 1.0%. La propia fase de referencia se incluye también en esta lista.

Las columnas presentadas bajo las leyendas "1.5%" y "2.0%" incluyen respectivamente los números de identificación de las fases estacionarias que son semejantes a la de referencia, dentro del margen de tolerancia correspondiente, excluyéndose de ellas las fases que ya figuran en columnas anteriores.

Las fases que no son semejantes a ninguna otra también figuran en la tabla, y se presentan como semejantes a sí mismas.

La clasificación resultante es factible de ser mostrada en una sencilla representación gráfica. Para ello se disponen en ordenadas y abscisas los números de identificación de las fases consideradas, y tomando sucesivamente cada una de las fases como referencia se coloca un signo en el cruce de esta fase con las que resulten semejantes a ella para el margen de tolerancia considerado.

La figura 5.1 muestra el resultado de esta representación cuando se consideran las 226 fases y se toma como margen de tolerancia para la semejanza el 2.0% del porcentaje de índice. En dicha representación las fa-

ses han sido ordenadas de acuerdo a su polaridad media creciente, que corresponde al orden ofrecido en las tablas V.2, V.3 y V.5.

La gráfica, prácticamente simétrica respecto a la diagonal, presenta frente a las 226 x 226 comparaciones posibles, 15 casos de existencia de una semejanza que carece de la semejanza inversa; es decir, la fase "a" es semejante a la fase "b" cuando se toma ésta como referencia pero la "b" no es semejante a la "a" cuando la referencia es esta otra. Este hecho se produce como consecuencia del rechazo por errores superiores al 2.0%, margen que puede ser rebasado muy ligeramente cuando se toma como 100% el número más bajo de la pareja de porcentajes de índice que se comparan, pero no el más alto. Con el margen indicado del 2.0%, esa diferencia nunca puede ser mayor del 0.04%, por lo que la gráfica puede considerarse como totalmente simétrica.

c.- Fases singulares, grupos de fases y fases tipo

El examen de la tabla V.5 y de la figura 5.1 para el margen de tolerancia del 2.0%, pone de manifiesto la existencia de 36 fases estacionarias que no son semejantes a ninguna otra entre las 226 fases consideradas. Estas fases que en la mencionada tabla presentan semejanza exclusivamente consigo mismas, serán denominadas "fases singulares", y son aquellas fases estacionarias que ofrecerán separaciones cromatográficas específicas que no podrá realizar ninguna otra fase simple dentro de los márgenes de tolerancia considerados.

Por contraste, aparecen numerosos ejemplos de fases que son semejantes a otra u otras entre las 226, formándose a lo largo de la tabla numerosos grupos de fases estacionarias en los que cada fase es cromatográficamente semejante a todas las demás fases que componen el grupo, dentro de los márgenes de error establecidos. Por definición, un grupo de fases semejantes estará formado necesariamente por el número máximo de fases estacionarias que cumplan la

TABLA V.5

Semejanza de las 226 fases tabuladas por McReynolds (7) para diferentes márgenes de tolerancia (%) aplicados sobre el porcentaje de contribución de índice de cada uno de los 10 patrones por separado.

Número de fase	Margen de tolerancia		
	1.0%	1.5%	2.0%
1	1 2 4 5 6	3 7	
2	1 2 4 5 6	3 7	
3	3 4 5 6	1 2 7	8 9 10
4	1 2 3 4 5 6 7		8 9 10
5	1 2 3 4 5 6 7	8	9 10 14
6	1 2 3 4 5 6 7	8	9 10 14
7	4 5 6 7	1 2 3 8	9 10 11 14 17
8	8 9 10 14	5 6 7 17	3 4 11 13 18
9	8 9 10 14	7 13 17 18	3 4 5 6 11
10	8 9 10 14	7 17	3 4 5 6 11 13 18
11	11 13	17 18	7 8 9 10 14
12	12		
13	11 13	9 17 18	8 10 14
14	8 9 10 14 17	18	5 6 7 11 13
15	15 16 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31		33
16	15 16 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31		33
17	14 17 18	8 9 10 11 13	
18	17 18	8 9 11 13 14	10

-183-

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia														
	1.0%				1.5%				2.0%						
19	15	16	19	20	21	22	23	24							33
	25	26	27	28	29	30	31								
20	15	16	19	20	21	22	23	24							33 34 35 36
	25	26	27	28	29	31									
21	15	16	19	20	21	22	23	24							33
	25	26	27	28	29	30	31								
22	15	16	19	20	21	22	23	24							33
	25	26	27	28	29	30	31								
23	15	16	19	20	21	22	23	24							33
	25	26	27	28	29	30	31								
24	15	16	19	20	21	22	23	24							33 34
	25	26	27	28	29	30	31								
25	15	16	19	20	21	22	23	24	33						34 35 36
	25	26	27	28	29	30	31								
26	15	16	19	20	21	22	23	24	33						34 35 36
	25	26	27	28	29	30	31								
27	15	16	19	20	21	22	23	24							33 34
	25	26	27	28	29	30	31								
28	15	16	19	20	21	22	23	24							33 34 35 36
	25	26	27	28	29	30	31								
29	15	16	19	20	21	22	23	24							33 34 35
	25	26	27	28	29	30	31								
30	15	16	19	20	21	22	23	24							33
	25	26	27	28	29	30	31								

-184-

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia																				
	1.0%					1.5%					2.0%										
31	15	16	19	20	21	22	23	24								33	34	35			
	25	26	27	28	29	30	31														
32	32																				
33	33	34	35	36	25	26								15	16	19	20	21	22	23	24
														27	28	29	30	31	37	39	
34	33	34	35	36	39									20	22	24	25	26	27	28	29
														31	37						
35	33	34	35	36	39									20	24	25	26	27	28	29	31
														37							
36	33	34	35	36	37	39								20	25	26	28	29	31		
37	37				36	39								33	34	35					
38	38													44							
39	39				34	35	36	37							33						
40	40																				
41	41	42	45																		
42	41	42	45																		
43	43																				
44	44																				
45	41	42	45																		
46	46	47												53	54	67					
47	46	47	55											67							
48	48																				
49	49	50	51	52	56	57	61	63	64									65			
50	49	50	51	52	56	57	61	63	64									65			

- 81 -

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia																
	1.0%				1.5%				2.0%								
51	49	50	51	52	56	57	61	63	64	65							
52	49	50	51	52	56	57	61	63	64	65							
53	53	54	55				47			67							
54	53	54	55				47	67									
55	47	53	54	55				46	67	71	79						
56	49	50	51	52	56	57	61	63		65							
	64																
57	49	50	51	52	56	57	61	63	65		72						
	64																
58	58																
59	59																
60	60																
61	56	57	61	63	64	65	49	50	51	52							
62	62																
63	56	57	61	63	64	65	49	50	51	52	72						
64	56	57	61	63	64	65	49	50	51	52		66	72				
65	61	63	64	65					57	72		49	50	51	52	56	68
66	66						68	73	74	75		58	62	64	77	78	
67	67	71					54	55	79		46	47	53				
68	68	73	74	75	77	78	66										
69	69																
70	70																

-186-

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia								
	1.0%			1.5%			2.0%		
71	67	71	79		82		54	55	94
72	72				63	65	61	64	85
73	68	73	74	75	77	78			
74	68	73	74	75	77	78			
75	68	73	74	75	77	78			
76	76	80							
77	68	73	74	75	77	78		66	
78	68	73	74	75	77	78		66	
79	71	79	82					55	94
80	76	80							
81	81								
82	82						71	79	94
83	83	90							100
84	84	86	87						
85	85						97		72
86	84	86	87						
87	84	86	87						
88	88								
89	89	91					93	96	99
90	83	90	100						101

-187-

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia		
	1.0%	1.5%	2.0%
91	89 91	93 96 99	101
92	92		
93	93 96 99 101	89 91 110	95 103
94	94 109	82	71 79
95	95	101	93 96 99 110
96	93 96 99 101 110	89 91 103	95
97	97	85	
98	98		
99	93 96 99 101 110	89 91 103	95
100	90 100		83
101	93 96 99 101 110	95 103	89 91
102	102		104 112 116
103	103	96 99 101 110	93
104	104		102 105 106 112 116 117
105	105 106 107	108 116	104 117
106	105 106 107	108 116	104 117
107	105 106 107 108		116
108	107 108	105 106	
109	94 109		
110	96 99 101 110	93 103	95

-188-

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia		
	1.0%	1.5%	2.0%
111	111 114		113
112	112	115	102 104 116 117 125
113	113	114	111
114	111 114	113	
115	115	112	
116	116 117	105 106 124	102 104 107 112
117	116 117 124		104 105 106 112 143
118	118		
119	119		
120	120		131
121	121		
122	122 132 134	128 129 139 140 142	123 135 137 141 144 147 151
123	123 127 128 135	129 136 137 141 144 145 146 147 151	122 132 140 142 148 149 150
124	117 124	116	126 131 143
125	125		112 126 131
126	126 131		124 125
127	123 127 136	128	129 132 135 137 140 141 142 144 145 146 147 148 149 150 151
128	123 128 129 135 144 145 147	122 127 132 136 137 139 140 141 142 146 148 149 151	134 150 156 157

-189-

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia		
	1.0%	1.5%	2.0%
129	128 129 132 135 137 139 141	122 123 134 140 142 144 145 146 149	127 136 147 148 150 151
130	130 133 138		
131	126 131		120 124 125
132	122 129 132 134 139 140 142	128 135 144 145 146 147 151	123 127 136 137 141 148 149 150
133	130 133 138		
134	122 132 134 139 140 142	129 135 144 147 151	128 137 141 145 146 148 149 150
135	123 128 129 135 137 141 142 144 145 146 147 148 149 150 151	132 134 136 139 140 156 157	122 127 154
136	127 136	123 128 135 147 148 149 150 151	129 132 137 139 140 141 142 144 145 146
137	129 135 137 139 140 141 142 144 145 146 148 149 150	123 128 132 147 156 157	122 127 134 136 151 154
138	130 133 138		
139	129 132 134 139 140 142 144 147 151	122 135 137 141 145 146 148 149 150	128 136 154 156 157
140	129 132 134 137 139 140 142 144 145 146 147 151	122 128 135 141 148 149 150 156 157	123 127 136 154
141	129 135 137 141 142 144 145 146 148 149 150	123 128 139 140 147 156 157	122 127 132 134 136 151 154
142	132 134 135 137 139 140 141 142 144 145 146 147 151	122 128 129 148 149 150 154	123 127 136 156 157

-190-

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia																						
	1.0%				1.5%				2.0%														
143	143																						
144	128	135	137	139	140	141	142	144	123	129	132	134	148	150	154	156	122	127	136				
	145	146	147	149	151	157																	
145	128	135	137	140	141	142	144	145	123	129	139	148	150	154	156	157	127	132	134	136			
	146	147	149	151																			
146	135	137	140	141	142	144	145	146	123	128	129	139	147	151	154	156	127	132	134	136			
	148	149	150	157																			
147	128	135	139	140	142	144	145	147	123	132	134	136	137	141	146	148	122	127	129				
	150	151	149 154 156 157																				
148	135	137	141	146	148	149	150	154	128	136	139	140	142	144	145	147	123	127	129	132	134		
	156	157	151																				
149	135	137	141	144	145	146	148	149	128	129	136	139	140	142	147	151	123	127	132	134			
	150	156	157	154																			
150	135	137	141	146	148	149	150	154	128	136	139	140	142	144	145	147	123	127	129	132	134		
	156	157	151																				
151	135	139	140	142	144	145	147	151	128	132	134	136	146	148	149	150	122	123	127	129	137	141	
	156	157	154																				
152	152																						
153	153																						
154	148	150	154	156	157	142	144	145	146	147	149	151	135	137	140	141	163	164	165	166			
													167	168									
155	155																						
156	148	149	150	151	154	156	157	135	137	141	144	145	146	147	163	128	139	140	142	164	165	166	167

-191-

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia																					
	1.0%					1.5%					2.0%											
157	148	149	150	151	154	156	157	135	137	140	141	144	145	146	147	139	142	164	165	166	167	
158	158							163														
159	159																					
160	160							153														
161	161	162														169	173					
162	161	162						170								169						
163	163	164	165	167	168			156	157	166						154	171					
164	163	164	165	166	167	168			171							154	156	157	174			
165	163	164	165	166	167	168	171	174								154	156	157	179			
166	164	165	166	167	168	171			163	174						154	156	157	179			
167	163	164	165	166	167	168	171									154	156	157	174	179		
168	163	164	165	166	167	168	171	174								154	179					
169	169							170								161	162	173				
170	170							162	169													
171	165	166	168	171	179			164	167	174						163	181	182	185			
172	172																					
173	173							176	177													
174	174							165	166	168	171					164	167					
175	175																					
176	176	177						173	178													
177	176	177	178					173														

-192-

-Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia		
	1.0%	1.5%	2.0%
178	177 178	176	173
179	171 179 181	182 184 185	165 166 167 168 186
180	180		
181	179 181 182 184 185 186		171
182	181 182 184 185 186	179	171
183	183		
184	181 182 184 185 186	179	
185	181 182 184 185 186	179	171
186	181 182 184 185 186		179
187	187		
188	188		
189	189	193	
190	190 191		
191	190 191		
192	192	195	205
193	193	189	
194	194		
195	195	192 205	
196	196 197 198	199 200	207
197	196 197 198 200	199	203 207 208
198	196 197 198 199 200		203 204 207 208
199	198 199 200	196 197 203 204 206 207	208
200	197 198 199 200	196 203 204 207	206

-193-

-Continúa -

TABLA V.5. (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia		
	1.0%	1.5%	2.0%
201	201		
202	202		203 204 206 207
203	203 204 206 207	199 200	197 198 202
204	203 204 206 207	199 200	197 198 202 208
205	205	195	192
206	203 204 206 207	199	200 202
207	203 204 206 207	199 200	196 197 198 202 208
208	208		197 198 199 204 206 207
209	209		
210	210		
211	211		
212	212 216	214 218	213
213	213	214	212
214	214	212 213	219
215	215		
216	212 216 218	217	219
217	217 218	216	222
218	216 217 218	212	219
219	219	222	214 216 218
220	220		
221	221		
222	222	219	217

- 194 -

- Continúa -

TABLA V.5 (Continuación)

Número de fase	Margen de tolerancia		
	1.0%	1.5%	2.0%
223	223 224		
224	223 224		
225	225		
226	226		

Nota:

Cada número contenido en esta tabla representa una fase. Cada uno procede de atribuir la serie natural de los números a las fases ordenadas tal como se presentan en la tabla de McReynolds (7).

Para la explicación de la tabla veáse el texto.

CLASIFICACION DE LAS 226 FASES DE MCREYNOLDS POR Y DE INDICES SEMEJANTES

ERROR +/- EN % SOBRE % DE LOS INDICES 2.0

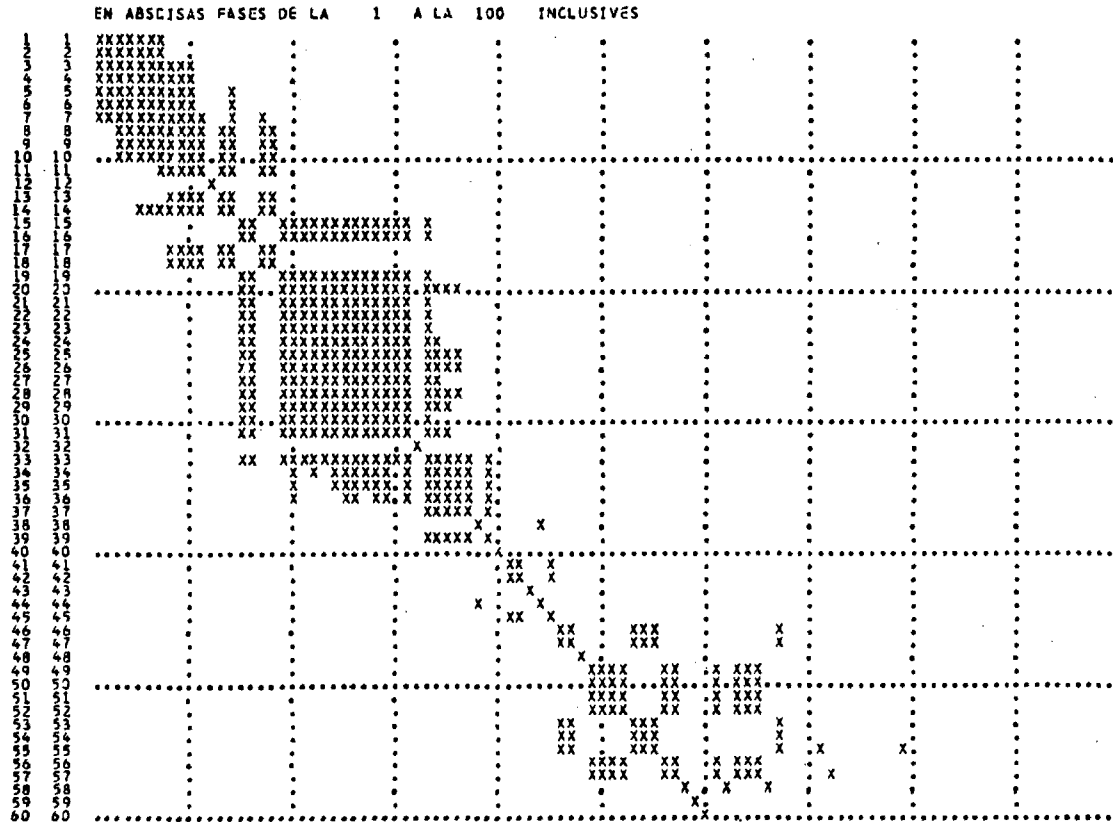


Figura 5. 1

Clasificación de las 226 fases de McReynolds

CLASIFICACION DE LAS 226 FASES DE McREYNOLDS POR % DE INDICES SEMEJANTES

ERROR +/- EN % SOBRE % DE LOS INDICES 2.0

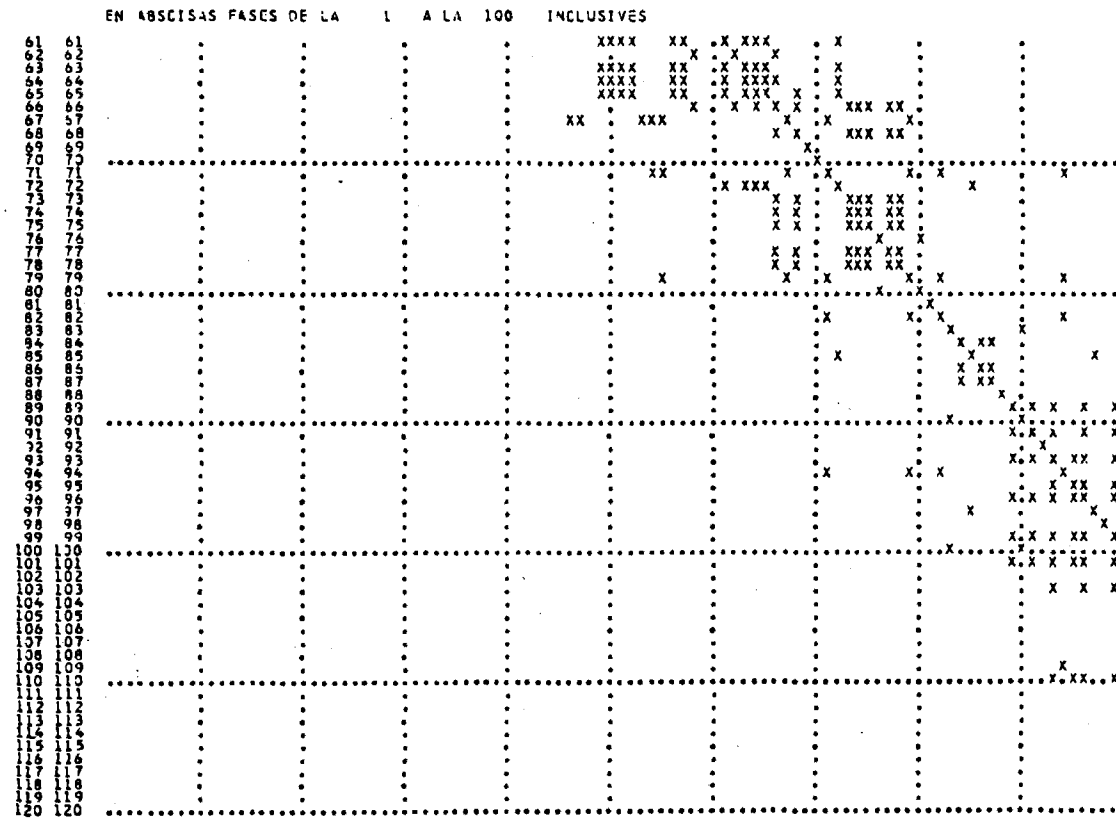


Figura 5.1 (Continuación)

CLASIFICACION DE LAS 226 FASES DE MCREYNOLDS POR % DE INDICES SEMEJANTES

ERROR +/- EN % SOBRE F DE LOS INDICES 2.0

EN ABCISAS FASES DE LA 100 A LA 200 INCLUSIVE

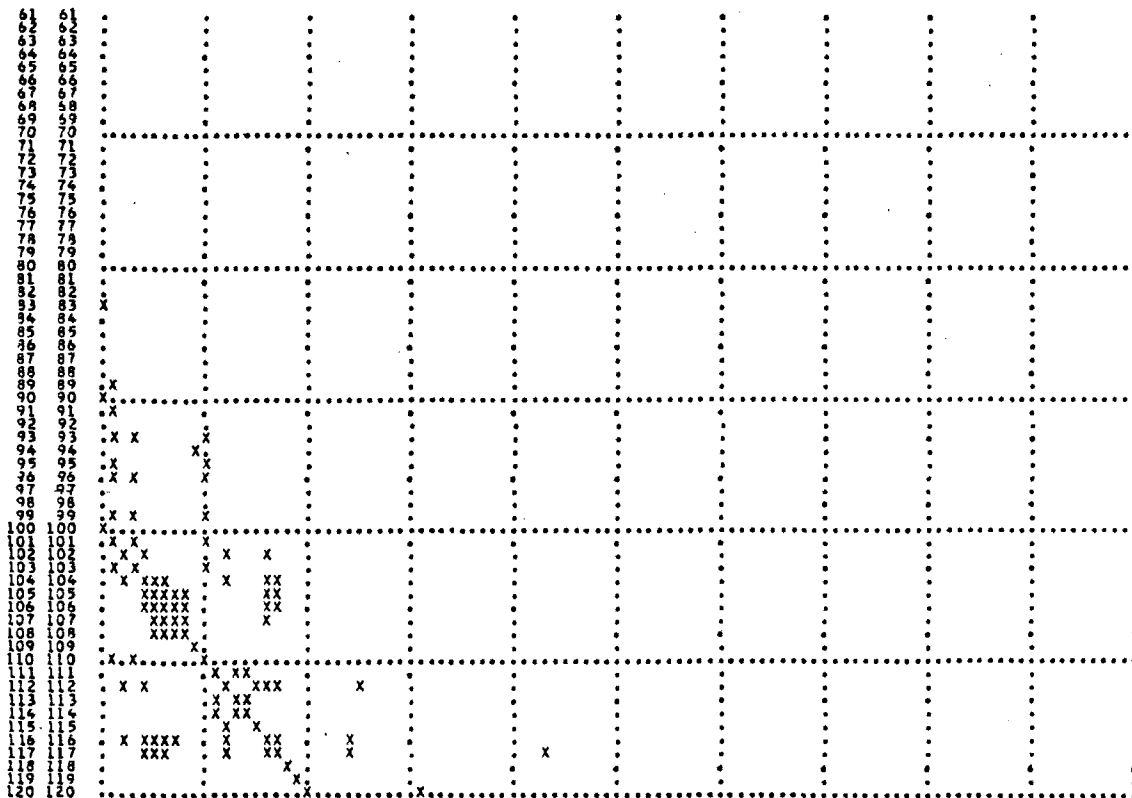


Figura 5.1 (Continuación)

CLASIFICACION DE LAS 226 FASES DE MCREYHOLDS POP & DE INDICFS SEMEJANTES

ERROR +- EN % CORPE Y DE LOS INDICES 2.0

EN ASCISAS FASES DE LA 100 A LA 200 INCLUSIVE

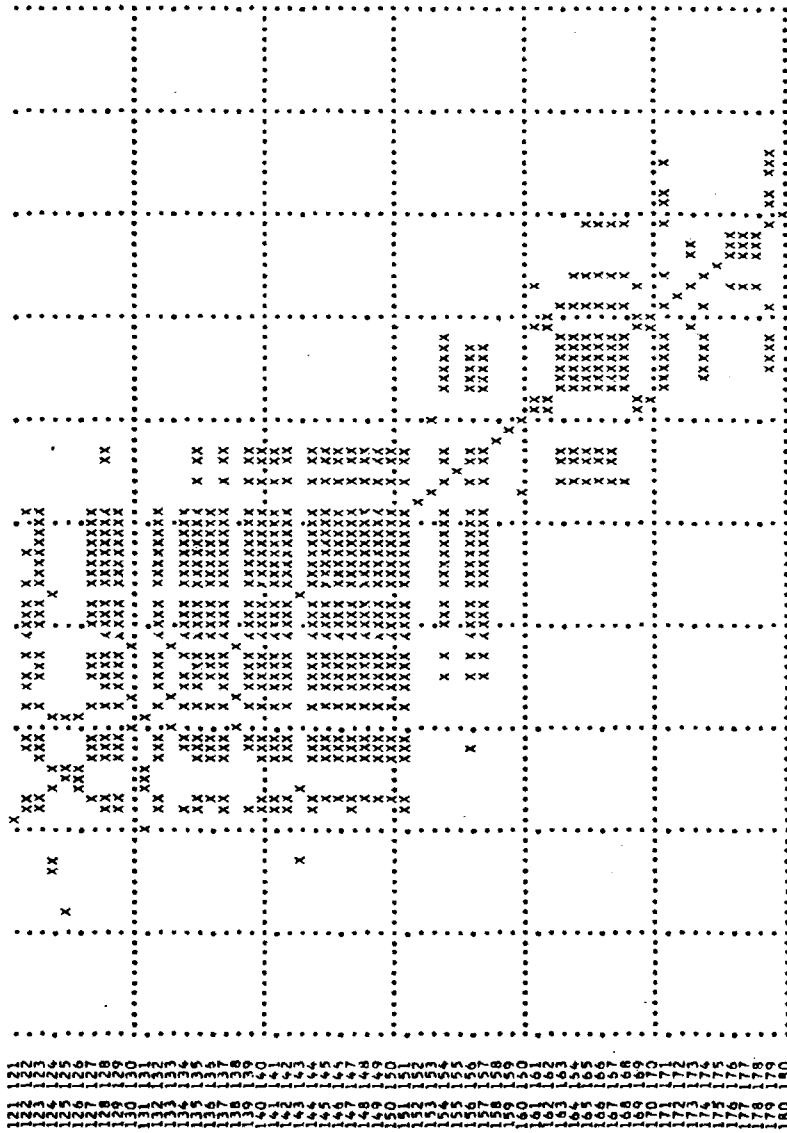


Figura 5.1 (Continuación)

CLASIFICACION DE LAS 226 FASES DE MCREYNOLDS POR γ DE INDICES SEMEJANTES

ERROR +/- EN % SOBRE % DE LOS INDICES 2.0

EN ANSCISAS FASES DE LA 100 A LA 200 INCLUSIVE

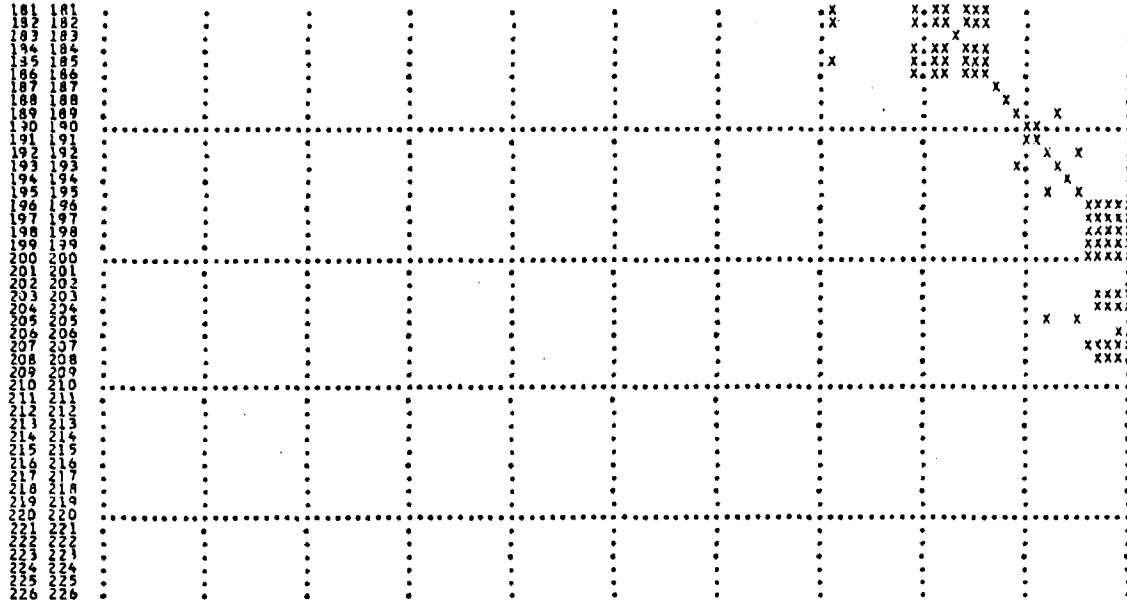


Figura 5.1 (Continuación)

CLASIFICACION DE LAS 226 FASES DE MCREYNOLDS POR % DE INDICES SEMEJANTES

ERROR +/- EN % SOBRE % DE LOS INDICES 2.0

EN ABSCISAS FASES DE LA 200 A LA 226 INCLUSIVE

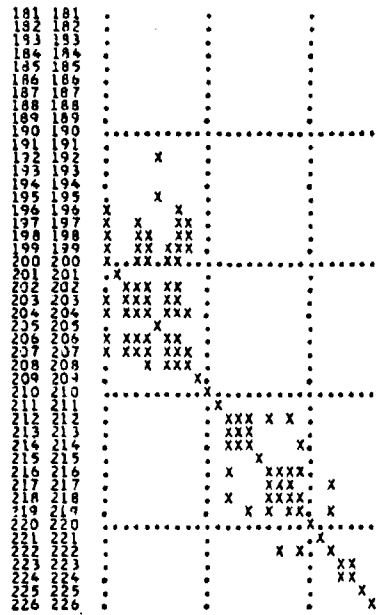


Figura 5.1 (Continuación)

condición impuesta de semejanza con todas y cada una de las demás fases del grupo.

El número mínimo de grupos necesarios para incluir a todas aquellas fases de las 226 que no son singulares para un margen de tolerancia del 2.0%, es de 48, tal como se muestra en la tabla V.6. En dicha tabla, la primera columna representa el número de orden de cada uno de estos grupos, siendo precedido de la letra G como indicativo de grupo.

La segunda columna de la tabla ofrece una indicación de la naturaleza química de la mayoría de las fases estacionarias que componen el grupo, mayoría que las más de las veces alcanza a la totalidad de las fases del mismo, pues to que sólo se presentan las cinco excepciones siguientes: la fase 113, que es una resina de silicona, se agrupa con dos éteres de polifenilo (grupo G23), las fases 127 y 136, ambas aminas, se agrupan con fases derivadas de alcoholes y glicoles (grupo G28), y por último, las fases 208 y 213, copolímeros de succinato de etileno y metil silicona, se agrupan con ésteres (grupos G43 y G45 respectivamente). La significación de los prefijos de los números de esta columna figura al pie de la mencionada tabla. En la cuarta y última columna se incluye para cada uno de los grupos sus "fases tipo", entendiéndose por tales las fases que dentro del grupo son semejantes a las demás dentro de los márgenes más estrictos.

Finalmente, y en esta misma tabla, se ofrece la lista de las 36 fases estacionarias que, de acuerdo con el procedimiento de agrupamiento seguido, muestran su carácter de "fase singular".

La visualización de los grupos de fases semejantes y de las fases singulares puede hacerse a través de la figura 5.1. Las fases singulares aparecerán exclusivamente con una "X" en la diagonal de la gráfica, mientras que

los grupos de fases semejantes formarán conjuntos de signos en forma de cuadrados, que unas veces aparecen aislados, otras solapados, cuando hay fases comunes a dos o más grupos, y otras veces aparecen partidos o abiertos por la inserción en la gráfica de fases que no pertenecen al grupo; si bien, esta inserción se debe al hecho de conservar la ordenación de fases estacionarias llevada a cabo por McReynolds (7) de acuerdo con el valor creciente de sus polaridades medias.

Las figuras 5.2 a 5.5 presentan clasificaciones parciales de fases que han sido agrupadas por su naturaleza química aunque se conservan las 5 excepciones surgidas como consecuencia del método de clasificación aplicado. Las representaciones gráficas que se ofrecen están realmente contenidas en la tabla V.5 y en la figura 5.1, pero su presentación por separado facilita la visión de conjunto de cada una de las cuatro familias químicas que incluyen mayor número de representantes. Entre las cuatro cubren 196 de las 226 fases consideradas. En todas ellas se incluyen signos diferentes correspondientes a márgenes de tolerancia distintos, siendo siempre el más amplio el del 2.0%. En estas gráficas resulta más fácil localizar los diversos grupos presentados en la tabla V.6, si bien el orden de colocación de las fases continúa siendo el de su polaridad media creciente, lo que da lugar a la presentación ya mencionada de grupos "abiertos".

La figura 5.2 presenta la familia de los hidrocarburos. Para el margen de tolerancia del 2.0% se forma un total de 6 grupos, de los cuales se muestran recuadrados los 2 incluidos en la tabla V.6 (grupos H1 y H2). Aparece un total de 6 fases singulares.

La figura 5.3 muestra la gráfica correspondiente a las siliconas. Para el margen del 2.0% se forma un total de 11 grupos, de los que se presentan recuadrados los 6 correspondientes a la tabla V.6 (grupos S1 a S6). Con este mar-

TABLA V.6

Grupos de fases semejantes deducidos de la tabla V.5 para un margen de tolerancia del 2.0%

Nº de grupo	Naturaleza del grupo	Fases que comprende	Fases tipo
G1	H1	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,	4, 5, 6,
G2	H2	8, 9, 10, 11, 13, 14, 17, 18	17
G3	S1	15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33	Todas excepto la 33
G4	S2	33, 34, 35, 36, 37, 39	36
G5	E1	38, 44	38, 44
G6	HA1	41, 42, 45	41, 42, 45
G7	S3	46, 47, 53, 54, 55, 67	55
G8	E2	49, 50, 51, 52, 56, 57, 61, 63, 64, 65	57
G9	E3	58, 62, 66	58, 62, 66
G10	E4	66, 68, 73, 74, 75, 77, 78	68, 73, 74, 75
G11	SA	71, 79, 82, 94	82
G12	E5	57, 61, 63, 64, 65, 72	63
G13	AD1	76, 80	76, 80
G14	E6	83, 90, 100	90
G15	AD2	84, 86, 87	84, 86, 87
G16	—	85, 97	85, 97
G17	AL1	89, 91, 93, 96, 99, 101	93, 96, 99
G18	AL2	93, 95, 96, 99, 101, 110	101
G19	E7	102, 104, 112, 116	102, 104, 112, 116
G20	AL3	93, 96, 99, 101, 103, 110	96, 99, 101
G21	E8	105, 106, 107, 108	107
G22	S5	94, 109	94, 109
G23	ET	111, 113, 114	114
G24	E9	112, 115	112, 115
G25	E10	117, 124, 143	117, 124
G26	E11	120, 131	120, 131
G27	AL4	122, 128, 129, 132, 134, 135, 137, 139, 140 141, 142, 144, 147, 151	142
G28	AL5	123, 127, 128, 129, 132, 135, 136, 137, 140, 141, 142, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151	135
G29	E12	125, 126, 131	126, 131
G30	S6	130, 133, 138	130, 133, 138

TABLA V.6 (Continuación)

Nº de grupo	Naturaleza del grupo	Fases que comprende	Fases tipo
G31	E13	153, 160	153, 160
G32	AL6	135, 137, 139, 140, 141, 142, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 154, 156, 157	144
G33	E14	161, 162, 169	161, 162
G34	E15	162, 169, 170	170
G35	AL7	163, 164, 165, 166, 167, 168, 171	165, 167, 168
G36	AL8	164, 165, 166, 167, 168, 171, 174	165, 166, 168
G37	E16	173, 176, 177, 178	177
G38	AL9	179, 181, 182, 184, 185, 186	181
G39	E17	189, 193	189, 193
G40	AL10	190, 191	190, 191
G41	AL11	192, 195, 205	195
G42	E18	196, 197, 198, 199, 200, 207	198
G43	E19	199, 204, 206, 207, 208	204, 207
G44	E20	202, 203, 204, 206, 207	203, 204, 206, 207
G45	E21	212, 213, 214	214
G46	E22	216, 217, 218	218
G47	E23	219, 222	219, 222
G48	CET	223, 224	223, 224

FASES SINGULARES (Total: 36 fases)

12, 32, 40, 43, 48, 59, 60, 69, 70, 81, 88, 92, 98, 118, 119, 121, 152, 155, 158, 159, 172, 175, 180, 183, 187, 188, 194, 201, 209, 210, 211, 215, 220, 221, 225, 226

NOTAS:

- El prefijo G delante de cada número de la primera columna indica simplemente que corresponde a un grupo, y no a una fase concreta.

- Los prefijos de los números de la segunda columna tienen el siguiente significado: AD amidas, AL fases derivadas de alcoholes o glicoles, CET cianoéteres, E ésteres, ET éteres, HA halocarburos, H hidrocarburos y S silliconas, y el número en sí se refiere al grupo correspondiente dentro de los de esa naturaleza.

- La ausencia de dato en la segunda columna (grupo G16) se debe a que se desconoce la naturaleza de esas fases.

gen se forma un total de 5 fases singulares.

Las fases derivadas de alcoholes o glicoles se han reunido en la gráfica presentada en la figura 5.4, donde también se incluyen por sus analogías de comportamiento cromatográfico las aminas 127 y 136. Considerando el margen del 2.0% se genera un total de 19 grupos, de los que se ofrecen recuadrados los 11 incluídos en la tabla V.6 (grupos AL1 a AL11). Como dato curioso cabe destacar la ausencia de fases singulares.

Por último, en la figura 5.5 se muestra la familia de los ésteres, donde también se incluyen las fases 208 y 213, copolímeros de éster y silicona. Considerando igualmente el margen de tolerancia del 2.0% se forma un total de 30 grupos, de los cuales se presentan recuadrados los 23 incluídos en la tabla V.6 (grupos E1a E23). Para este margen aparece un total de 10 fases singulares.

De las 30 fases restantes, cinco amidas forman los grupos G13 y G15; tres halocarburos, el grupo G6; los dos éteres junto con la silicona 113, el grupo G23; dos cianoéteres, el grupo G48; dos fases de naturaleza desconocida, el G16, y las quince fases restantes son singulares.

5.3. DISCUSION

A lo largo de este capítulo, se han venido considerando dos cuestiones que están directamente relacionadas con el comportamiento cromatográfico de las fases estacionarias: la caracterización de cada fase por separado y la clasificación de todas ellas en conjunto.

Se entiende por caracterización de una fase estacionaria la información cuantitativa más completa posible de esa fase que permita deducir su com

portamiento cromatográfico frente a cualquier tipo de muestra. Por otro lado, una clasificación de fases estacionarias es un sistema que permite identificar como semejantes aquellas fases que presentan comportamientos cromatográficos equivalentes, también frente a cualquier tipo de muestra. El comportamiento cromatográfico a que se alude se restringe exclusivamente a la capacidad de separación cromatográfica de las fases, y deja de lado cuestiones de índole práctica como son su precio, la facilidad de obtención en estado puro, la estabilidad térmica y química, etc.

Los métodos de caracterización de fases mencionados en la introducción de este capítulo podrían agruparse para su estudio de acuerdo con dos aspectos generales que los distinguen: el tipo de parámetros utilizados en la caracterización, y el número de ellos empleados.

De acuerdo con el primer aspecto, algunos autores han utilizado como parámetros de caracterización magnitudes cromatográficas, bien medidas experimentalmente o bien transformando éstas con un grado de elaboración muy bajo (7, 12, 21, 36, 38, 52, 104, 169-171); otros autores utilizan magnitudes que exigen un grado de elaboración medio o alto de los datos de retención (39, 41-44, 173, 177, 188, 189); y por último, hay autores que se apoyan en magnitudes termodinámicas obtenidas a partir de datos de retención para lograr los mismos fines (40, 48 - 50, 182, 187).

En relación con el número de parámetros empleados en la caracterización, podemos distinguir dos grupos: los métodos monoparamétricos (21, 40, 104, 169, 170, 189) y los multiparamétricos (7, 12, 36-39, 41-46, 48-50, 52, 171-177, 180-182, 187, 188).

Entre los métodos monoparamétricos figuran los primeros esquemas formales propuestos para la caracterización de las fases (21, 104, 169, 170), que junto al mérito de ser los primeros, representaron un gran avance hacia

Clasificación de hidrocarburos

Total: 21 hidrocarburos

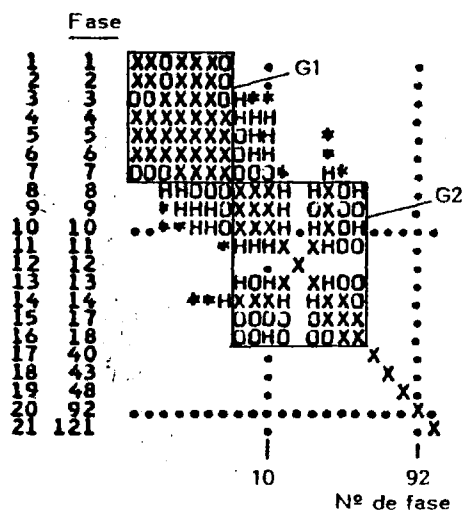


Figura 5.2

Notas:

Caracter gráfico	Margen de tolerancia (%)
X	1.0
O	1.5
H	1.8
*	2.0

Representación gráfica obtenida a partir de la tabla V.5

Clasificación de siliconas

Total: 40 siliconas

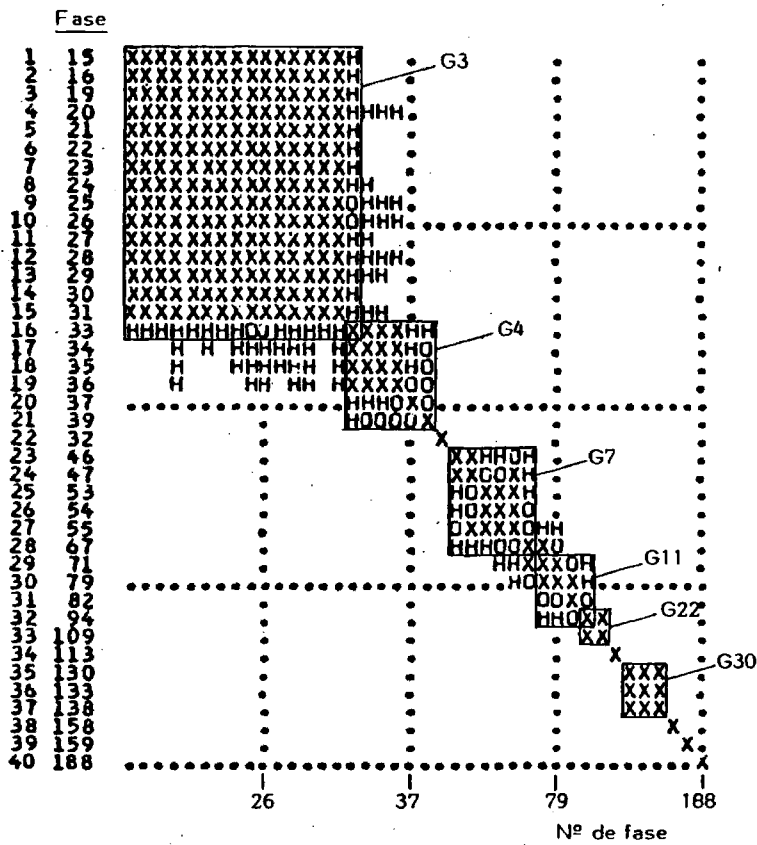


Figura 5.3

Notas:

Caracter gráfico	Margen de tolerancia
X	1.0
O	1.5
H	2.0

Representación gráfica obtenida a partir de la tabla V.5

Clasificación de glicoles

Total: 51 fases derivadas de alcoholes y glicoles y las fases 127 y 136.

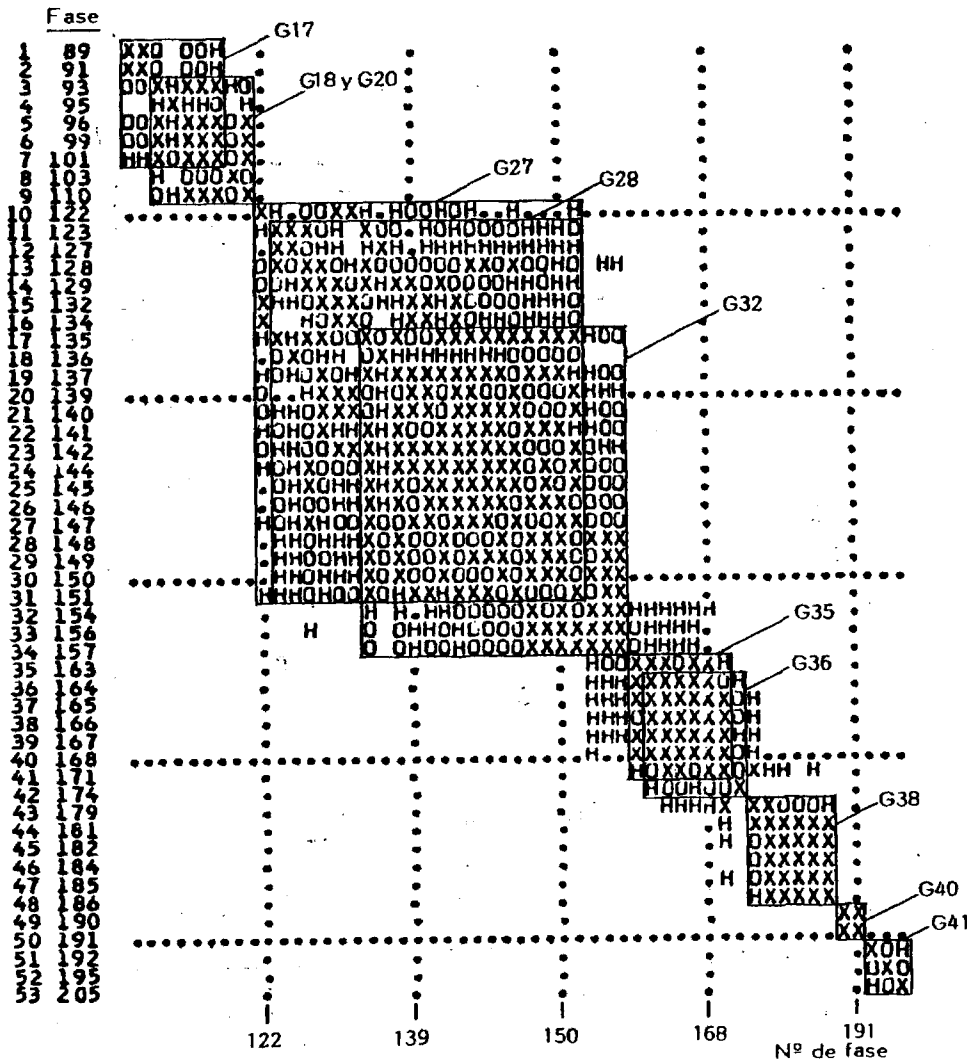


Figura 5.4

Notas:

Caracter gráfico	Margen de tolerancia
X	1.0
O	1.5
H	2.0

Representación gráfica obtenida a partir de la tabla V.5

Clasificación de ésteres

Total: 80 ésteres más las fases 208 y 213

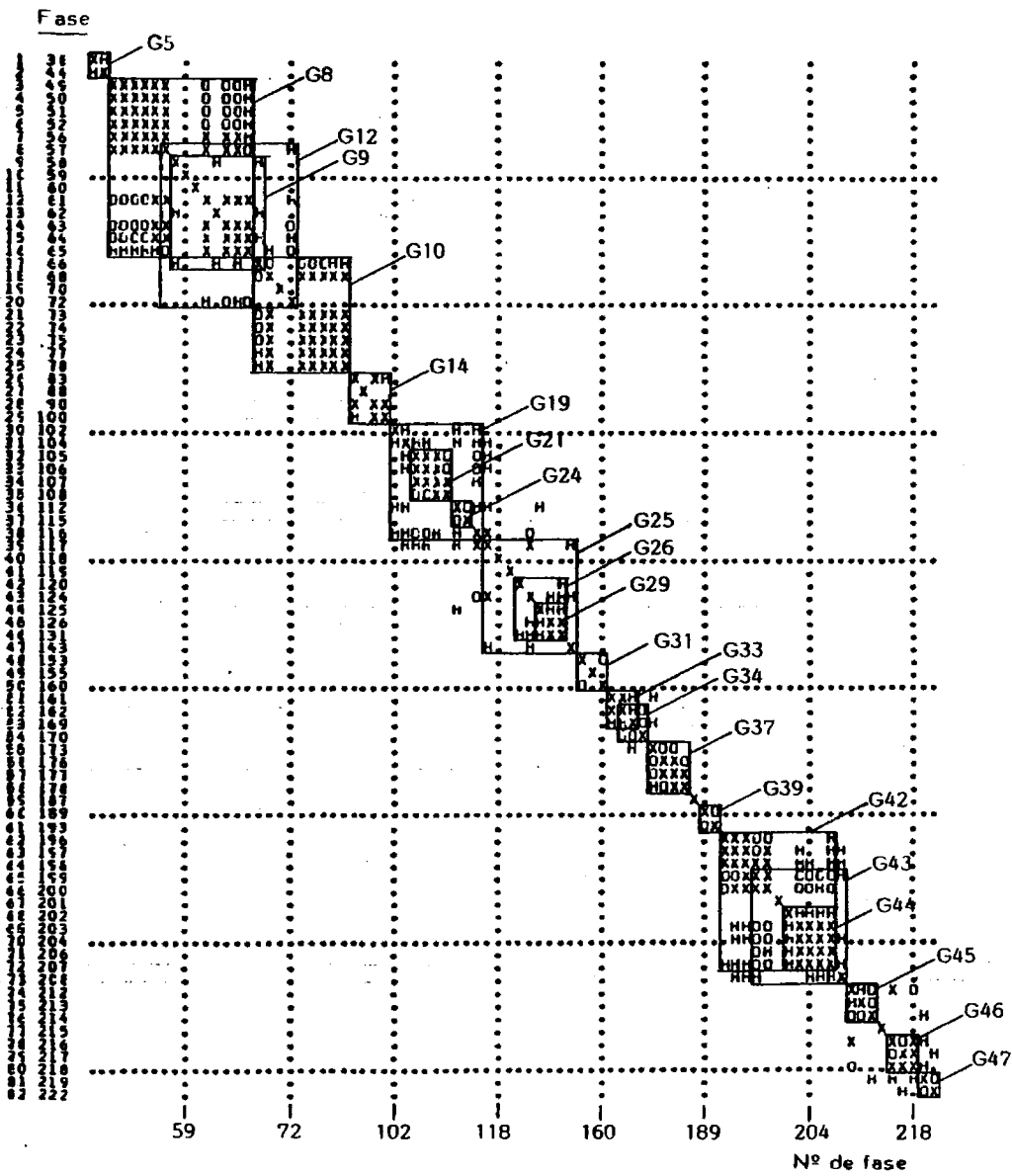


Figura 5.5

Caracter gráfico	Margen de tolerancia
X	1.0
O	1.5
H	2.0

Representación gráfica obtenida a partir de la tabla V.5

la normalización de las fases estacionarias. No obstante los métodos monoparamétricos presentan un serio inconveniente derivado de esta característica, ya que pretenden definir con un sólo parámetro un fenómeno tan complejo como es el comportamiento cromatográfico de una fase estacionaria frente a multitud de posibles muestras, lo cual es a todas luces insuficiente.

Por esta causa, los esquemas de clasificación de fases que se derivan de estos métodos de caracterización, resultarán necesariamente limitados.

Los esquemas de caracterización multiparamétricos han surgido fundamentalmente con objeto de superar esta dificultad, y en la creencia de que las fases deben ser caracterizadas para cada grupo de solutos. En general, estos métodos aceptan la idea de aditividad de las energías libres de interacción de los grupos funcionales de las moléculas con la fase estacionaria, aunque con frecuencia se realizan implícitamente aproximaciones de orden uno, ignorándose el entorno de los grupos aludidos. Este hecho constituye una aproximación excesivamente grosera como la experiencia cromatográfica pone sobradamente de manifiesto.

El primero de los métodos multiparamétricos de caracterización que alcanza aceptación general y se apoya en datos cromatográficos directos, es el propuesto por Rorhschneider (36, 37, 174). Sobre este esquema McReynolds (7), pocos años después, perfecciona y amplía los parámetros de caracterización y extiende su aplicación a prácticamente todas las fases usuales de la época. En realidad, ambos métodos están ideados con la intención de proporcionar datos suficientes para poder predecir el comportamiento cromatográfico de las fases estacionarias tabuladas, de modo que los patrones elegidos pretenden representar prácticamente todos los tipos posibles de muestras (tabla V.1). Su difusión ha sido tal, que hoy día constituye el origen de las bases de datos más extensos y fiables que existen tabuladas en la literatura (7, 208-210).

Una objeción que puede presentarse frente a estos dos métodos es el hecho de que la ecuación básica en que se apoyan (ecuación [5.5]) es establecida por definición (37), si bien constituye un defecto de forma ya que podría haberse establecido por deducción a partir de los incrementos de energía libre de disolución. Sin embargo, el inconveniente más serio que presentan ambos métodos lo constituye la propia autolimitación que se impone en ellas, puesto que se establece arbitrariamente una escala de polaridad con un único punto fijo, al asignarse al escualano polaridad cero, y se crea una referencia no polar innecesaria.

A pesar de esta limitación resultan una excelente base de datos, como ya se ha mencionado, y así se ha considerado por los autores que han presentado procedimientos de clasificación basados en caracterizaciones multiparamétricas de fases, pues prácticamente todos ellos han utilizado ya las constantes tabuladas por McReynolds (7) ya los índices de retención derivados directamente de ellas, si bien los que utilizan aquellas llevan implícitamente la autolimitación a que se ha aludido.

Desde el punto de vista del número y tipo de parámetros de caracterización, el nuevo método propuesto en esta memoria es un método multiparamétrico, cuyas magnitudes de caracterización se determinan por una elaboración mínima de parámetros cromatográficos de retención relativa; con lo cual se pretende evitar que la caracterización de fases quede desligada de su comportamiento cromatográfico. Concretamente se utilizan como datos de partida los índices de retención de diez patrones en cada fase deducidos directamente de la tabla de constantes de McReynolds (7). De esta manera se evita la autolimitación implícita introducida por el uso del escualano como referencia.

El método, por otra parte, a la vez que utiliza magnitudes netamente cromatográficas como son los índices de retención, presenta la justificación

termodinámica de que han carecido gran parte de los métodos de caracterización anteriores. Para ello se ha hecho uso de la admitida aditividad termodinámica de grupos que ha sido extendida adecuadamente a una magnitud puramente cromatográfica.

En el método aquí presentado se realiza una normalización interna sobre los índices de retención de los patrones, utilizándose como parámetros de caracterización la contribución porcentual del índice de cada patrón a la suma total de los índices de los diez patrones en la fase en cuestión. Esta relativización no resta posibilidades al método, ya que una caracterización de fases estacionarias debe permitir dos cosas: detectar la presencia de fases equivalentes y permitir la predicción del comportamiento cromatográfico de la fase frente a una muestra dada. La relativización introducida permite una mejor apreciación de las variaciones relativas que tengan lugar entre los índices de los patrones, al considerar las fases estacionarias en orden creciente de polaridad media como se deduce de la tabla V.3. Por otro lado permite deducir el valor del índice de retención de cualquier sustancia RX a través de la expresión:

$$I_{RX}^j = \frac{S^j}{100} (a PI_1^j + b PI_2^j + \dots + m PI_n^j) \quad [5.70]$$

derivada directamente de las ecuaciones [5.65], que son esencialmente equivalentes a la ecuación [5.60]. En la expresión [5.70], los factores PI_1^j tienen el significado ya apuntado de porcentaje de contribución del índice a la polaridad media S^j de la fase, mientras que los factores a, b, \dots, m , son factores específicos del soluto RX, y pueden interpretarse bien como el coeficiente que mide el grado de participación del patrón correspondiente en la formación del soluto a través de sus grupos estructurales puros, (ecuación [5.56]), o como menciona Rorhsneider (37), factores que miden el grado de parecido que presenta el soluto con cada uno de los patrones considerados en el esquema, ecuación [5.60].

Los métodos de clasificación de fases estacionarias basados en esquemas de caracterización multiparamétricos son potencialmente más perfectos, ya que parten de la idea de que el comportamiento cromatográfico de las fases no puede quedar suficientemente descrito con el uso de un solo parámetro.

En los esquemas presentados en la introducción de este capítulo, y considerando únicamente los que están basados en caracterizaciones multiparamétricas de fases, se observa una característica común. En todos los casos, la clasificación se produce a través de un proceso de elaboración de datos, más o menos complejo, que reduce los diversos parámetros de caracterización a un único parámetro de clasificación, llámese éste "distancia euclidiana" (43, 45, 46, 181), "desviación standard de las desviaciones del modelo matemático" (42), etc.. De este modo, la característica cromatográfica de multiplicidad de efectos, puestos de manifiesto a través de los diversos parámetros de caracterización, se pierde en la etapa de clasificación al producirse la compensación de los valores de unos parámetros con otros a través del modelo matemático correspondiente que determina el valor del parámetro sobre el que se aplica el esquema de agrupamiento.

El nuevo esquema de clasificación presentado en esta memoria supera esta dificultad, ya que el agrupamiento o semejanza entre las fases se establece comparando uno a uno los porcentajes de índice de los patrones que las caracterizan. De este modo, de acuerdo con la hipótesis de partida, dos fases podrán considerarse realmente equivalentes cuando dentro de los límites de tolerancia dados, producen el mismo efecto sobre todos y cada uno de los patrones de caracterización. Por tanto, con la presentación del método descrito, se ofrece por primera vez un procedimiento de clasificación multiparamétrico.

El procedimiento de clasificación es en sí independiente del conjun

to de parámetros de caracterización de fases estacionarias elegido para llevar a cabo la clasificación, si bien es verdad que los resultados que se alcancen van a depender fundamentalmente del grupo de parámetros utilizados y de los límites de tolerancia que se apliquen. Ya se han dado razones que justifican el uso de los datos ofrecidos por McReynolds (7), pero el procedimiento podrá ser igualmente útil cuando un estudio suficientemente profundo recomiende el cambio de los patrones de caracterización, como algún autor viene ya sugiriendo (182, 185).

Un punto que merece especial atención es el valor del margen de tolerancia empleado en la clasificación de fases; margen que debe presentar la doble virtud de señalar diferencias reales entre fases sin crear diferencias inexistentes, y todo dentro del carácter práctico que se persigue. Un examen bibliográfico indica que los criterios empleados han sido diversos. Así, se ha establecido como 3 unidades de índice (u.i.) el margen de tolerancia para la reproducción de índices de retención de solutos (177-179). Por otra parte, a la hora de poder establecer diferencias de comportamiento de distintas fases estacionarias frente a un soluto, se han propuesto 10 ó 15 u.i. como margen suficiente (42). Otra sugerencia a este respecto establece que no se debe esperar diferencias apreciables cuando las constantes de McReynolds de las fases difieran en menos de 20 u.i. (208, 210). Wold y Anderson proponen como margen práctico 30 u.i. (41), e incluso se ha llegado a señalar que no se debe esperar diferencias apreciables hasta valores próximos a 100 u.i. (208). Moffat mostró que deben tratarse con distinto criterio las fases no polares y las polares (211), situando los márgenes en ± 10 u.i. para columnas no polares, y ± 25 u.i. para las polares, si bien estos márgenes se refieren a reproducibilidad de resultados, y deben aumentarse a ± 30 y ± 50 u.i. respectivamente para resultados inter-laboratorios.

La idea de hacer depender el margen absoluto de tolerancia de la polaridad media de la fase está plenamente reflejada en la utilización de márgenes que se hace en el método que aquí se propone, y está basada en el hecho de que las fases polares retienen menos a las parafinas que las fases no polares, eluyéndose aquellas más próximas entre sí, con lo que en cierto modo, la unidad de índice se hace menos significativa a medida que aumenta la polaridad de la fase. Así, la utilización de un margen de tolerancia como desviación porcentual de los porcentajes de caracterización permite su empleo como valor constante a lo largo de todos los patrones y fases, y se traduce en un número creciente de unidades a medida que aumenta el índice de retención (tabla V.4).

El presente método ha sido aplicado con tres márgenes de tolerancia diferentes. El margen de 1.0% es a todos los efectos sumamente restrictivo y carece de valor práctico; no obstante se presenta con objeto de facilitar la selección de las fases tipo. El margen del 1.5%, es también bastante restrictivo (tabla V.4) pero ya puede ser aplicado con carácter práctico. Con este margen se originan ya casi todos los grupos que se presentan en la tabla V.6. Por último, el margen del 2.0% representa un buen equilibrio entre un criterio estricto de clasificación y el carácter práctico que se pretende alcanzar con ella. El número de grupos que se forman con el 2.0% en relación al 1.5% es prácticamente el mismo, y así, solamente las siete fases siguientes: 62, 102, 104, 120, 125, 202 y 208, que son singulares para el margen del 1.5%, dejan de serlo para el de 2.0%.

El hecho de considerar a cada uno de los patrones como excluyente en el esquema de comparación, y aplicar a todos ellos el mismo margen de tolerancia, implica asignar a cada uno de los patrones el mismo peso estadístico.

Respecto al número de patrones utilizados, McReynolds (7) aporta la idea de que los siete primeros (tabla V.1) serían suficientes para caracterizar

fases, y otros autores han sugerido que los cinco primeros producen clasificaciones equivalentes (39, 45, 175-177). Los resultados presentados en esta memoria han sido obtenidos con los diez patrones, lo que evidentemente llevará a clasificaciones más finas. De todos modos, conviene quizá recordar una vez más la diferencia básica entre la caracterización y la clasificación de fases estacionarias. Una fase estará tanto mejor caracterizada, desde el punto de vista del comportamiento cromatográfico, cuanto más perfectamente puedan predecirse índices de retención (o magnitudes de retención en general) para todo tipo de solutos en ella, y esto se logrará tanto mejor cuanto mayor sea el número de patrones y más acertada sea su selección. Por el contrario, para clasificar fases estacionarias es suficiente un grupo de patrones que permita establecer diferencias de comportamiento cromatográfico entre ellas, y esto quizá pueda lograrse con menor número de parámetros, por supuesto bien elegidos, aún cuando éstos sean insuficientes para permitir una buena caracterización.

El grado de finura que puede alcanzarse con este método de clasificación se pone de manifiesto con un examen de la tabla V.6, donde se destaca la existencia de 36 fases no pertenecientes a ningún grupo o fases singulares. Si a éstas se añaden aquellas fases que forman exclusivamente parte de grupos de dos fases, sin pertenecer a ningún otro, se tiene un total de 54 fases que son singulares o "casi" singulares. Ninguno de los esquemas de clasificación publicados hasta el presente ha sido capaz de ofrecer un número tan elevado de singularidades.

Respecto al número de grupos de fases semejantes formados, la tabla V.6 presenta 48 pero el número real de agrupaciones formadas es superior, encontrándose otros muchos grupos de fases "maclados" o solapados entre gran parte de los grupos que se presentan. En realidad, este método de clasificación ofrece la característica de incluir a una misma fase en más de

un grupo, presentándose realmente numerosos ejemplos de este caso, y ésta es una posibilidad que se niega en los esquemas de clasificación anteriores. Este resultado pone de manifiesto que gran parte de las veces el tránsito de un grupo a otro, éste es, de un comportamiento cromatográfico a otro, no se hace de una manera brusca sino de una manera en cierta forma continua, al haber una o varias fases comunes a los grupos que hacen de nexo de unión entre ambos. Esta situación se pone muy claramente de manifiesto en el caso de las metil-fenil siliconas (figura 5.3) donde se van generando grupos solapados a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de fenilo en la silicona.

Los 48 grupos presentados en la tabla V.6 no son, pues, los únicos grupos de fases que aparecen como consecuencia de la clasificación. Sin embargo, representan el número de grupos necesario para englobar a las 190 fases de la tabla de McReynolds (7) que no son singulares.

Estos resultados contrastan con los obtenidos en los métodos de clasificación más elaborados, que partiendo de los mismos datos originan un número de grupos y de fases singulares sensiblemente menor.

La situación podría resumirse como sigue: el comportamiento natural del conjunto de las fases estacionarias no es ni tan limitado ni tan marcadamente discontinuo como pretende la gran mayoría de los autores, sino que es más complejo y continuo. A este respecto bien podría recordarse la siguiente frase de S. Wold (42): "Clustering methods which force all phenomena (in this case stationary phases) into clusters, force a nonexisting similarity into the analysis", que podría ser completada con que la naturaleza produce por lo general variaciones semicontinuas de los fenómenos y que los métodos que pretenden clasificar estos fenómenos deberían ser capaces de reflejar este hecho en sus resultados.

Hay otros dos hechos que deben ser mencionados: por lo general, las fases que forman un grupo pertenecen a una misma familia química, si bien cabe señalar las cinco excepciones ya apuntadas; y por otra parte, las fases que se integran en un grupo tienen todas una polaridad media parecida, interpretándose ésta en el mismo sentido que le ha dado McReynolds (7).

El primer aspecto confirma la idea de que la naturaleza química de la fase va a determinar grandemente su comportamiento cromatográfico, aunque aquí este hecho es consecuencia de la clasificación y no una condición impuesta previamente, lo cual confirma que el método proporciona una clasificación lógica y que los resultados son significativos.

El segundo aspecto explica la ausencia de "alas" en la figura 5.1, las cuales aparecerían si se agruparan fases de polaridad media muy diferente. Así, en las gráficas parciales por familias presentadas en las figuras 5.2 a 5.5, se observan grupos netamente diferenciados dentro de cada familia, correspondiendo a cada grupo características cromatográficas distintas. Este hecho se explica porque a medida que aumenta la polaridad media de las fases crece por lo general el índice de retención de los patrones, pero este aumento es proporcionalmente mayor en los patrones más polares; efecto que se pone claramente de manifiesto con el uso de los parámetros de caracterización utilizados en este método (tabla V.3).

Por último, cabe señalar la gran sencillez del método en sí, que no sólo puede aplicarse fácilmente a cualquier conjunto de parámetros de caracterización, sino que además puede ejecutarse con un calculador programable de mesa ya que el algoritmo de comparación es elemental.

VI. FASES PREFERENTES Y FASES MIXTAS

VI. FASES PREFERENTES Y FASES MIXTAS

6.1 INTRODUCCION

La amplitud y complejidad de los problemas planteados en el análisis de sustancias volátiles, junto con el deseo generalizado de aumentar las posibilidades de elección de fases estacionarias para cada problema de análisis, ha sido el factor decisivo en la búsqueda intensiva de nuevas fases estacionarias. Este hecho ha llevado a lo largo de los años de existencia de la cromatografía gas-líquido a disponer de un número muy elevado de fases estacionarias, como se pone de manifiesto en la publicación DS25A de la A.S.T.M. (5), en que aparecen catalogadas más de 700 fases estacionarias. Este número es evidentemente excesivo y así lo han proclamado numerosos autores, entre otras razones por el manifiesto parecido que existe entre muchas de las fases, y por el hecho de que una gran parte de esos materiales son compuestos mal definidos y no reúnen las condiciones adecuadas para el uso cromatográfico.

6.1.1. Normalización del uso de fases estacionarias

El problema que plantea la normalización y manejo del enorme volumen de datos de retención para ellas tabulados, así como la selección de fases adecuadas a separaciones concretas, es de tal envergadura y trascendencia que ya desde los comienzos de la cromatografía de gases se viene abordando en simposios internacionales.

Uno de los primeros intentos de normalización del uso de fases estacionarias fue llevado a cabo en 1956, cuando un comité especial del Hydrocarbons Research Group recomendó que, siempre que fuese posible, se estableciera el comportamiento de los solutos en un grupo de seis fases líquidas determinadas que deberían ser disponibles en estado puro (12).

Posteriormente, en los simposios de Edinburg (13) en 1960 y de Brighton (14) en 1964 se abordó nuevamente el problema, pero sus sugerencias quedaron pronto obsoletas quizás a causa del giro que tomó la cromatografía en los años siguientes. El tema fue tratado de nuevo en los simposios internacionales de Copenhague en 1968 y de Lausana en 1969 (19). En este último se recomendó un conjunto de características, precauciones de manejo y métodos de operación para un reducido número de fases estacionarias, que se denominaron fases líquidas preferentes, y que en principio deberían ser capaces de realizar todas las separaciones posibles llevadas a cabo con las fases existentes, admitiéndose que su número no podría ser inferior a seis. Asimismo, con objeto de evitar algunos problemas encontrados en fases comerciales, se propuso que las fases estacionarias fuesen fabricadas especialmente para fines cromatográficos.

6.1.2. Fases preferentes. Primeras propuestas

En 1970, coincidiendo con la publicación de la famosa tabla de fases estacionarias de McReynolds (7), uno de cuyos objetivos precisamente era poner de manifiesto la semejanza existente entre muchas de las fases entonces en uso, una serie de autores, preocupados por la proliferación indiscriminada de los materiales utilizados como fases estacionarias, hacen un llamamiento sobre la necesidad de reducir su número.

La primera voz que se deja oír se debe a S.T. Preston (8) que califica la situación de "polución de fases estacionarias". Sugiere una reducción drástica y propone una solución parcial del problema mediante la selección de 10 ó 20 de las fases más utilizadas que serán empleadas preferencialmente sobre las otras. Este autor abrió una encuesta con el fin de elegir un grupo de fases preferentes, recogiendo las opiniones de autores diversos en cartas dirigidas al editor (9, 10, 16-18, 20).

O.E. Schupp (10) coincide con Preston en las ideas básicas, pero es más drástico en su elección, y propone como primer grupo de fases preferentes un grupo de seis; normalmente populares, elegidas de forma que cubran el rango de polaridades.

Richmond (16) secunda igualmente la idea de Preston, pero señala el peligro de caer en una sobresimplificación del problema, y Haken (9) indica que no es posible una solución sencilla del mismo.

Hawkes (17) advierte contra el uso de los parámetros de selectividad como único criterio para la elección de las fases estacionarias estandard, e indica las ventajas del uso de sustancias puras como fases estacionarias preferentes.

Clutton (18) es contrario a las reducciones tan drásticas propuestas y señala que con el fin de publicar datos debería fijarse alrededor de unas 25 fases que reuniesen unas adecuadas características de separación. En esta misma línea, Henly (20) pone en duda que la mayor parte de los análisis puedan ser realizados con un número de fases mucho menor que las actualmente en uso, si bien es partidario de reducir en lo posible el número de las actualmente en uso.

Paralelamente a estas cartas aparecen artículos más completos que enfocan el problema de la selección de fases preferentes desde distintos puntos de vista. Así, Mann y Preston (11) efectuaron un estudio de las fases más utilizadas en las publicaciones de varios años así como de las más vendidas por las casas comerciales. Pero, si bien es interesante conocer estos datos y tenerlos en cuenta a la hora de elegir un conjunto de fases, es evidente que no deben considerarse como único criterio de elección. Basados en un análisis de datos, proponen un grupo inicial de seis fases líquidas preferen-

tes y una serie de recomendaciones para la tabulación de datos de retención.

Por último, Keller (212) sugiere que la clasificación y organización de las fases en un esquema coherente dependerá del desarrollo de una escala de polaridad o "comportamiento", y señala que el objetivo a perseguir debe ser desarrollar un número limitado de fases líquidas preferentes, no necesariamente sinónimo de populares, que usadas independientemente o en combinación pudiesen reproducir las características de separación de todas las demás fases estacionarias.

Resumiendo la situación, podría señalarse que los diferentes autores que proponen el uso de fases preferentes están de acuerdo en los siguientes puntos: a) hay demasiadas fases líquidas y conviene seleccionar un grupo reducido de ellas, entre 6 y 25 fases, que se considerarían preferentes, y que idealmente deberán ser manufacturadas para fines específicamente cromatográficos; b) únicamente deberían ser publicados los datos de retención obtenidos en estas fases; c) las fases líquidas preferentes deberían caracterizarse por medio de sus constantes de McReynolds; d) los datos de retención tabulados deben presentarse en forma de índices de retención.

6.1.3. Selección de fases preferentes basada en esquemas de clasificación

La aparición de los primeros métodos de clasificación aplicados a las fases tabuladas por McReynolds (7) trae consigo un nuevo enfoque de la solución al problema, sustituyéndose la intuición del operador por la utilización de métodos numéricos que faciliten la selección de las fases preferentes.

El problema se aborda generalmente con una doble finalidad: por un lado se intenta una clasificación de las fases estacionarias en existencia, y por otro lado, y basándose en ella, se realiza una selección de fases preferentes a partir de los agrupamientos de fases que resultan de la clasificación.

Leary y colaboradores (45) son los primeros en aplicar un método numérico a la clasificación de las 226 fases (7), aunque exclusivamente para llevar a cabo su agrupamiento en torno a 12 fases preferentes que eligen "intuitivamente" en función de los siguientes criterios prácticos: que estén bien probadas, que sean fácilmente asequibles, que sean en lo posible estables en un amplio intervalo de temperatura, y que cubran un extenso rango de polaridad. El objetivo del trabajo es la posibilidad de sustituir por la fase preferente correspondiente cualquiera de las que pertenezcan a su grupo. Sería una solución ideal poder reducir el número de fases a manejar a un número tan pequeño como doce, pero no es suficiente elegir las más que con criterios prácticos, ya que es preciso probar que pueden sustituir a las demás fases estacionarias, al menos a las 226 clasificadas, y esta cuestión no es siquiera abordada.

Massart y colaboradores (43) tras llevar a cabo una clasificación de las 226 fases de McReynolds por la técnica de taxonomía numérica (apartado 5.1.1.2), señalan que las fases preferentes pueden ser obtenidas eligiendo de cada uno de los grupos o clases menos semejantes una fase que responda mejor a criterios tales como disponibilidad y estabilidad. Sin embargo, los autores señalan que no es su intención proponer tal grupo, ya que estiman que esa labor debería ser trabajo de un grupo de expertos que bien podrían ayudarse de su clasificación.

Un inconveniente serio que presenta este esquema es que el número de grupos formados y, por tanto el de fases preferentes, es arbitrario ya que depende del nivel jerárquico en el que se desee detener la clasificación.

McCloskey y Hawkes (44) y Lowry y colaboradores (188) desarrollaron sendos métodos de clasificación de fases estacionarias que les permiten reducir los datos de McReynolds (7) a una representación bidimensional (apartado 5.1.1.2.). A partir de ella escogen visualmente grupos de fases, muchas de

las cuales son ya populares, y desde estos grupos, según los autores, podría obtenerse una lista de fases líquidas preferentes. Dado que la selección de estas fases era ya objeto de estudio de un comité en el simposio de New York de 1973, los autores no propusieron ninguna lista. No obstante, la elección de los grupos efectuada no es rigurosa, y el número de grupos propuesto extremadamente reducido, con lo cual una lista obtenida a partir de ellos estaría a priori muy limitada.

En el Simposio Analítico del Este en New York en noviembre de 1973, aprovechando la presencia de la mayoría de los especialistas en cromatografía que trabajan en este campo, un comité especial abordó el problema de la selección de un grupo adecuado de fases preferentes(15). En él se propuso el empleo de tres tipos de fases: un grupo primario de 6 fases preferentes de aplicación general, un grupo secundario de 18 fases de uso algo más específico, y por último, una lista de fases especiales que incluye 13 fases para casos muy concretos. Es decir, un total de 37 fases, si bien se dejó abierta la posibilidad del empleo de otras fases. Sin embargo, su planteamiento estuvo de hecho limitado, ya que se centró en las fases líquidas simples excluyendo de antemano el uso de fases mixtas, y el modo de llevar a cabo la elección no es riguroso ya que se basó en el sentido común y la experiencia de los autores.

Por último, Vigdergauz y Bankovskaya (213) consideran que la reducción del número de fases puede ser realizada empleando mezclas binarias y polinarias de disolventes, fases estacionarias de selectividad alterna y también disolventes que proporcionen separaciones específicas. Proponen una selección de fases preferentes que en principio deberán satisfacer las siguientes condiciones: posibilidades extremas de separación selectiva, que se puedan repetir las propiedades selectivas de las otras fases estacionarias, que se pueda obtener prácticamente cualquier combinación de factores de polaridad dentro de los límites de los valores extremos, y que tengan buena estabilidad térmica, baja volatilidad y

baja viscosidad. Para ello utilizan un método basado en la interpretación de correlaciones entre los factores de polaridad que ellos definen, de forma que realizan la selección eligiendo las fases que tengan los valores extremos de cada uno de estos factores. De esta manera, considerando las 226 fases de McReynolds (7), proponen un grupo de 15 fases preferentes. Sin embargo, el método presenta dos objeciones. Por un lado, en el tratamiento que desarrollan estos autores no hacen uso de los índices de Kováts, que son los más ampliamente difundidos en cromatografía, sino que utilizan unos índices de retención lineales. Y por otro lado, no demuestra que realmente esas 15 fases sean capaces de sustituir a las 226 fases.

6.2. LA SELECCION DE FASES BASADA EN EL ESQUEMA DE CLASIFICACION PROPUESTO EN ESTA MEMORIA

Los esquemas propuestos para la selección de grupos de fases preferentes ya mencionados, presentan por lo general una serie de limitaciones. En primer lugar los autores, quizás demasiado imbuidos en la idea de reducción del número de fases a utilizar, llegan a clasificar dentro de un mismo grupo fases cromatográficamente diferentes, olvidando en cierta manera el verdadero carácter del problema, como ya ha sido oportunamente discutido en el apartado 5.3. En segundo lugar, la capacidad de separación de los grupos de fases preferentes propuestos, que se eligen generalmente tras una reducción previa excesivamente drástica del total de fases a considerar, resulta ser normalmente mucho menor que la del conjunto de fases al que pretende sustituir. Y finalmente, se observa la mayoría de las veces una gran falta de rigor en el modo en que se han llevado a cabo las selecciones de estas fases, realizadas por lo general casi exclusivamente en función de sus características físicas y económicas, y relegando a un segundo plano su comportamiento cromatográfico.

En el presente capítulo se ofrecen, por una parte, selecciones de fa-

ses estacionarias, realizadas ignorando criterios que no sean netamente cromatográficos, basándose en la clasificación de fases presentada en el capítulo V y en la idea de sustitución de fases simples por fases mixtas; y por otra parte, se ofrecen casos prácticos aplicados a la familia de las metil-fenil siliconas.

6.2.1. Selección simple de fases

En el capítulo V de esta memoria se pone de manifiesto que, tal como se habían definido los parámetros de caracterización del comportamiento cromatográfico, para un margen de tolerancia determinado, las fases pertenecientes al mismo grupo producen separaciones cromatográficas equivalentes, de manera que cualquiera de ellas puede sustituir al resto de las fases de ese grupo en todo tipo de separaciones sin pérdida de selectividad.

Basándose pues en la clasificación de fases propuesta en esta memoria, puede realizarse una selección de fases entre el total de las clasificadas, conservando la capacidad de separación del conjunto, tomando simplemente un representante de cada uno de los grupos formados, y añadiendo a éstas el total de fases singulares. Evidentemente el número más reducido de fases que de esta forma podría tomarse sería elegir una fase de cada uno de los grupos necesarios para representar al total de fases agrupables. Así, para el margen de tolerancia del 2.0% y utilizando los grupos propuestos en la tabla V.6, se necesitarían como mínimo 48 fases para reproducir las 190 agrupables, y a ellas habría que añadir las 36 clasificadas como singulares para cubrir las 226 de la lista. Esto hace un total de 84 fases seleccionadas que, si bien representan una reducción del 63% respecto del total, evidentemente es un número de fases a utilizar excesivamente alto.

La existencia de grupos parcialmente solapados, esto es, que presentan al menos una fase en común, permite reducir este número. En este caso

deberá seleccionarse la fase o una de las fases comunes a estos grupos, y de esta manera puede alcanzarse una reducción apreciable en el número de fases seleccionadas, si bien la fase así elegida no será en general cromatográficamente la óptima ya que normalmente no coincidirá con las fases tipo de los grupos. Teniendo en cuenta este aspecto, se deduce a partir de las tablas V.6 y VI.1 que el número mínimo de fases para reproducir todas las agrupables es ahora de 34, y a ellas habrá que añadir las 36 fases singulares. De esta forma, es necesario seleccionar un total de 70 fases, que si bien representan una reducción del 69% respecto al total, siguen siendo todavía un número excesivamente alto de fases a utilizar que debe intentarse reducir.

6.2.2. Fases mixtas y selección de fases

6.2.2.1. Fases mixtas

Con frecuencia la separación de los componentes de una mezcla resulta muy difícil si ésta es compleja, y en especial si se encuentran presentes distintos grupos funcionales. Ello se debe a que al emplear fases de selectividad diferente unos u otros de los solutos quedan sin resolver en cada una de estas fases por separado.

Ante la ausencia de columnas capaces de efectuar separaciones completas de estos tipos de mezclas, la solución idónea sería tener la posibilidad de preparar columnas de una selectividad determinada. En esta situación, una aproximación útil la constituye el empleo de columnas con dos o más fases estacionarias convenientemente mezcladas cuya composición pueda establecerse por un método apropiado. De este modo, la posibilidad de mezclar fases de una forma sistemática permite incrementar el número de posibles columnas con diferentes y progresivos grados de polaridad media y selectividad.

La mezcla de fases está basada en la existencia de una relación li-

neal entra la retención del soluto en la fase mixta y la composición de dicha fase (21-32, 163, 214-218). Esta relación, que es válida para cualquier tipo de soluto, puede expresarse en función del volumen de retención específico por la ecuación:

$$V_{RX}^M = \sum_{k=1}^n a_k V_{RX}^k \quad [6.1]$$

donde V_{RX}^M es el volumen de retención específico del soluto RX en la fase mixta M, V_{RX}^k es el volumen de retención específico de este soluto en la fase simple que se mezcla k, a_k es la contribución de la fase k a la fase mixta M, expresada en tanto por uno, y n es el número total de fases simples que contribuyen a la mixta.

La predicción del comportamiento cromatográfico de la fase mixta puede llevarse a cabo numéricamente determinando para ella por medio de la ecuación [6.1] los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales precisas y de los patrones elegidos para la caracterización (apartado 5.2.2). A continuación, a partir de estos valores, bien aplicando directamente la ecuación de Kováts [3.1], bien empleando la ecuación [3.2] previa determinación de los parámetros necesarios, se establecerán los índices de retención de los patrones en la fase mixta.

Se considera que una fase mixta reproduce o sustituye a otra fase cuando sus parámetros de caracterización, índices de retención o porcentajes de índice, son equivalentes a los de ésta, patrón a patrón, dentro del margen de tolerancia considerado.

6.2.2.2. Aplicación a la selección de fases

Ante la situación expuesta, se ha pretendido dar una solución práctica que permita reducir todavía más el número de fases a usar sin disminuir la

capacidad de separación de las 226 fases de la tabla de McReynolds (7). Para ello se propone el empleo de la técnica de mezcla de fases a que se ha aludido, en la creencia de que un adecuado tratamiento de la misma puede ser sumamente útil para la selección de grupos de fases, de manera que mezclándolas convenientemente se reproduzcan las características de separación de las fases que se pretenden eliminar e incluso las de cualquiera otra fase intermedia, existente o no, entre dos determinadas. De este modo, se podría reducir el número de fases a utilizar de una manera rigurosa y práctica sin perder capacidad de separación.

La manera más simple de llevar a cabo esta selección de las fases consiste en una aplicación de un método de tanteo. En principio puede realizarse de dos formas distintas que se diferencian en los dos aspectos siguientes: la extensión sobre la que se aplica el método, éste es, el número de fases respecto al total, y el modo en como se aplica, es decir, según se combinen por barridos exhaustivos todas las fases o sólo algunas de ellas elegidas por tanteo.

La forma ideal de efectuar esta selección sería mediante la aplicación exhaustiva del método sobre el total de las fases, con creciente número de elementos originados como resultado de combinar exhaustiva y progresivamente el total de las fases a tratar. Para cada grupo formado se realizarían todas las combinaciones posibles binarias, ternarias y cuaternarias con las fases que lo constituyen, y para cada una de estas combinaciones se efectuarían todas las mezclas posibles de las fases que la forman, variando la contribución de cada fase a la composición a incrementos tales que produzcan una variación prácticamente continua del comportamiento cromatográfico de la fase mixta a que dan lugar. Para cada fase mixta generada, que se establece por una composición dada, se determinarían los parámetros que caracterizan su comportamiento cromatográfico, y a continuación se compararían con los correspondientes a

las fases del total que no constituyen parte del grupo y que se pretenden eliminar, a fin de comprobar si la fase mixta formada sustituye o reproduce alguna de estas fases.

El grupo óptimo, atendiendo exclusivamente el comportamiento cromatográfico, sería aquel que con menor número de elementos reprodujese por mezcla al resto de las fases dentro de los márgenes más estrictos, y como claramente puede deducirse el método permite la determinación rigurosa y exacta de las fases cromatográficas más adecuadas para ser seleccionadas.

Desgraciadamente, hoy en día, incluso con la ayuda de los ordenadores más potentes, esta búsqueda exhaustiva no es viable ya que aún cuando se redujese drásticamente el número de grupos a formar al orientar adecuadamente la selección de las fases que los constituyan, el número total de mezclas resultantes de efectuar todas las combinaciones sería tan elevado que el tiempo de ordenador requerido sería excesivo.

Ante esta circunstancia cabe otra posibilidad de selección que se ofrece como alternativa. Consiste básicamente en buscar soluciones parciales del total de las fases, de forma que sean soluciones totales de las partes consideradas, y que sumadas constituyan una solución completa del total, la cual evidentemente será factible de optimización.

La aplicación del método difiere ahora de la anterior en dos aspectos básicos. Por un lado, se realiza sobre grupos de fases convenientemente elegidos del total de las fases a tratar. Y por otro lado, la selección de las fases se realiza por tanteo. Sin embargo, la forma de llevar a cabo la aplicación es igual que en el esquema anterior, esto es, una vez establecido un grupo de fases se efectuarán todas las combinaciones y mezclas posibles, la caracterización de las fases mixtas generadas, y la comprobación de a que fases simples sustituyen. El análisis posterior de los resultados indicará la conveniencia de

añadir más fases al grupo y/o cambiar algunas de las incluídas. La selección se interrumpe cuando tras varios tanteos se obtienen resultados equivalentes.

Dado un grupo de n fases el número de combinaciones posibles cuando se toman de m en m fases viene dado por $\binom{n}{m}$. Para una combinación dada el número de mezclas posibles de las m fases que la constituyen variando la contribución de las mismas a incrementos de composición Δc se determina por $\binom{NTP-1}{m-1}$, donde $NTP = 100/\Delta c$. Por tanto, el número de todas las posibles mezclas, NM, de n fases tomadas de m en m a incrementos Δc vendrá dado por

$$NM = \binom{NTP-1}{m-1} \binom{n}{m} \quad [6.2]$$

La tabla VI.2 muestra los números de mezclas posibles, NM, para diferentes grupos de fases, n , a distintos incrementos de composición, Δc , deducidos directamente de la ecuación [6.2].

La opción por tanteo ha sido aplicada separadamente a las fases correspondientes a familias de hidrocarburos, siliconas, fases derivadas de alcoholes y glicoles, y ésteres, comprendidas en las 226 fases de McReynolds (7); para ello se ha hecho uso de las clasificaciones parciales que para estas cuatro familias químicas se han efectuado con el método de clasificación propuesto en el capítulo V (figuras 5.2 a 5.5). La elección de los grupos de fases a combinar se ha efectuado en principio a partir de las fases tipo y de las fases comunes a grupos de fases semejantes, tratando en los sucesivos tanteos de minimizar el número de fases del grupo frente al número de fases que es capaz de reproducir. Por último, las etapas de combinación, mezcla y caracterización de las fases mixtas, así como la de comparación con las fases a reproducir, se han ejecutado por medio de un programa de ordenador escrito en FORTRAN V, denominado "MEFAS", cuya descripción se ofrece en el capítulo VIII.

6.2.3. Datos de partida

Por las razones ya expuestas (apartado 5.2.2) se han utilizado las diez sustancias propuestas por McReynolds (7) como patrones de caracterización.

Los datos de partida de caracterización de las fases han sido los índices de retención de estos patrones, deducidos para cada fase a partir de sus constantes de McReynolds (7), conservando las correcciones ya señaladas (apartado 5.2.2).

La selección de grupos de fases ha sido realizada por separado sobre las fases que comprenden las cuatro familias químicas ya mencionadas: hidrocarburos, siliconas, alcoholes y glicoles y ésteres, que totalizan 196 fases, éstos es, el 87% de las fases tabuladas por el referido autor.

Ha sido preciso utilizar el valor de la pendiente de la recta que caracteriza la retención de las parafinas normales, recta de la representación logarítmica (apartado 2.5.3), de cada una de las fases. Este dato ha sido extraído también de la publicación de McReynolds (7), y se ofrece en la tabla VI.4 bajo el encabezamiento "PEND".

Se han utilizado los volúmenes de retención específicos de las parafinas $n-C_8H_{18}$ y $n-C_{17}H_{36}$ y de los diez patrones mencionados, obtenidos a partir de la referida recta ajustada al valor del volumen de retención específico del n-octano. Ante la ausencia en la literatura de los datos necesarios del volumen de retención específico de esta parafina se ha determinado su valor, si bien indirectamente, en cada una de las fases consideradas.

La colección de valores de volúmenes de retención específicos más completa de que se dispone en la literatura se debe a McReynolds (133). En ella se presentan estos datos para más de trescientos solutos en 77 fases estacionarias,

TABLA VI.1

Grupos de fases semejantes que presentan solapamiento y fases comunes a los mismos, obtenidos a partir de la tabla V.6.

<u>Grupos que solapan</u>	<u>Fases comunes en estos grupos</u>
G3, G4	33
G8, G12	57, 61, 63, 64, 65
G9, G10	66
G17, G18, G20	93, 96, 99, 101
G18, G20	110
G11, G22	94
G19, G24	112
G27, G28	128, 129, 132
G27, G28, G32	135, 137, 140, 141, 142, 144, 147, 151
G26, G29	131
G27, G32	139
G28, G32	145, 146, 148, 149, 150
G33, G34	162, 169
G35, G36	164, 165, 166, 167, 168, 171
G42, G43	199
G43, G44	204, 206
G42, G43, G44	207

TABLA VI.2

Número de fases mixtas que resultan de combinar m fases de un conjunto de n, para distintos incrementos de composición

Δc (%)	Nº de Fases (n)	Nº de fases de cada mezcla (m)				Nº total de mezclas
		m = 2	m = 3	m = 4	m = 5	
2	3	147	1176	-	-	1323
	4	294	4704	18424	-	23422
	5	490	11760	92120	211876	316246
	6	735	23520	276360	1271256	1571871
	10	2205	141120	3869040	53392752	57405117
	12	3234	258720	9119880	167805792	177187626
5	3	57	171	-	-	228
	4	114	684	969	-	1767
	5	190	1710	4845	3876	10621
	6	285	3420	14535	23256	41496
	10	855	20520	203490	976752	1201617
	12	1254	37620	479655	3069792	3588321
10	3	27	36	-	-	63
	4	54	144	84	-	282
	5	90	360	420	126	996
	6	135	720	1260	756	2871
	10	405	4320	17640	31752	54117
	12	594	7920	41580	99792	149886

Notas:

Δc (%): incremento de composición expresado en %

n: número total de fases del grupo que se mezcla

m: número de fases del grupo que forman parte de una mezcla. El valor 2 corresponde a mezclas binarias, el 3 a ternarias, etc.

la mayor parte de las veces a dos temperaturas, que obviamente dejan incompleta la lista de las 226 fases. Ante esta dificultad, haciendo uso de las ideas de Rohrschneider (71) y Hartkopf (75) relativas a la relación existente entre el logaritmo del volumen de retención específico de una parafina normal y la pendiente de la recta de la representación logarítmica, se ha encontrado una aceptable relación lineal entre ambas magnitudes para el caso concreto de la parafina n-octano. Esta relación ha sido alcanzada a partir de los valores del volumen de retención específico del n-octano ofrecidos por McReynolds (133), y de los valores de las citadas pendientes presentados también por el mismo autor (7).

La tabla VI.3 muestra los valores de ambas magnitudes para 46 fases comunes a ambos trabajos (133,7) sobre las que se ha efectuado el ajuste.

La figura 6.1 muestra la representación gráfica de estos 46 puntos así como la recta que de ellos se obtiene por ajuste por mínimos cuadrados, cuyos parámetros numéricos se ofrecen al final de la tabla VI.3.

6.2.4. Resultados

6.2.4.1. Volumen de retención específico del n-octano

La tabla VI.4 muestra el valor de la pendiente de la recta de la representación logarítmica en cada una de las 226 fases de McReynolds (7), así como el volumen de retención específico del n-octano en cada fase, deducido del valor de su respectiva pendiente por medio de la ecuación de la recta cuyos parámetros se presentan en la tabla VI.3.

6.2.4.2. Selección, mezcla y sustitución de fases

a.- Incremento de composición

La mezcla sistematizada de fases exige el establecimiento de un in-

cremento de composición adecuado para realizar convenientemente el barrido de composición sobre las fases que constituyan una combinación dada.

La determinación del incremento de composición viene condicionada por dos factores opuestos: el tiempo requerido por el ordenador para efectuar los cálculos, y la conveniencia de hacer una variación prácticamente continua de las magnitudes cromatográficas de caracterización.

El primer factor es función directa del número de mezclas, y este número, como puede deducirse de la tabla VI.2, aumenta considerablemente a medida que disminuye el incremento de composición, convirtiéndose por esta razón en un factor limitante.

El segundo factor no es tan imperativo, si bien la mencionada continuidad es deseable. Ahora bien, puesto que se opera con un margen de tolerancia que permite considerar equivalentes las magnitudes de caracterización dentro de los límites a que el margen da lugar, este hecho puede permitir el establecimiento de un incremento de composición tal que las variaciones discretas de las magnitudes de caracterización que se producen entre las fases mixtas queden absorbidas dentro de los límites impuestos, de forma que se consigue un barrido prácticamente continuo para dichas magnitudes.

A efectos prácticos puede considerarse que un incremento de composición del 2% constituye un buen equilibrio entre ambos factores. Este valor ha sido aplicado en todas las mezclas binarias y ternarias realizadas, y en las cuaternarias siempre que el número de fases a combinar no excediera de siete. Cuando el número de fases a combinar ha sido mayor, las mezclas cuaternarias se han realizado a incrementos de composición del 5%, e incluso del 10% para fines orientativos.

TABLA VI.3

Pendiente de la recta que caracteriza la retención de las parafinas normales, y volumen de retención específico del n-octano de las 46 fases con las que se ha realizado el ajuste de la figura 6.0. Parámetros de la recta ajustada.

Nº de fase(a)	Coordenada: X Pendiente (b)	Vg _{n-C₈H₁₈} (c)	Coordenada: Y log Vg _{n-C₈H₁₈}
8	0.2833	58.9	1.770115
9	0.2821	58.2	1.764923
17	0.2832	55.0	1.740363
18	0.2828	55.3	1.742725
51	0.2862	69.4	1.841359
52	0.2829	69.4	1.841359
55	0.2610	36.4	1.561101
64	0.2804	55.7	1.745855
66	0.2812	48.4	1.684845
75	0.2807	46.4	1.666518
76	0.2860	73.9	1.868644
80	0.2844	59.8	1.776701
31	0.2733	46.5	1.667453
92	0.2684	44.4	1.647383
101	0.2603	28.5	1.454845
110	0.2574	32.0	1.505150
123	0.2598	28.4	1.453318
124	0.2630	24.2	1.383815
129	0.2576	21.5	1.332438
135	0.2551	23.8	1.376577
140	0.2477	22.0	1.342423
141	0.2541	23.1	1.363612
142	0.2483	21.5	1.332438
161	0.2362	14.7	1.167317
164	0.2362	14.6	1.164353
165	0.2414	14.2	1.152288
167	0.2356	14.2	1.152288
168	0.2404	10.3	1.012837
172	0.2083	7.4	0.869232
175	0.2353	10.0	1.000000
177	0.2261	10.5	1.021189
181	0.2235	9.9	0.995635
184	0.2239	10.4	1.017033
188	0.2053	7.5	0.875061
192	0.2174	8.7	0.939519
193	0.2047	6.7	0.826075
195	0.2180	8.0	0.903090
199	0.2101	5.0	0.698970

TABLA VI.3 (Continuación)

Fase	Pendiente	Vg _{n-C₈H₁₈}	log Vg _{n-C₈H₁₈}
204	0.2105	4.9	0.690196
205	0.2137	9.3	0.968483
209	0.2007	4.6	0.662758
217	0.1900	2.1	0.322219
125	0.2489	21.4	1.330414
139	0.2482	21.7	1.336460
153	0.2504	22.2	1.346353
186	0.2238	10.0	1.000000

PARAMETROS RECTA REGRESION DE Y SOBRE X

PENDIENTE: 13.3863 DESV. STANDARD: 0.40239
ORDENADA EN ORIGEN: -2.0186 DESV. STANDARD: 0.10006
DISPERSION VERTICAL ERMS: 0.0754 STUDENT'S T: 33.266
COEFICIENTE DE CORRELACION: 0.98069

Notas:

- (a) Número de identificación asignado a la fase en la tabla V.2.
- (b) Valor obtenido de la referencia (7).
- (c) Valor obtenido de la referencia (133).

TABLA VI.4

Pendiente de la recta de la representación logarítmica y $V_{g_{n\text{-octano}}}$ deducido a partir de ésta por medio de la ecuación de la recta de la tabla VI.3, para cada una de las 226 fases de McReynolds (7).

FASE	PEND.(%)	VGN8	FASE	PEND.(%)	VGN8
1	0.2891	71.0	114	0.2623	31.1
2	0.2890	70.8	115	0.2677	36.7
3	0.2899	72.8	116	0.2656	34.4
4	0.2939	82.3	117	0.2636	32.4
5	0.2956	86.8	118	0.2653	34.6
6	0.2887	70.1	119	0.2324	12.4
7	0.2914	76.2	120	0.2550	24.8
8	0.2823	59.4	121	0.2638	32.6
9	0.2821	57.2	122	0.2540	24.1
10	0.2836	59.9	123	0.2598	28.8
11	0.2822	57.4	124	0.2630	31.8
12	0.2871	66.8	125	0.2489	20.6
13	0.2779	50.3	126	0.2504	21.5
14	0.2827	58.3	127	0.2568	26.2
15	0.2494	20.9	128	0.2556	25.3
16	0.2525	23.0	129	0.2576	26.9
17	0.2832	59.2	130	0.2094	6.1
18	0.2828	58.5	131	0.2482	20.1
19	0.2495	21.0	132	0.2506	21.7
20	0.2483	20.2	133	0.2036	5.1
21	0.2470	19.4	134	0.2483	20.2
22	0.2485	20.4	135	0.2551	24.9
23	0.2485	20.3	136	0.2551	24.9
24	0.2471	19.5	137	0.2532	25.0
25	0.2478	19.9	138	0.2082	5.9
26	0.2507	21.7	139	0.2842	61.1
27	0.2509	21.9	140	0.2477	19.8
28	0.2484	20.3	141	0.2541	24.1
29	0.2481	20.1	142	0.2483	20.2
30	0.2483	20.2	143	0.2573	26.6
31	0.2579	27.1	144	0.2523	22.8
32	0.2486	20.4	145	0.2527	23.1
33	0.2557	25.4	146	0.2532	23.5
34	0.2548	24.7	147	0.2469	19.3
35	0.2524	22.9	148	0.2529	23.3
36	0.2600	39.0	149	0.2517	22.4
37	0.2673	36.3	150	0.2521	22.7
38	0.2917	76.9	151	0.2449	18.2
39	0.2547	24.6	152	0.2524	22.9
40	0.2844	61.4	153	0.2504	21.5

TABLA VI.4(Continuación)

FASE	PEND.(%)	VGN8	FASE	PEND.(%)	VGN8
41	0.2550	24.8	154	0.2442	17.8
42	0.2594	28.4	155	0.2537	23.1
43	0.2836	59.9	156	0.2471	19.5
44	0.2897	72.3	157	0.2470	19.4
45	0.2575	26.8	158	0.2237	9.5
46	0.2570	26.4	159	0.2275	10.6
47	0.2608	29.7	160	0.2460	18.8
48	0.2789	51.9	161	0.2362	13.9
49	0.2832	53.2	162	0.2373	14.6
50	0.2836	59.9	163	0.2369	14.2
51	0.2862	64.9	164	0.2362	13.9
52	0.2829	58.7	165	0.2414	16.3
53	0.2751	46.1	166	0.2302	14.8
54	0.2747	43.6	167	0.2356	13.7
55	0.2610	29.9	168	0.2404	15.8
56	0.2843	61.2	169	0.2317	12.1
57	0.2819	56.9	170	0.2351	13.4
58	0.2811	53.5	171	0.2345	13.2
59	0.2874	67.4	172	0.2083	5.9
60	0.2517	56.5	173	0.2260	10.2
61	0.2835	59.8	174	0.2329	12.6
62	0.2811	55.5	175	0.2353	13.5
63	0.2822	57.4	176	0.2267	10.4
64	0.2804	54.3	177	0.2361	10.2
65	0.2848	62.2	178	0.2250	9.8
66	0.2812	55.7	179	0.2303	11.6
67	0.2562	25.8	180	0.2229	9.2
68	0.2804	54.3	181	0.2235	9.4
69	0.2810	55.3	182	0.2237	9.5
70	0.2809	55.2	183	0.2261	10.2
71	0.2595	28.5	184	0.2239	9.5
72	0.2813	55.8	185	0.2247	9.8
73	0.2792	52.3	186	0.2238	9.5
74	0.2789	51.9	187	0.2159	7.4
75	0.2807	54.8	188	0.2053	5.4
76	0.2860	64.5	189	0.2094	6.1
77	0.2799	53.3	190	0.2204	8.5
78	0.2782	50.8	191	0.2178	7.9
79	0.2551	24.9	192	0.2174	7.8
80	0.2644	61.4	193	0.2047	5.3

-Continúa-

TABLA VI.4 (Continuación)

<u>FASE</u>	<u>PEND. (*)</u>	<u>VGN8</u>	<u>FASE</u>	<u>PEND. (*)</u>	<u>VGN8</u>
81	0.2733	43.6	194	0.2093	6.1
82	0.2666	35.5	195	0.2180	7.9
83	0.2728	43.0	196	0.2105	6.3
84	0.2583	27.5	197	0.2091	6.0
85	0.2704	39.9	198	0.2094	6.1
86	0.2590	28.1	199	0.2101	6.2
87	0.2592	28.3	200	0.2110	6.4
88	0.2726	42.7	201	0.2100	6.2
89	0.2644	33.2	202	0.2131	6.8
90	0.2719	41.8	203	0.2105	6.3
91	0.2616	30.4	204	0.2105	6.3
92	0.2684	37.5	205	0.2137	7.0
93	0.2640	32.8	206	0.2100	6.2
94	0.2464	19.0	207	0.2074	5.7
95	0.2689	38.1	208	0.2092	6.1
96	0.2616	30.4	209	0.2007	4.7
97	0.2680	37.1	210	0.1935	3.7
98	0.2684	37.5	211	0.2568	26.2
99	0.2606	29.5	212	0.1992	4.4
100	0.2700	39.4	213	0.1907	3.4
101	0.2603	29.2	214	0.1925	3.6
102	0.2704	39.9	215	0.1929	3.7
103	0.2605	29.4	216	0.1906	3.4
104	0.2653	34.1	217	0.1900	3.3
105	0.2715	41.3	218	0.1891	3.3
106	0.2714	41.2	219	0.1844	2.8
107	0.2734	43.8	220	0.1906	3.4
108	0.2722	42.2	221	0.1887	3.2
109	0.2428	17.0	222	0.1807	2.5
110	0.2574	26.7	223	0.1789	2.4
111	0.2660	34.8	224	0.1778	2.3
112	0.2666	35.5	225	0.1653	1.6
113	0.2422	16.7	226	0.1951	3.9

Nota:

(*): valor obtenido de la tabla de McReynolds (7).

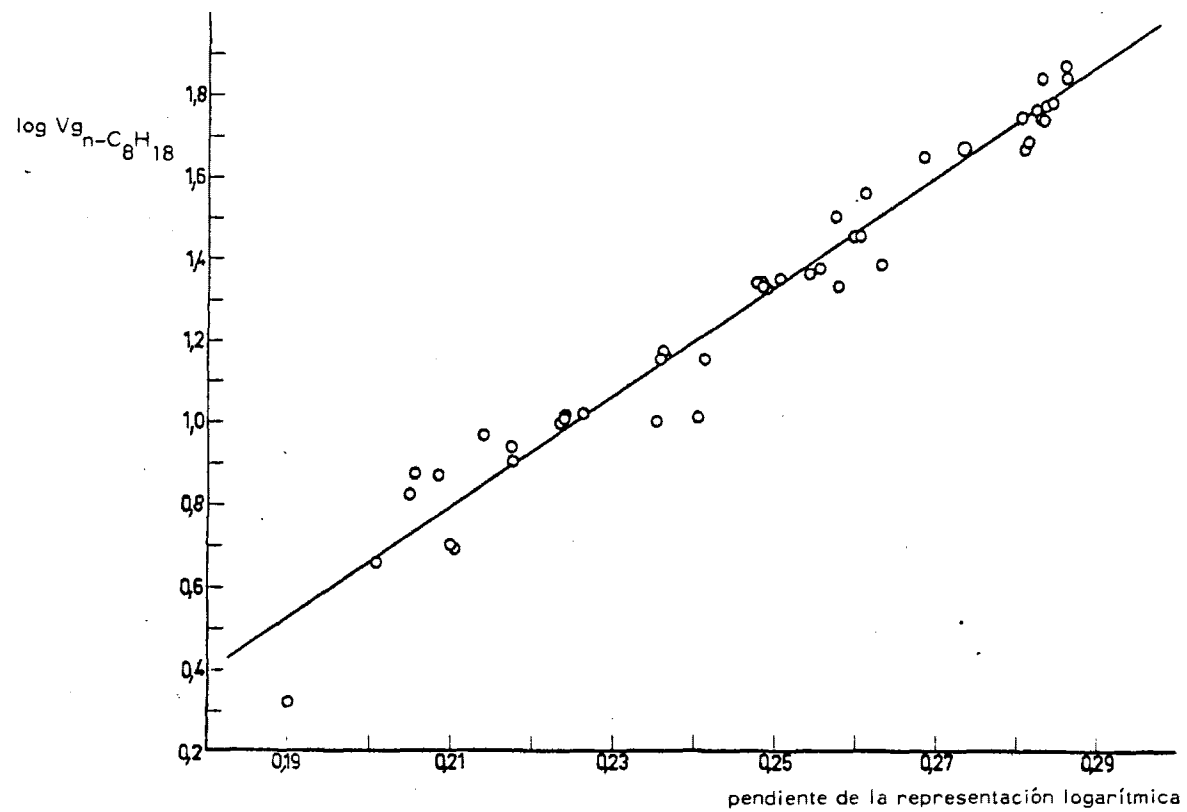


Figura 6.0

Volumen de retención específico de n-octano frente a la pendiente de la recta de la representación logarítmica a 120 °C para 46 fases estacionarias (7, 133). Cada punto representa una fase. La línea recta ha sido ajustada por mínimos cuadrados.

b.- Margen de tolerancia

La comprobación de que una fase, mixta o no, sustituye o reproduce a otra fase precisa del establecimiento de unos límites que nos permitan decidir si las magnitudes de caracterización de ambas fases son, patrón a patrón, equivalentes.

En el caso presente, puesto que la selección de las fases a mezclar se ha hecho en base a las clasificaciones que para las cuatro familias químicas consideradas se han realizado con un margen de tolerancia del 2.0% (figuras 5.2 a 5.5), y por las razones ya expuestas en relación a los límites prácticos de reproducibilidad de fases (apartados 5.2.3.2.a. y 5.3), se ha utilizado dicho margen para todos los patrones y fases a fin de establecer los límites superior e inferior entre los que se determine la equivalencia. Estos límites se calculan por expresiones análogas a las [5.68] y [5.69], si bien, en el presente trabajo, al objeto de reducir el número de cálculos, se han empleado como magnitudes de caracterización los índices de retención en lugar de los porcentajes de índice.

El valor en u.i. en que se traduce dicho margen de tolerancia para los diez patrones, aplicado a tres de las fases consideradas, de polaridad media baja, intermedia y alta respectivamente, puede observarse en la tabla V.4.

c.- Sustitución de fases

Las tablas VI.5 a VI.8 muestran, respectivamente para cada una de las cuatro familias químicas consideradas, los resultados globales relativos a la selección, mezcla y sustitución de fases a que tras sucesivos tanteos se ha llegado hasta la fecha.

La disposición de las cuatro tablas es similar. El número que apare

ce en la primera columna es el número de identificación de la fase simple objeto de sustitución y corresponde al asignado a dicha fase en la tabla V.2.

En la segunda columna se ofrece el número de identificación de la fase simple entre las seleccionadas que reproduce a la fase a sustituir.

Las columnas tercera y cuarta, si bien esta última no aparece en la tabla VI.5, presentan las soluciones de fase mixta. En ellas se muestra, respectivamente, el número total de soluciones encontradas de fase mixta binaria y/o ternaria, y de fase mixta cuaternaria para la fase en cuestión. En ningún caso se han probado fases mixtas de más de cuatro componentes, y el número total de fases mixtas ensayadas puede fácilmente obtenerse de la tabla VI.2.

Las siguientes columnas se refieren a la mejor solución hallada para la fase problema. Excepto en la última columna, bajo el número de identificación de las fases que constituyen el grupo de fases seleccionadas que se mezclan, se presenta, expresada en tanto por ciento, la contribución de cada una de estas fases a la composición de la fase solución óptima. En el caso de existir más de una solución óptima, se presentan igualmente sus composiciones.

El criterio utilizado para la determinación de esta fase ha sido la minimización de la función σ^2 , que se ha definido de forma análoga a una varianza:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{10} (I_i^{Pr} - I_i^{Sol})^2}{10} \quad [6.3]$$

donde I_i^{Pr} e I_i^{Sol} son respectivamente los índices de retención del i -avo patrón en la fase a sustituir, Pr, y la fase solución encontrada, Sol.

La última columna ofrece el valor de la función σ^2 correspondiente a la solución óptima.

Finalmente, puede resumirse que los resultados hasta ahora obtenidos son los siguientes:

TABLA VI.5

Sustitución de fases simples por fases seleccionadas. Soluciones de fases simple y/o mixtas.

Familia: HIDROCARBUROS

Margen de tolerancia: 2.0%. Incremento de composición: 2.0%

Nº	Id.	Nº de Soluciones	Solución óptima			σ^2
			Composición en %			
			Id. fases seleccionadas			
Fase	SS	B + T	1	18	121	
1 (*)	1	15	98	2	-	0.80
2	1	18	98	2	-	0.60
3	1	20	84	16	-	19.91
4	1	29	84	16	-	3.70
5	1	29	80	20	-	4.80
6 (**)	1	30	78	22	-	7.50
			80	20	-	7.50
7 (**)	-	53	64	36	-	1.60
			66	34	-	1.60
8	-	33	32	68	-	17.40
9	-	31	26	74	-	24.09
10	-	36	28	72	-	16.80
11	-	47	40	58	2	17.11
12	-	-	-	-	-	-
13	-	27	24	76	-	24.49
14	-	40	18	82	-	12.79
17	18	49	2	98	-	2.00
18 (*)	18	59	2	98	-	0.90
40	-	-	-	-	-	-
43	-	-	-	-	-	-
48	-	-	-	-	-	-
92	-	-	-	-	-	-
121 (*)	121	8	-	2	98	18.91

Notas:

Id. SS: número de identificación de la fase seleccionada que reproduce a la fase objeto de sustitución.

B + T: número total de soluciones encontradas de fases mixtas binarias y/o ternarias.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{10} (P_{r_i} - P_{i_{Opt}})^2}{10}$$

i: índice de retención, i: patrón i-avo, Pr: fase objeto de sustitución, Opt: fase solución óptima.

(*): fase seleccionada. Se presenta la mejor solución mixta, ya que la óptima es ella misma.

(**): fase que presenta más de una solución óptima.

TABLA VI.6

Sustitución de fases simples por fases seleccionadas. Soluciones de fase simple y/o mixtas.

Familia: SILICONAS

Margen de tolerancia: 2.0%. Incremento de composición: 2.0%

Nº Fase	Id. SS	Nº de soluciones		Solución óptima				σ^2
		B + T	C	Composición en %				
				Id. fases seleccionadas				
				28	109	133	188	
15	28	2	-	100	-	-	-	21.11
16	28	2	-	100	-	-	-	18.69
19	28	3	-	100	-	-	-	4.40
20	28	4	-	100	-	-	-	2.10
21	28	3	-	100	-	-	-	1.40
22	28	3	-	100	-	-	-	1.40
23	28	3	-	100	-	-	-	1.70
24	28	4	-	100	-	-	-	0.80
25	28	4	-	100	-	-	-	1.10
26	28	4	-	100	-	-	-	1.90
27	28	4	-	100	-	-	-	0.40
28 (*)	28	4	-	98	-	2	-	4.60
29	28	4	-	100	-	-	-	1.80
30	28	4	-	100	-	-	-	2.10
31	28	7	-	98	-	2	-	2.80
32	-	-	-	-	-	-	-	-
33	-	29	3	94	4	2	-	5.81
34	-	44	9	92	8	-	-	6.81
35	-	44	9	92	8	-	-	8.41
36	-	44	11	90	6	4	-	10.69
37	-	33	23	84	8	8	-	33.01
39	-	45	35	82	12	6	-	14.81
46	-	57	77	66	24	10	-	30.42
47	-	59	72	66	30	4	-	35.08
53	-	46	64	64	28	4	4	61.50
54	-	44	61	64	28	4	4	59.20
55	-	62	86	62	32	4	2	36.48
67	-	87	123	48	46	6	-	27.09
71	-	112	184	44	46	8	2	25.31
79	-	119	218	36	52	12	-	22.71

TABLA VI.6 (Continuación)

Familia: SILICONAS

Nº Fase	Id. SS	Nº de soluciones		Id. fases seleccionadas				σ^2
		B + T	C	28	109	133	188	
82	-	116	217	30	62	6	2	23.59
94	-	170	323	14	84	2	-	3.20
109 (*)	109	170	343	-	98	2	-	0.20
113	-	9	28	8	74	-	18	97.41
130	133	4	2	-	-	100	-	12.50
133 (*)	133	6	1	2	-	94	4	35.80
138	133	5	-	-	-	98	2	17.00
158	-	25	126	14	8	2	76	77.51
159	-	75	127	2	28	-	70	31.19
188 (*)	188	11	-	-	-	2	98	4.71

Notas:

Id. SS: número de identificación de la fase seleccionada que reproduce a la fase objeto de sustitución

B + T: número total de soluciones encontradas de fases mixtas binarias y/o ternarias.

σ^2 :
$$\frac{\sum_{i=1}^{10} (I_i^{Pr} - I_i^{Opt})^2}{10}$$
, I: índice de retención, i: patrón i-avo, Pr: fase objeto de sustitución, Opt: fase solución óptima.

(*): fase seleccionada. Se presenta la mejor solución mixta, ya que la óptima es ella misma.

C: número total de soluciones encontradas de fases mixtas cuaternarias.

TABLA VI.7

Sustitución de fases simples por seleccionadas. Soluciones de fase simple y/o mixtas.

Familia: ALCOHOLES Y GLICOLAS

Margen de tolerancia: 2.0%. Incremento de composición: 2.0%

Nº	Id.	Nº de Soluciones		Solución óptima							σ^2
				Composición en %							
				Identificación de fases seleccionadas							
Fase	SS	B + T	C	91	135	168	185	190	205		
89	91	29	4	100	-	-	-	-	-	20.79	
91 (*)	91	79	39	98	2	-	-	-	-	3.70	
93	91	153	131	94	6	-	-	-	-	17.40	
95	-	100	77	94	-	-	-	6	-	53.78	
96	-	273	432	88	10	2	-	-	-	9.29	
99	-	308	522	88	10	2	-	-	-	8.50	
101 (**)	-	495	1204	86	8	-	-	-	6	7.01	
				82	16	-	2	-	-	7.01	
103	-	350	1296	74	26	-	-	-	-	44.10	
110	-	691	2855	70	30	-	-	-	-	5.90	
122	-	1307	13921	30	58	12	-	-	-	10.40	
123	-	526	5466	22	78	-	-	-	-	27.59	
127	-	342	3559	14	84	-	-	2	-	54.71	
128	135	1036	11981	12	88	-	-	-	-	7.11	
129	135	1590	21491	12	80	8	-	-	-	7.01	
132	135	1455	18224	30	28	42	-	-	-	16.41	
134 (**)	135	1404	17768	32	18	50	-	-	-	25.99	
				38	4	56	2	-	-	25.99	
135 (*)	135	1568	19865	4	90	4	2	-	-	0.10	
136	135	558	7069	2	94	-	-	2	2	41.98	
137	135	1753	25106	4	86	2	-	8	-	12.10	
139	135	1914	25567	30	14	52	4	-	-	14.30	
140	135	1986	26561	20	34	46	-	-	-	10.61	
141	135	1878	27090	4	76	14	-	6	-	13.99	
142	135	1986	26750	20	34	46	-	-	-	10.10	
144	135	1914	25195	6	68	20	6	-	-	4.10	
145	135	1911	25191	-	82	18	-	-	-	3.70	
146	135	2026	28413	6	64	26	-	4	-	9.90	
147	-	1813	23798	8	54	38	-	-	-	15.80	
148	-	2053	27927	2	68	24	-	-	6	13.11	
149	-	2105	29355	4	62	28	-	6	-	12.90	
150	-	2089	28665	-	74	16	-	4	6	13.41	

- Continúa -

TABLA VI.7 (Continuación)

Familia: ALCOHOLES Y GLICOLAS

Fase	SS	B + T	C	91	135	168	185	190	205	σ^2
151	-	1824	24161	4	60	34	-	-	2	17.69
154	-	2277	30817	4	50	30	-	-	16	11.41
156 (**)	-	2591	35327	2	40	58	-	-	-	8.59
157 (**)	-	2555	33752	4	36	58	2	-	-	8.59
				4	36	58	2	-	-	7.21
163	-	1513	18273	6	-	94	-	-	-	14.69
164	168	1692	21304	2	-	98	-	-	-	10.10
165 (**)	168	2319	31242	-	4	94	-	2	-	0.90
				-	4	94	2	-	-	0.90
166	168	2280	30434	-	2	98	-	-	-	1.80
167 (**)	168	1706	21683	2	-	92	6	-	-	7.90
				2	-	90	8	-	-	7.90
168 (*)	168	2209	29530	-	2	92	6	-	-	0.00
171	-	1765	20352	2	-	52	46	-	-	3.20
174	-	763	5168	-	-	54	36	10	-	45.11
179	-	1418	13384	-	-	32	68	-	-	2.40
181	185	1035	8024	-	-	2	98	-	-	2.80
182 (**)	185	1337	11832	-	-	4	88	8	-	3.40
				-	-	4	86	10	-	3.40
184	185	974	7534	-	-	-	100	-	-	1.60
185 (*)	185	1038	7943	-	-	2	94	2	2	0.90
186	185	982	7631	-	-	-	92	-	8	2.40
190 (*)	190	587	1097	-	-	-	2	96	2	0.40
191 (**)	190	648	1211	-	-	-	2	84	14	4.90
				-	-	-	-	86	14	4.90
				-	-	-	2	82	16	4.90
192	-	697	2244	-	-	2	28	-	70	11.00
195	-	244	210	-	2	-	6	-	92	67.29
205 (*)	205	149	55	-	-	-	-	2	98	1.10

Notas:

Id. SS: Número de identificación de la fase seleccionada que reproduce a la fase objeto de sustitución.

B + T: número total de soluciones encontradas de fases mixtas binarias y/o ternarias.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_{as}} \left(\frac{Pr_i - Opt_i}{10} \right)^2}{10}$$

l: índice de retención, l: patrón l-avo, Pr: fase objeto de sustitución, Opt: fase solución óptima.

(*): fase seleccionada. Se presenta la mejor solución mixta, ya que la óptima es ella misma.

(**): fase que presenta más de una solución óptima.

C: número total de soluciones encontradas de fases mixtas cuaternarias.

TABLA VI.8

Sustitución de fases simples por fases seleccionadas. Soluciones de fases simple y/o mixtas.

Familia: ESTERES

Margen de tolerancia: 2.0%. Incremento de composición: binarias y ternarias: 2.0%, cuaternarias: 5.0%

Solución óptima																	
Nº de Fase	Id.	Nº de Soluciones			Composición en %												σ^2
		SS	B + T	C	Nº de identificación de las fases seleccionadas												
					38	63	74	90	112	124	169	176	193	207	216	222	
38 (##)	38	480	-	-	98	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.10
44	-	3559	1276	-	70	20	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	6.30
49 (**)	-	3526	4299	-	22	78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.60
					24	74	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	1.60
					22	76	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.60
					26	70	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	1.60
50 (**)	-	3888	5409	-	20	78	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	5.90
					18	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.90
51	63	3885	5351	-	20	78	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	4.30
52	63	4241	6139	-	20	78	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	5.10
56	63	4747	7264	-	20	70	5	-	-	5	-	-	-	-	-	-	2.20
57 (**)	63	4609	6854	-	18	76	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	1.30
					12	84	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	1.30
					10	88	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	1.30
					10	88	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	1.30
58 (**)	-	2397	3603	-	32	-	66	-	-	-	2	-	-	-	-	-	17.0
					32	-	66	-	-	-	-	-	-	2	-	-	17.0
59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	-	1	-	-	46	-	-	54	-	-	-	-	-	-	-	-	75.90
61	63	4664	7037	-	4	94	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	3.29
62	-	620	1203	-	28	-	62	10	-	-	-	-	-	-	-	-	49.42

- Continúa -

TABLA VI.8 (Continuación)

Familia: ESTERES

Fase	SS	B + T	C	38	63	74	90	112	124	169	176	193	207	216	222	σ^2
63 (*)	63	4194	5502	2	96	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	0.10
64	63	5721	9583	5	70	20	5	-	-	-	-	-	-	-	-	11.99
65	63	5055	6369	4	86	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	1.10
66	-	3582	5222	14	-	84	-	-	-	-	2	-	-	-	-	1.80
68	74	4745	5808	15	-	70	-	10	-	-	-	5	-	-	-	7.50
70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
72	-	5818	7434	-	78	-	2	-	20	-	-	-	-	-	-	14.09
73	74	5583	6592	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10
74 (*)	74	5583	6592	2	-	96	-	-	2	-	-	-	-	-	-	0.10
75 (**)	74	6539	8299	2	-	94	-	-	-	4	-	-	-	-	-	2.00
				-	2	96	-	-	-	-	-	-	-	2	-	2.00
				-	-	96	2	2	-	-	-	-	-	-	-	2.00
77	74	7102	9676	-	5	85	-	5	-	-	-	5	-	-	-	0.90
78 (**)	74	5981	7766	-	-	92	-	2	6	-	-	-	-	-	-	0.80
				-	2	90	-	-	8	-	-	-	-	-	-	0.80
				-	-	92	-	-	4	-	-	4	-	-	-	0.80
83	90	375	91	6	-	-	94	-	-	-	-	-	-	-	-	27.39
88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90 (*) (**)	90	1534	577	-	2	-	96	-	-	-	-	-	-	-	2	0.90
				-	2	-	96	-	-	2	-	-	-	-	-	0.90
100	-	2214	940	-	-	-	84	-	-	-	-	-	16	-	-	16.21
102	-	3140	6680	-	18	-	-	58	24	-	-	-	-	-	-	38.49
104	-	3572	7777	-	16	-	-	68	16	-	-	-	-	-	-	28.39
105	-	2843	5256	-	-	40	-	5	45	-	-	10	-	-	-	34.78
106	-	3068	5702	-	-	40	-	-	46	-	-	14	-	-	-	34.60
107 (**)	-	2943	5991	-	-	38	-	4	58	-	-	-	-	-	-	15.20
				-	-	40	-	-	58	-	-	2	-	-	-	15.20
				-	-	40	-	-	58	-	2	-	-	-	-	15.20

- Continúa -

TABLA VI.8 (Continuación)

Familia: ESTERES

Fases	SS	B + T	C	38	63	74	90	112	124	169	176	193	207	216	222	σ^2
108	-	1433	1999	-	-	38	-	-	60	2	-	-	-	-	-	30.91
112 (*)	112	8047	17759	-	2	-	-	94	-	-	4	-	-	-	-	0.10
115	-	2886	5832	-	-	-	10	65	20	5	-	-	-	-	-	55.08
116	112	6026	11867	-	-	15	-	30	50	-	5	-	-	-	-	11.60
117	-	6238	10981	-	-	15	-	20	50	-	-	15	-	-	-	11.49
118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
119	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	-	1254	3459	-	-	-	32	-	18	50	-	-	-	-	-	27.29
124 (**)(**)	124	5484	7215	-	-	-	-	2	96	2	-	-	-	-	-	0.30
				-	-	-	-	2	96	-	-	2	-	-	-	0.30
125	-	3167	4755	-	-	-	-	38	24	-	-	38	-	-	-	29.58
126	124	3436	6242	-	8	-	-	-	50	42	-	-	-	-	-	35.49
131	-	3092	7041	-	-	-	10	-	44	46	-	-	-	-	-	29.10
143	-	3362	3611	-	-	-	-	-	55	5	20	20	-	-	-	35.80
153 (**)	-	2091	2667	-	-	-	-	-	36	-	24	40	-	-	-	45.58
				-	-	-	-	-	36	-	38	26	-	-	-	45.58
155	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
160	-	1643	2248	-	-	-	-	-	24	-	38	38	-	-	-	45.71
161	-	2430	4343	-	-	-	8	-	-	20	72	-	-	-	-	36.21
162	-	1811	3435	-	-	-	10	-	-	30	30	-	30	-	-	44.10
169 (*)	169	2121	1578	-	-	-	-	-	-	98	2	-	-	-	-	0.20
170	169	1306	1229	-	-	-	2	-	-	80	-	-	18	-	-	26.31
173	176	2435	1949	-	-	-	-	-	4	46	-	50	-	-	-	24.40
176(**)(**)	176	3869	3411	-	-	-	-	-	-	2	96	2	-	-	-	0.40
				-	-	-	-	-	-	4	94	2	-	-	-	0.40
177	176	3997	3621	-	-	-	-	-	-	-	98	2	-	-	-	0.70
178	176	4560	4122	-	-	-	-	-	-	14	78	-	-	8	-	5.90

- Continúa -

Tabla VI.8 (Continuación)

Familia: ESTERES

Fase	SS	B + T	C	38	63	74	90	112	124	169	176	193	207	216	222	σ^2
187	-	120	128	-	-	-	-	-	-	38	-	14	-	-	48	155.79
189	-	443	108	-	-	-	-	-	-	-	8	92	-	-	-	53.68
193 (*)	193	526	179	-	-	-	-	-	-	-	-	98	2	-	-	1.40
196	-	1678	1579	-	-	-	-	-	-	8	-	24	68	-	-	53.31
197	-	1941	1780	-	-	-	-	-	-	6	-	26	68	-	-	38.30
198	-	2080	1870	-	-	-	-	-	-	4	-	38	58	-	-	36.21
199	-	2388	2045	-	-	-	-	-	-	10	-	10	65	-	15	17.29
200	-	2103	1643	-	-	-	-	-	-	-	8	12	80	-	-	11.30
201	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
202	-	301	145	-	-	-	-	-	-	6	-	-	92	2	-	168.18
203	207	1935	1345	-	-	-	-	-	-	4	-	2	94	-	-	5.90
204	207	1953	1307	-	-	-	-	-	-	2	2	-	96	-	-	7.11
206	207	1615	1013	-	-	-	-	-	-	2	-	-	98	-	-	12.59
207 (*)	207	2106	1369	-	-	-	-	-	-	-	-	2	98	-	-	0.60
208	207	1411	986	-	-	-	-	-	-	10	-	15	25	-	50	80.88
212	-	1200	318	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	94	2	6.91
213	-	496	71	-	-	-	-	-	-	-	-	18	-	12	70	103.17
214	-	650	67	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	62	28	81.80
215	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
216 (*)	216	719	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98	2	0.70
217	216	298	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82	18	43.51
218	216	445	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74	26	11.90
219	222	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	98	32.29
222 (*)	222	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	98	2.20

- Continúa -

TABLA VI.8 (Continuación)

Notas:

Id.SS: número de identificación de la fase seleccionada que reproduce a la fase objeto de sustitución.

B + T : número total de soluciones encontradas de fases mixtas binarias y/o ternarias.

C : número total de soluciones encontradas de fases mixtas cuaternarias.

$\sigma^2 : \frac{\sum_{i=1}^{10} (i^{Pr} - i^{Opt})^2}{10}$, i: índice de retención, i: patrón i-avo, Pr: fase objeto de solución, Opt: fase solución óptima

(*) : fase seleccionada. Se presenta la mejor solución mixta, ya que la óptima es ella misma.

(**) : fase que presenta más de una solución óptima.

- familia de hidrocarburos: 3 fases reproducen a 16 fases
- familia de siliconas: 4 fases reproducen a 39 fases.
- familia de alcoholes y glicoles: 6 fases reproducen a 53 fases.
- familia de ésteres: 12 fases reproducen a 74 fases.

6.3. CASOS PRACTICOS DE SUSTITUCION DE FASES SIMPLES POR FASES ESTACIONARIAS MIXTAS

Dada la aceptación general e indiscutible importancia del empleo de las fases de silicona como unas de las más adecuadas para el uso gas-cromatográfico debido a sus condiciones de estabilidad y pureza (218 a, 218 b), se ha elegido este tipo de fases para llevar a cabo una aplicación práctica de la mezcla y sustitución de fases simples por fases estacionarias mixtas. Dentro de las fases de silicona, debido al aceptable grado de pureza con que son suministradas por las firmas comerciales, y a la posibilidad que ofrecen de estudiar la variación de las magnitudes cromatográficas en razón del grado de sustitución de grupos funcionales, se ha elegido el grupo de las metil-fenil siliconas, ya que proporcionan un grado progresivo de sustitución de grupos metilo por radicales fenilo.

No se pretende hacer un estudio exhaustivo de todas las metil-fenil siliconas disponibles, sino hacer simplemente un muestreo con las más significativas. Para ello se han seleccionado varias de estas fases, de forma que se cubra aproximadamente el espectro de composición en relación a los grupos fenilo y el rango de polaridad media cromatográfica que para estas fases se ofrece actualmente en el mercado.

La tabla VI.9 presenta la estructura y propiedades físicas más representativas de las seis fases utilizadas en este estudio.

La comprobación práctica de la posibilidad de sustitución de columnas de fase simple de estas siliconas por otras de fase mixta binaria formadas con las fases OV-101 y OV-25, debe llevarse a cabo comprobando con las fases mixtas la equivalencia de determinados parámetros de retención correspondientes a las columnas de fase simple que se pretende reproducir. Estos parámetros de berán ser precisamente aquellos que han servido para caracterizar las fases; es decir, en este caso los índices de retención o los porcentajes de índice correspondientes a los diez patrones propuestos por McReynolds (7).

6.3.1. Experimental

6.3.1.1. Instrumentación y sistema cromatográfico

La determinación de todas las magnitudes cromatográficas relativas a la caracterización y mezcla de fases de silicona se ha realizado en un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo F-21 convenientemente modificado (apartado 2.1.2.1).

La medida de los tiempos de retención, en segundos, se efectuó con un integrador Spectra-Physics modelo "Minigrator".

La medida en milímetros de la anchura de los picos se hizo en su base y a 0.6065 veces su altura, calculando la media y convirtiéndola en segundos.

Para el procesado de los datos de retención generados se escribieron los programas VGI, ESTAD y MBIN en lenguaje BASIC, que se describen en el capítulo VIII. Los programas se pasaron en una calculadora HP-9830A.

La preparación y acondicionamiento de las columnas utilizadas, tanto de fase simple como de fase mixta, han sido ya descritas ampliamente en el apartado 2.2. Se han fabricado todas ellas de 204 cm de longitud y 1/8 de pulgada, y el soporte utilizado ha sido siempre Chromosorb WAW de malla 80/100.

TABLA VI.9

Estructura y propiedades físicas de las metil-fenil siliconas

Silicona	Estructura	% sustitución de fenilo	% en peso de fenilo	Viscosidad	Densidad a 25 °C	Peso molecular medio
OV-101	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	0	0	1500	0.975	30000
OV-7	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	20	31	500	1.021	10000
OV-11	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$	35	46	500	1.057	7000
OV-17	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	50	57	1300	1.092	4000
OV-22	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_m$	65	65	>50000	1.127	8000
OV-25	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-Si-O-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_m$	75	69	>100000	1.150	10000

Nota: los datos ofrecidos en la presente tabla han sido obtenidos del catálogo nº28 (1979) de la firma Ohio Valley Specialty Chemical, Marietta (Ohio).

TABLA VI.10

Porcentajes de fase estacionaria de los rellenos simples usados determinados por el método de la mufia, y cantidades de estos rellenos y fases cargadas en las columnas simples.

Fase	RELLENO			COLUMNA	
	% fase	n	DE(n-1)	Relleno (g)	Fase (g)
OV-101	14.22	6	0.177	2.736	0.389
OV-7	16.05	5	0.149	2.652	0.426
OV-11	16.77	5	0.265	2.614	0.438
OV-17	15.45	6	0.556	2.595	0.401
OV-22	14.33	5	0.261	2.467	0.354
OV-25	15.66	5	0.059	2.641	0.414

Notas:

n: n° de determinaciones

DE(n-1): desviación estandar definida por

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

La cantidad de fase estacionaria en los rellenos se determinó por el método de la mufla, cuya descripción se ha realizado en los apartados 2.3.1. y 4.3. La tabla VI.10 presenta los resultados obtenidos para los rellenos simples utilizados, así como las cantidades de relleno y fase cargadas en las columnas.

El gas de arrastre utilizado fue siempre N_2 .

Todas las determinaciones fueron realizadas isotérmicamente a $120 \pm 0.5^\circ C$.

6.3.1.2. Consideraciones en torno a la determinación de V_g e I

Varios son los factores experimentales que pueden causar la determinación incorrecta de magnitudes de retención. En relación al volumen de retención específico, los efectos de no equilibrio y los de adsorción superficial suelen ser importantes y sin embargo son pocas veces tenidos en consideración (85, 166).

Los primeros aumentan la anchura del pico y suelen afectar poco la distancia de retención. Su efecto sobre el volumen de retención específico puede ser detectado observando la variación de esta magnitud en función de la velocidad del flujo. Se minimizan fácilmente operando en las condiciones de máxima eficacia.

En cuanto a los segundos, su efecto más apreciable consiste en una retención adicional del compuesto que se traduce en un aumento de su tiempo de retención. Este efecto es prácticamente despreciable en el caso de sustancias apolares, como los hidrocarburos, pero a veces llega a hacerse bastante apreciable con sustancias polares. Los fenómenos de adsorción pueden ser fácilmente detectados observando la forma de los picos, así como la variación de su distancia de retención con la carga de fase líquida en el relleno y/o la cantidad de soluto en la muestra.

En relación al índice de retención el modo de mejorar su determinación ha sido ampliamente tratada en los apartados 3.1.2 y 3.3.

6.3.1.3. Muestras y determinación de magnitudes de retención

La forma y condiciones en que se han efectuado los cromatogramas han sido convenientemente descritas en el apartado 2.4.

Los patrones fueron inyectados en muestras que contenían ocho parafinas normales consecutivas ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ a $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$), salvo cuando se presentaban situaciones de solapamiento, en cuyo caso era eliminada la parafina responsable. Las muestras se prepararon siempre de forma que tanto los picos de las parafinas normales como los de los patrones quedasen perfectamente resueltos.

Con el fin de minimizar los efectos de adsorción superficial sobre los patrones más polares, especialmente la piridina, se prepararon muestras con cantidades progresivamente crecientes de estos patrones hasta que prácticamente no se observó ninguna variación en la posición del máximo de estos picos, realizando a continuación las determinaciones correspondientes.

Los tiempos de retención ajustados se calcularon con ayuda del "método exacto del calculador" propuesto en la presente memoria (apartado 3.3.1.). Como compuesto de corrección se empleó el n-hexano, y como límite de corrección 10^{-4} segundos.

Los volúmenes de retención específicos se calcularon a partir de estos tiempos de retención ajustados utilizando la expresión [2.5].

Los índices de retención de los patrones se determinaron siempre a partir de los tiempos de retención ajustados, por medio de la expresión [2.9].

6.3.1.4. Prodecimiento seguido

En primer lugar, se establecieron las condiciones dinámicas óptimas de operación en tres de las seis columnas de fase simple utilizadas: OV-101, OV-17 y OV-25. Esto permitió elegir unas condiciones estándar de operación comunes a todas ellas. A continuación se llevó a cabo la medida de volúmenes de retención específicos y la caracterización en cada una de las seis fases simples.

Con los datos de retención, V_g e I , obtenidos para las columnas de fase OV-101 y OV-25, se determinaron las magnitudes de retención de las columnas teóricas de fase mixta binaria que resultarían por mezcla de estas dos fases. Los cálculos se han realizado a incrementos de composición del 0.5%.

Como datos de partida para realizar las mezclas se han utilizado los valores medios de los volúmenes de retención específicos experimentales de las parafinas normales, extraídos directamente de las tablas VI.13 y VI.18. Los volúmenes de retención específicos de partida de los patrones se han obtenido a partir de la recta de la representación logarítmica, ajustada por mínimos cuadrados a los anteriores valores medios experimentales, por interpolación de los correspondientes valores medios de los índices de retención experimentales (tablas VI.13 y VI.18). Los volúmenes de retención específicos así deducidos presentan evidentemente una ligera desviación de los correspondientes valores medios experimentales; sin embargo, permiten el cálculo de unos índices de retención más coherentes en las fases mixtas.

La composición correspondiente a la fase mixta binaria que pretende reproducir a una fase simple dada, o que ha sido obtenida experimentalmente, se ha determinado llevando los índices de retención de los diez patrones en la fase mixta a las curvas que nos dan la variación de los mismos con el porcentaje de mezcla de las referidas fases. La composición que produce menores dispersio-

nes en los respectivos valores de índice, simultaneamente para el mayor número de patrones, es la que se asigna a la fase mixta.

Utilizando esas curvas teóricas, se ha encontrado que dentro del margen de tolerancia del 2.0% una fase mixta binaria de composición 55.0% de fase OV-101 y 45.0% de fase OV-25, reproduce los datos experimentales de la columna de fase simple OV-7 aquí construída (tabla VI.14) para los índices de retención de ocho de los diez patrones, mientras que para los dos restantes, piridina y 1,4-dioxano, presenta respectivamente desviaciones de 29 y 17.4 u.i.

La columna de fase simple OV-11 fabricada (tabla VI.15) puede reproducirse con una fase mixta binaria de composición 36.0% de fase OV-101 y 64.0% de fase OV-25. Encontrándose en este caso que todos los índices de retención caen dentro del margen del 2.0%.

Análogamente, la columna aquí preparada de fase simple OV-17 (tabla VI.16) puede sustituirse por la fase mixta formada por un 24.0% de OV-101 y un 76.0% de OV-25, encontrándose igualmente que las desviaciones producidas caen dentro del 2.0% para todos los patrones.

Finalmente, para la columna de fase simple OV-22 (tabla VI.17) resulta que una mezcla de composición 9.0% de fase OV-101 y 91.0% de OV-25 la reproduce en todos los patrones por debajo de un margen de tolerancia del 0.6%.

A partir de las composiciones elegidas, se han fabricado dos columnas de relleno mixto para intentar reproducir experimentalmente las columnas de fase simple OV-7 y OV-11, y una columna de fase mixta homogénea para la de fase simple OV-17.

Por último, se ha llevado a cabo con las mismas condiciones dinámicas de operación la medida de volúmenes de retención específicos y la carac-

terización de estas tres columnas de fase mixta, a fin de comparar estos resultados con las correspondientes de fase simple.

6.3.2. Resultados

6.3.2.1. Columnas de fase estacionaria simple

a.- Eficacia

La figura 6.1 muestra la variación de la altura media equivalente a un plato teórico, \bar{H} , para el n-dodecano, frente a la velocidad de flujo de gas portador N_2 a $120^\circ C$ en la columna de fase simple OV-101.

Se han obtenido gráficas análogas para las columnas de fase simple OV-17 y OV-25, encontrándose también que la máxima eficacia se obtiene con velocidades de flujo de aproximadamente 10 ml/min.

b.- Volúmenes de retención específicos y caracterizaciones.

Las tablas VI.11 y VI.12 presentan la variación del volumen de retención específico de las parafinas normales frente a la velocidad de flujo de gas portador N_2 a $120^\circ C$, respectivamente para las columnas de fase simple OV-17 y OV-25.

Las tablas VI.13 a VI.18 ofrecen el valor medio, el número de determinaciones y la desviación estandar de los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales y los patrones de McReynolds, en seis columnas de fase simple. Asimismo presentan la media, el número de determinaciones y la desviación estandar de los índices de retención de estos patrones. Igualmente se ofrece para cada valor medio el porcentaje de desviación que representa su desviación estandar respecto así mismo tomado como 100%.

Las figuras 6.2 y 6.3 presentan la variación del volumen de retención específico de las parafinas normales determinado en las columnas de fase simple metil-fenil siliconas (tablas VI.13 a VI.18), en función del porcentaje de sustitución de fenilo en dichas fases (tabla VI.9).

Las figuras 6.4 y 6.5 muestran análogamente la variación del volumen de retención específico de los patrones de McReynolds (tabla V.1) medidos en estas fases (tablas VI.13 a VI.18), en función del porcentaje de sustitución de fenilo en las mismas (tabla VI.9).

Por último, las figuras 6.6 y 6.7 ofrecen las variaciones que presentan en estas mismas columnas los índices de retención de los patrones de McReynolds (7) frente al porcentaje de sustitución en peso de fenilo en estas fases (tabla VI.9).

6.3.2.2. Columnas de fase estacionaria mixta

En las tablas VI.19, VI.20 y VI.21 se presentan respectivamente para las columnas de relleno mixto OV-7 y OV-11, y para la columna de fase mixta homogénea OV-17, la media, número de determinaciones, desviación estándar y porcentaje que ésta representa respecto a la media tomada como 100%, de los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales y los patrones de McReynolds (7). Igualmente se presentan estos mismos valores para los índices de estos diez patrones.

La cantidad de fase estacionaria en las dos columnas de relleno mixto OV-7 y OV-11 mixtas, se ha determinado a partir de los porcentajes de fase y de las cantidades mezcladas de los rellenos simples utilizados. La cantidad de fase estacionaria en la columna de fase mixta homogénea OV-17 se ha determinado por el método de Littlewood (66).

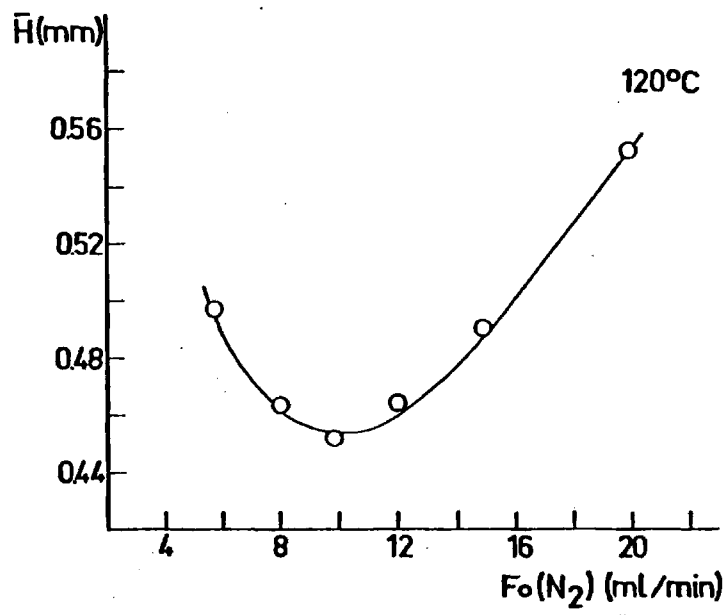


Figura 6.1

Columna: Chromosorb WAW, 80/100
OV-101, 14.22% de fase
204 cm, 1/8 pulgada.

TABLA VI.11

Fase estacionaria simple: OV-17

Variación de volumen de retención específico de las n-parafinas frente a la velocidad de flujo de gas portador N₂ a 120°C.

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g)							δ
n-C ₅ H ₁₂	4.36	4.58	4.37	4.52	4.27	4.45	4.48	6.745
n-C ₆ H ₁₄	7.85	7.95	7.86	7.86	7.84	7.96	8.02	2.270
n-C ₇ H ₁₆	14.10	14.31	14.11	14.11	14.15	14.33	14.42	2.213
n-C ₈ H ₁₈	25.38	25.66	25.64	25.48	25.66	25.84	26.07	2.639
n-C ₉ H ₂₀	45.73	46.12	46.37	45.87	46.60	46.60	46.90	2.503
n-C ₁₀ H ₂₂	82.39	83.11	83.51	82.77	84.24	84.15	84.56	2.570
n-C ₁₁ H ₂₄	148.02	149.60	150.61	148.93	152.74	151.49	152.01	3.091
n-C ₁₂ H ₂₆	265.05	268.23	270.49	265.99	274.47	272.12	272.93	3.431
Flujo (ml/min)	4.732	7.618	9.205	11.745	15.078	9.886	10.201	

Nota:

δ : diferencia entre el valor más bajo y el más alto tomado éste como 100%, expresada en %.

TABLA VI.12

Fase estacionaria simple: OV-25

Variación del volumen de retención específico de la n-parafinas frente a la velocidad de flujo de gas portador N₂ a 120°C

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g)							δ
n-C ₅ H ₁₂	3.06	2.96	3.03	2.94	3.06	3.10	2.90	6.393
n-C ₆ H ₁₄	5.30	5.30	5.37	5.25	5.36	5.28	5.17	3.762
n-C ₇ H ₁₆	9.25	9.30	9.41	9.27	9.40	9.27	9.03	3.996
n-C ₈ H ₁₈	16.26	16.40	16.55	16.34	16.51	16.12	15.83	4.392
n-C ₉ H ₂₀	28.54	28.87	29.05	28.65	28.95	28.40	27.79	4.317
n-C ₁₀ H ₂₂	50.02	50.77	51.01	50.34	50.83	49.56	48.48	4.971
n-C ₁₁ H ₂₄	87.49	89.28	89.42	88.23	89.14	86.89	84.95	5.004
n-C ₁₂ H ₂₆	152.86	156.52	156.67	154.47	156.02	152.15	148.44	5.258
Flujo (ml/min)	9.838	6.119	8.416	14.686	4.491	9.777	9.815	

Notas:

δ : diferencia entre el valor más bajo y el más alto tomado éste como 100%, expresada en %.

TABLA VI.13

Fase estacionaria simple: OV-101

Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120 °C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	19.45	12	0.255	1.31	672.4	13	0.84	0.13
n-Butanol	18.46	18	0.359	1.95	663.8	17	1.02	0.15
2-Pentanona	20.91	17	0.400	1.91	687.8	16	1.63	0.24
1-Nitropropano	26.29	18	0.447	1.70	725.5	17	1.06	0.15
Piridina	34.85	16	0.478	1.37	776.8	16	1.29	0.17
2-Metil-2-pentanol	27.96	13	0.381	1.36	736.1	13	0.58	0.08
1-Iodobutano	45.97	18	0.558	1.21	823.1	18	0.53	0.06
2-Octino	59.77	18	0.747	1.25	868.9	18	0.57	0.07
1,4-Dioxano	25.42	12	0.183	0.72	718.7	12	0.83	0.12
cis-Hidrindano	130.96	17	0.968	0.74	1006.3	17	0.36	0.04
n-C ₅ H ₁₂	7.28	60	0.253	3.48				
n-C ₆ H ₁₄	12.79	61	0.189	1.47				
n-C ₇ H ₁₆	22.52	47	0.409	1.82				
n-C ₈ H ₁₈	40.29	63	0.446	1.11				
n-C ₉ H ₂₀	71.55	59	0.674	0.94				
n-C ₁₀ H ₂₂	127.39	45	1.294	1.02				
n-C ₁₁ H ₂₄	225.30	60	2.218	0.98				
n-C ₁₂ H ₂₆	398.87	61	3.568	0.89				

Notas:

n: número de medidas consideradas

DE(n-1): desviación estandar

TABLA VI.14

Fase estacionaria simple: OV-7

Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120°C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico(mi/g)				Indice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	21.51	12	0.225	1.05	716.1	12	0.65	0.09
n-Butanol	19.52	9	0.401	2.05	698.5	9	1.38	0.20
2-Pentanona	24.57	12	0.256	1.04	737.2	12	0.75	0.10
1-Nitropropano	38.47	12	0.493	1.28	813.7	12	0.58	0.07
Piridina	41.66	12	0.464	1.11	825.7	12	1.07	0.13
2-Metil-2-pentanol	28.48	12	0.364	1.28	763.2	12	0.77	0.10
1-Iodobutano	57.11	12	0.698	1.22	880.0	12	0.36	0.04
2-Octino	65.75	7	0.523	0.80	903.4	8	0.84	0.09
1,4-Dioxano	29.83	12	0.325	1.09	769.7	12	0.74	0.10
cis-Hidrindano	146.70	15	1.829	1.25	1037.8	16	0.38	0.04
n-C ₅ H ₁₂	6.02	45	0.193	3.21				
n-C ₆ H ₁₄	10.82	44	0.126	1.17				
n-C ₇ H ₁₆	19.62	35	0.217	1.11				
n-C ₈ H ₁₈	35.57	45	0.401	1.13				
n-C ₉ H ₂₀	64.60	37	0.643	1.00				
n-C ₁₀ H ₂₂	117.71	45	1.348	1.14				
n-C ₁₁ H ₂₄	213.07	41	2.084	0.98				
n-C ₁₂ H ₂₆	385.57	43	4.395	1.14				

Notas:

n: número de medidas consideradas

DE(n-1): desviación estandar

TABLA VI.15

Fase estacionaria simple: OV-11

Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120°C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	21.22	14	0.210	0.99	748.7	16	0.71	0.10
n-Butanol	19.40	11	0.276	1.42	733.7	11	2.10	0.29
2-Pentanona	24.48	11	0.215	0.88	772.8	11	0.92	0.12
1-Nitropropano	41.85	11	0.336	0.80	863.0	11	0.91	0.11
Piridina	45.94	13	1.232	2.68	876.6	11	2.49	0.28
2-Metil-2-pentanol	26.33	17	0.391	1.49	786.0	17	1.10	0.14
1-Iodobutano	56.56	14	0.390	0.69	913.9	16	0.33	0.04
2-Octino	61.87	11	0.456	0.74	928.8	12	0.59	0.06
1,4-Dioxano	31.13	11	0.280	0.90	813.2	11	1.11	0.14
cis-Hidrindano	135.64	11	1.042	0.77	1060.9	12	0.33	0.03
n-C ₅ H ₁₂	4.88	47	0.213	4.38				
n-C ₆ H ₁₄	8.75	47	0.154	1.76				
n-C ₇ H ₁₆	15.82	47	0.280	1.77				
n-C ₈ H ₁₈	28.73	30	0.233	0.81				
n-C ₉ H ₂₀	52.09	47	0.508	0.98				
n-C ₁₀ H ₂₂	94.36	47	0.869	0.92				
n-C ₁₁ H ₂₄	170.71	47	1.501	0.88				
n-C ₁₂ H ₂₆	308.10	47	2.815	0.91				

Notas:

n: número de medidas consideradas
 DE(n-1): desviación estandar

TABLA VI.16

Fase estacionaria simple: OV-17

Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120°C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	21.99	10	0.268	1.22	772.5	10	0.56	0.07
n-Butanol	20.51	17	0.568	2.77	759.0	16	2.65	0.35
2-Pentanona	25.94	10	0.195	0.75	800.3	10	1.52	0.19
1-Nitropropano	45.98	10	0.167	0.36	897.7	10	1.22	0.14
Piridina	50.55	8	0.875	1.73	912.2	8	2.43	0.27
2-Metil-2-pentanol	26.65	13	0.316	1.19	805.0	13	0.98	0.12
1-Iodobutano	58.56	19	0.687	1.17	938.1	19	0.47	0.05
2-Octino	61.75	10	0.531	0.86	947.6	10	0.29	0.03
1,4-Dioxano	34.07	18	0.576	1.69	845.4	16	1.05	0.12
cis-Hidrindano	132.62	19	1.498	1.13	1077.2	19	0.26	0.02
n-C ₅ H ₁₂	4.46	92	0.155	3.47				
n-C ₆ H ₁₄	7.97	93	0.120	1.50				
n-C ₇ H ₁₆	14.33	93	0.211	1.47				
n-C ₈ H ₁₈	25.83	72	0.301	1.16				
n-C ₉ H ₂₀	46.58	75	0.431	0.92				
n-C ₁₀ H ₂₂	84.07	95	0.761	0.91				
n-C ₁₁ H ₂₄	151.38	92	1.317	0.87				
n-C ₁₂ H ₂₆	272.05	91	2.421	0.89				

Notas:

n: número de medidas consideradas.

DE(n-1): desviación estandar

TABLA VI.17

Fase estacionaria simple: OV-22

Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120°C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Sustancia	Volumen de retención específico (ml/g)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	20.23	7	0.273	1.35	804.3	7	1.90	0.24
n-Butanol	17.77	7	0.401	2.26	781.6	7	1.37	0.18
2-Pentanona	22.73	8	0.813	3.58	823.5	7	3.06	0.37
1-Nitropropano	41.86	8	0.466	1.11	931.5	7	1.30	0.14
Piridina	48.91	6	0.527	1.08	957.7	6	2.33	0.24
2-Metil-2-pentanol	22.32	7	0.434	1.94	821.4	7	1.90	0.23
1-Iodobutano	50.98	8	0.423	0.83	965.5	8	0.72	0.07
2-Octino	52.44	7	0.438	0.83	970.4	7	0.87	0.09
1,4-Dioxano	31.32	4	0.260	0.83	881.1	4	2.07	0.24
cis-Hidrindano	111.80	5	0.349	0.31	1101.5	5	0.24	0.02
n-C ₅ H ₁₂	3.56	50	0.286	8.03				
n-C ₆ H ₁₄	6.28	50	0.202	3.22				
n-C ₇ H ₁₆	11.11	50	0.354	3.19				
n-C ₈ H ₁₈	19.77	34	0.350	1.77				
n-C ₉ H ₂₀	35.18	38	0.379	1.08				
n-C ₁₀ H ₂₂	62.36	49	0.391	0.63				
n-C ₁₁ H ₂₄	110.24	44	0.617	0.56				
n-C ₁₂ H ₂₆	195.18	47	0.921	0.47				

Notas:

n: número de medidas consideradas

DE(n-1): desviación estandar

TABLA VI.18

Fase estacionaria simple: OV-25

Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120°C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	18.96	12	0.306	1.61	830.6	12	1.30	0.16
n-Butanol	15.82	10	0.248	1.57	796.8	9	2.29	0.29
2-Pentanona	20.16	10	0.226	1.12	841.2	10	1.57	0.19
1-Nitropropano	38.45	11	0.699	1.82	956.7	11	1.09	0.11
Piridina	45.92	11	0.511	1.11	987.9	11	2.53	0.26
2-Metil-2-pentanol	19.37	13	0.331	1.71	834.2	12	0.97	0.12
1-Iodobutano	45.91	12	0.506	1.10	987.2	12	0.77	0.08
2-Octino	46.35	13	0.503	1.08	989.0	13	0.66	0.07
1,4-Dioxano	29.61	10	0.459	1.55	910.0	9	1.20	0.13
cis-Hidrindano	96.04	13	1.321	1.38	1119.9	13	0.28	0.02
n-C ₅ H ₁₂	2.99	94	0.177	5.92				
n-C ₆ H ₁₄	5.24	84	0.106	2.03				
n-C ₇ H ₁₆	9.18	94	0.186	2.03				
n-C ₈ H ₁₈	16.10	74	0.310	1.92				
n-C ₉ H ₂₀	28.28	84	0.471	1.67				
n-C ₁₀ H ₂₂	49.40	80	0.962	1.95				
n-C ₁₁ H ₂₄	86.63	94	1.572	1.81				
n-C ₁₂ H ₂₆	151.56	94	2.913	1.92				

Notas:

n: número de medidas consideradas

DE(n-1): desviación estandar

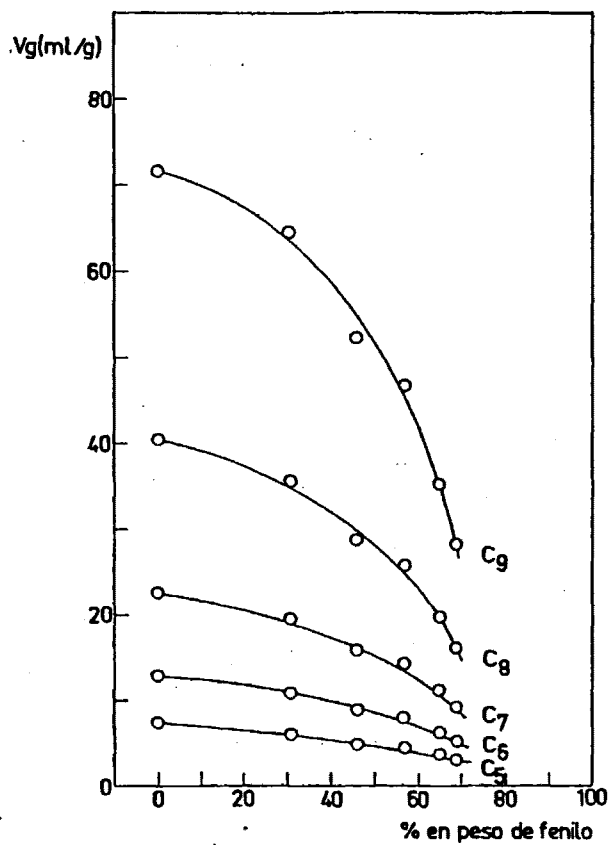


Figura 6.2

Variación del volumen de retención específico de las parafinas normales en las fases de metil-fenil silicona en función del % de sustitución en peso de radical fenilo.

C_i: parafina normal de i átomos de carbono.

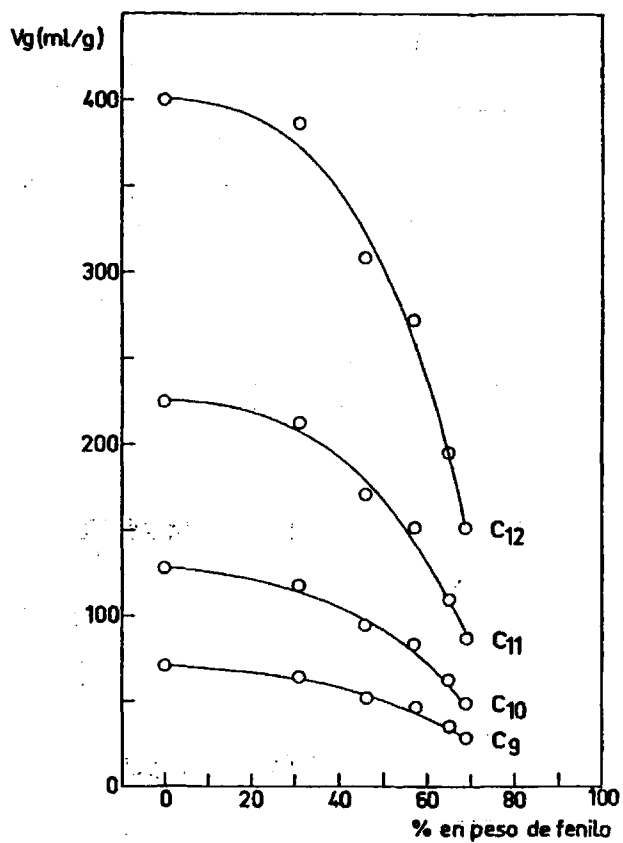


Figura 6.3

Variación del volumen de retención específico de las parafinas normales en las fases de metil-fenil silicón en función del % de sustitución en peso de radical fenilo.

C_i: parafina normal de i átomos de carbono.

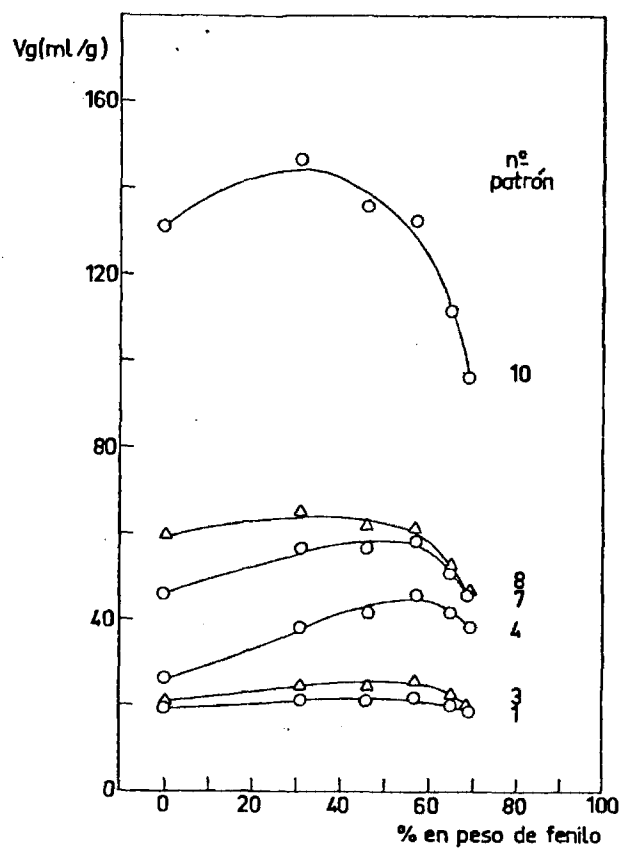


Figura 6.4

Variación del volumen de retención específico de los patrones de McReynolds en las fases de metil-fenil silicona en función del % de sustitución en peso de radical fenilo.

Nº patrón: el asignado a cada patrón en la tabla V.1.

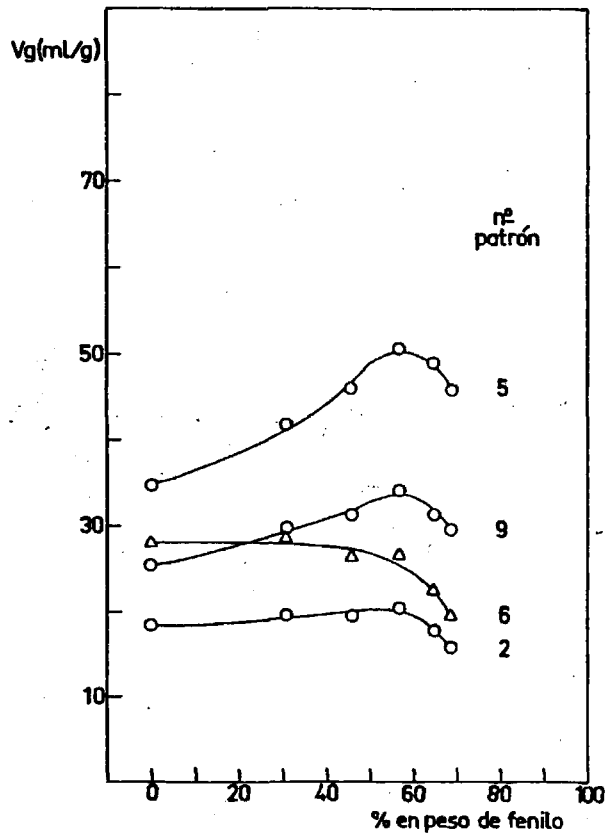


Figura 6.5

Variación del volumen de retención específico de los patrones de McReynolds en las fases de metil-fenil silicona en función del % de sustitución en peso de radical fenilo.

Nº patrón: el asignado a cada patrón en la tabla V.1.

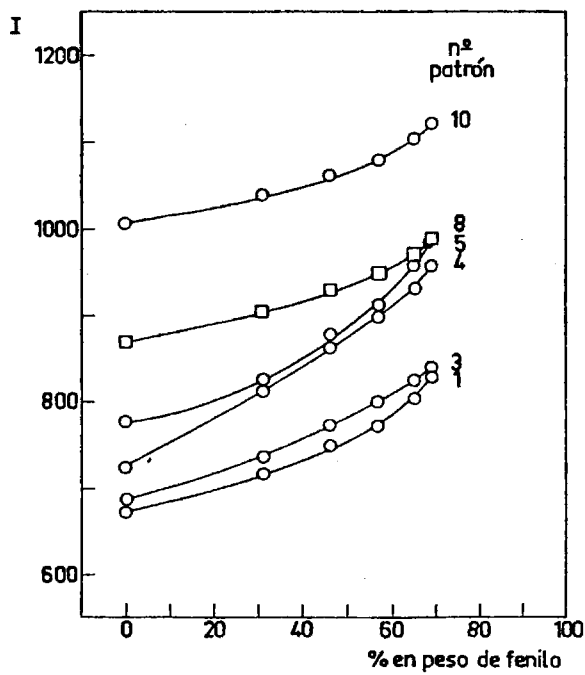


Figura 6.6

Variación del índice de retención de los patrones de McReynolds en las fases de metil-fenil silicona en función del % de sustitución en peso de radical fenilo.

Nº patrón: el asignado a cada patrón en la tabla V.1.

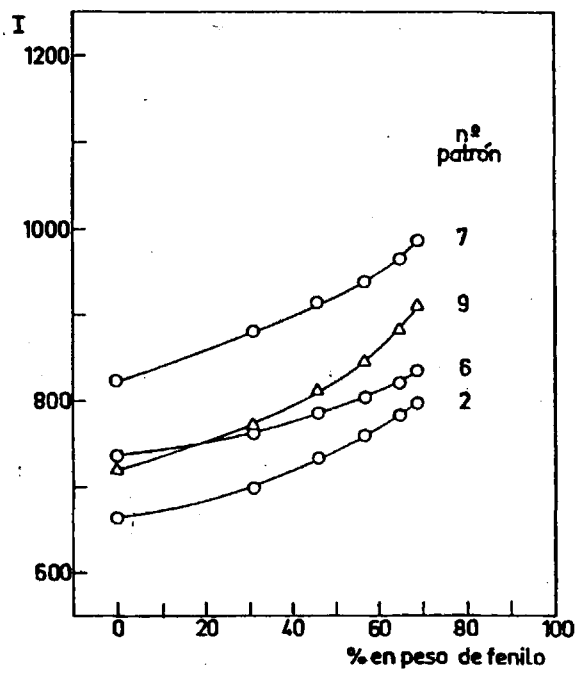


Figura 6.7

Variación del índice de retención de los patrones de McReynolds en las fases de metil-fenil silicona en función del % de sustitución en peso de radical fenilo.

Nº patrón: el asignado a cada patrón en la tabla V.1.

TABLA VI.19

Fase estacionaria: Relleno mixto OV-7 (54.5% OV-101, 45.5% OV-25) (a)
Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120° C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g) (b)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	19.88	5	0.196	0.99	726.4	5	0.85	0.12
n-Butanol	17.40	8	0.210	1.21	704.4	8	1.43	0.20
2-Pentanona	21.36	10	0.258	1.21	739.8	9	1.17	0.16
1-Nitropropano	32.95	11	0.274	0.83	815.1	11	0.49	0.06
Piridina	41.23	8	0.363	0.88	855.4	8	1.37	0.16
2-Metil-2-pentanol	24.89	5	0.088	0.35	765.7	5	0.82	0.11
1-Iodobutano	47.76	5	0.259	0.54	879.7	5	0.56	0.06
2-Octino	55.31	6	0.227	0.41	906.8	6	0.65	0.07
1,4-Dioxano	28.48	7	0.328	1.15	789.5	7	0.98	0.12
cis-Hidrindano	119.82	16	0.521	0.43	1041.1	16	0.28	0.03
n-C ₅ H ₁₂	5.46	36	0.148	2.71				
n-C ₆ H ₁₄	9.60	37	0.108	1.13				
n-C ₇ H ₁₆	17.01	29	0.214	1.26				
n-C ₈ H ₁₈	30.09	31	0.263	0.87				
n-C ₉ H ₂₀	53.47	30	0.282	0.53				
n-C ₁₀ H ₂₂	94.85	38	0.460	0.49				
n-C ₁₁ H ₂₄	167.55	38	0.896	0.53				
n-C ₁₂ H ₂₆	295.27	38	1.561	0.53				

Notas:

n: número de medidas consideradas

DE(n-1): desviación estándar

(a): Composición determinada a partir de los índices de retención de los patrones.

(b): La cantidad de fase estacionaria en la columna se ha determinado a partir de los % de fase y cantidades de los rellenos mezclados.

TABLA VI.20

Fase estacionaria: Relleno mixto OV-11 (34.0% OV-101, 66.0% OV-25) (a)
 Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120°C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico(mi/g) (b)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	19.18	8	0.267	1.39	758.6	8	1.13	0.15
n-Butanol	16.73	9	0.256	1.53	734.3	8	1.23	0.17
2-Pentanona	20.60	9	0.289	1.40	771.0	9	1.17	0.15
1-Nitropropano	34.45	9	0.250	0.72	861.0	9	0.93	0.11
Piridina	42.65	5	0.501	1.17	898.4	6	1.64	0.18
2-Metil-2-pentanol	22.43	6	0.244	1.09	783.8	6	1.00	0.13
1-Iodobutano	46.24	8	0.316	0.68	912.8	8	0.77	0.08
2-Octino	51.21	9	0.320	0.62	930.5	9	0.57	0.06
1,4-Dioxano	28.53	9	0.314	1.10	827.8	8	0.75	0.09
cis-Hidrindano	109.73	9	0.344	0.31	1063.9	9	0.29	0.03
n-C ₅ H ₁₂	4.41	31	0.265	6.02				
n-C ₆ H ₁₄	7.83	31	0.172	2.20				
n-C ₇ H ₁₆	13.79	31	0.296	2.15				
n-C ₈ H ₁₈	24.36	25	0.305	1.25				
n-C ₉ H ₂₀	43.29	17	0.275	0.64				
n-C ₁₀ H ₂₂	76.54	30	0.332	0.43				
n-C ₁₁ H ₂₄	134.59	29	0.408	0.30				
n-C ₁₂ H ₂₆	236.88	29	0.825	0.35				

Notas:

n: número de medidas consideradas
 DE(n-1) : desviación estandar

(a): Composición determinada a partir de los índices de retención de los patrones.

(b): La cantidad de fase estacionaria en la columna se ha determinado a partir de los % de fase y cantidades de los rellenos mezclados.

TABLA VI.21

Fase estacionaria: Mixta homogénea OV-17 (27.0% OV-101, 73.0% OV-25) (a)
 Magnitudes de retención determinadas experimentalmente a 120°C para n-parafinas y patrones de McReynolds (7)

Substancia	Volumen de retención específico (ml/g)(b)				Índice de retención			
	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$	Media	n	DE(n-1)	100 $\frac{DE(n-1)}{Media}$
Benceno	16.96	8	0.309	1.82	771.6	8	0.75	0.10
n-Butanol	14.48	10	0.239	1.65	744.2	10	2.12	0.28
2-Pentanona	18.72	6	0.244	1.30	788.0	6	1.45	0.18
1-Nitropropano	31.55	11	0.306	0.97	881.3	10	1.78	0.20
Piridina	37.50	9	0.819	2.18	910.0	7	2.14	0.24
2-Metil-2-pentanol	18.64	5	0.907	4.87	791.2	5	2.66	0.34
1-Iodobutano	40.52	12	0.310	0.77	925.2	12	0.48	0.05
2-Octino	43.95	8	0.470	1.07	938.9	8	0.81	0.09
1,4-Dioxano	24.66	11	0.221	0.90	838.0	11	1.29	0.15
cis-Hidrindano	93.96	14	0.481	0.51	1073.8	14	0.49	0.05
n-C ₅ H ₁₂	3.69	59	0.201	5.45				
n-C ₆ H ₁₄	6.43	59	0.148	2.30				
n-C ₇ H ₁₆	11.30	59	0.256	2.26				
n-C ₈ H ₁₈	19.96	47	0.317	1.59				
n-C ₉ H ₂₀	35.15	40	0.399	1.14				
n-C ₁₀ H ₂₂	61.94	59	0.655	1.06				
n-C ₁₁ H ₂₄	109.04	59	1.179	1.08				
n-C ₁₂ H ₂₆	191.79	59	2.491	1.30				

Notas:

n: número de medidas consideradas

DE(n-1) : desviación estandar

(a) Composición determinada a partir de los índices de retención de los patrones.

(b) La cantidad de fase estacionaria de la columna se ha determinado por el método de Littlewood (66).

Con el fin de facilitar la comparación de valores entre las fases simples y las mixtas se ofrece la tabla VI.22. En ella se presenta para cada una de las tres fases OV-7, OV-11 y OV-17, los valores de los índices de retención de los diez patrones considerados correspondientes a la fase simple, a la fase mixta teórica buscada numéricamente por combinación de las fases simples OV-101 y OV-25, a la fase mixta fabricada con estas dos fases (mixta pesada), a la fase mixta encontrada experimentalmente, y a la fase mixta teórica cuyos índices de retención más se aproximan a los encontrados experimentalmente con la fase mixta. Asimismo se presentan las composiciones de estas fases mixtas, expresadas en %, determinadas por pesada y a partir de los índices de retención. Para la fase OV-22 se presentan los índices de retención de los diez patrones en la fase simple y en la fase mixta teórica junto a la composición de esta última.

En las figuras 6.8 y 6.9 se presenta para cada uno de los diez patrones de McReynolds la curva que muestra la variación de su índice de retención frente a la composición, expresada en %, de las fases mixtas binarias teóricas obtenidas por mezcla de las siliconas OV-101 y OV-25 aquí caracterizadas. Las curvas se calcularon por el procedimiento explicado en el apartado 6.3.1.4. Asimismo se representan los puntos correspondientes a los valores medios de los índices de retención experimentales de estos patrones obtenidos en las tres columnas mixtas fabricadas, OV-7, OV-11 y OV-17 mixtas, la composición de estas tres fases determinadas a partir de los índices de retención (líneas verticales de trazos), y la composición de una fase mixta binaria teórica que podría reproducir a la fase simple OV-22.

6.4. DISCUSION

En el presente capítulo se ofrecen resultados que hacen referencia al tema general de la reducción del número total de fases estacionarias actual-

mente en uso, por un número relativamente pequeño de fases que se denominan normalmente preferentes.

Los resultados abarcan dos aspectos del problema: en primer lugar se ha tratado la selección de fases propiamente dicha, y en segundo lugar se ofrece la comprobación experimental, aplicada a unos casos concretos, de que con la reducción del número de fases es posible conservar la capacidad de separación cromatográfica.

La selección de fases se ha basado en el esquema de clasificación presentado en el capítulo V de esta memoria que, a su vez, se apoya en los datos de caracterización publicados por McReynolds (7). Ni en este capítulo ni en el anterior se pretende juzgar el conjunto de patrones utilizados por dicho autor. Sin embargo se considera que esos diez patrones definen suficientemente el comportamiento cromatográfico de las fases (apartado 5.2.2), y que los resultados reflejados en esta memoria no podrán ser invalidados, aunque posiblemente sí perfeccionados, cuando se ofrezca otro conjunto de patrones que, como tal grupo, sea superior al actual a los efectos aquí señalados.

En cualquier caso, en esta memoria se está ofreciendo una nueva vía para la caracterización y clasificación de fases estacionarias (capítulo V), así como para la selección de las mismas (este capítulo), que podrá ser utilizada con cualquier conjunto de patrones de caracterización que pueda surgir en el futuro. El principal objetivo ha sido precisamente la creación de esa nueva vía, basada exclusivamente en el comportamiento cromatográfico de las fases, y no la selección y propuesta de un grupo de fases preferentes que pudiera considerarse como óptimo.

Un examen de los resultados globales presentados en este capítulo pone de manifiesto el contraste entre el número de fases seleccionadas que

TABLA VI.22

Indices de retención de los patrones de McReynolds (7) y composiciones correspondientes a las columnas de fase simple y a fases mixtas de siliconas OV-101 y OV-25, para las fases OV-7, OV-11, OV-17 y OV-22.

Fase estacionaria	Composición en %		Patrones de McReynolds (7)									
	OV-101	OV-25	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
OV-7(simple)	-	-	716.1	698.5	737.2	813.7	825.7	763.2	880.0	903.4	769.7	1037.8
OV-7(mixta teórica buscada)	55.0	45.0	725.9	706.7	739.0	814.3	854.7	765.4	878.4	905.9	787.1	1040.4
OV-7(mixta pesada)	54.42	45.58	726.6	707.2	739.7	815.3	855.7	765.8	879.2	906.4	788.0	1040.9
OV-7(mixta encontrada)	54.5	45.5	726.4	704.4	739.8	815.1	855.4	765.7	879.7	906.8	789.5	1041.1
OV-7(mixta teórica próxima)	54.5	45.5	726.6	707.2	739.7	815.3	855.7	765.8	879.2	906.4	788.0	1040.9
OV-11(simple)	-	-	748.7	733.7	772.8	863.0	876.6	786.0	913.9	928.8	813.2	1060.9
OV-11(mixta teórica buscada)	36.0	64.0	755.0	731.0	767.3	856.8	893.7	783.1	908.6	927.7	822.5	1060.9
OV-11 (mixta pesada)	36.31	63.69	754.2	730.3	766.5	855.7	892.6	782.6	907.8	927.1	821.5	1060.3
OV-11(mixta encontrada)	34.0	66.0	758.6	734.3	771.0	861.0	898.4	783.8	912.8	930.5	827.8	1063.9
OV-11 (mixta teórica próxima)	34.0	66.0	758.4	733.9	770.6	861.6	898.1	785.2	912.1	930.3	826.5	1063.4
OV-17(simple)	-	-	772.5	759.0	800.3	897.7	912.2	805.0	938.1	947.6	845.4	1077.2
OV-17(mixta teórica buscada)	24.0	76.0	776.6	749.4	788.2	886.5	921.3	796.9	930.9	944.5	847.9	1076.9
OV-17(mixta pesada)	23.42	76.58	777.5	750.2	789.2	887.8	922.6	797.5	931.9	945.3	849.1	1077.6
OV-17(mixta encontrada)	27.0	73.0	771.6	744.2	788.0	881.3	910.0	791.2	925.2	938.9	838.0	1073.8
OV-17(mixta teórica próxima)	27.0	73.0	770.9	744.6	782.7	878.9	914.2	793.2	925.1	940.0	841.3	1072.6
OV-22 (simple)	-	-	804.3	781.6	823.5	931.5	957.7	821.4	965.5	970.4	881.1	1101.5
OV-22 (mixta teórica)	9.0	91.0	808.2	776.9	819.1	928.2	960.7	818.3	963.8	970.2	884.5	1101.6

Nota: El significado de cada fase mixta se expone en el apartado 6.3.2.2.

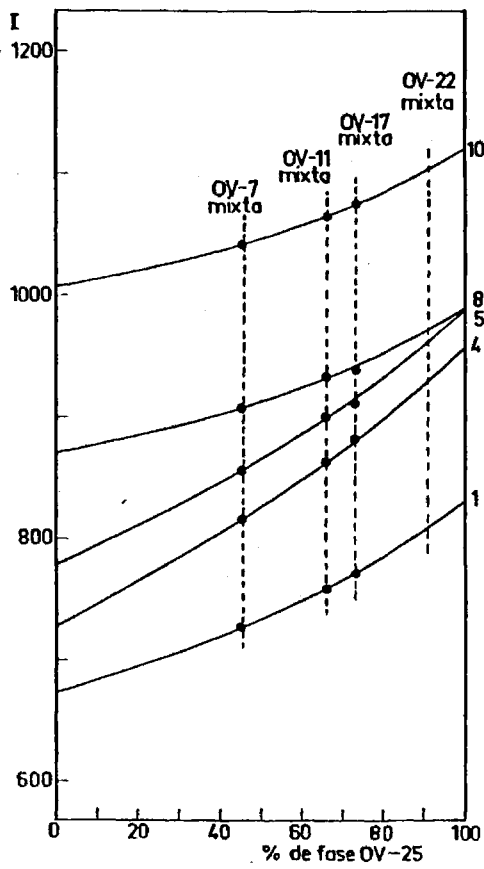


Figura 6.8

Variación de los índices de retención de los patrones de McReynolds frente a la composición de fases estacionarias mixtas binarias de siliconas OV-101 y OV-25 a 120 °C. Líneas continuas: valores teóricos calculados. Puntos: valores medios de índices de retención experimentales. Líneas verticales: composición de las fases mixtas experimentales. Número en margen derecho: identificación de los patrones según la tabla V.1.

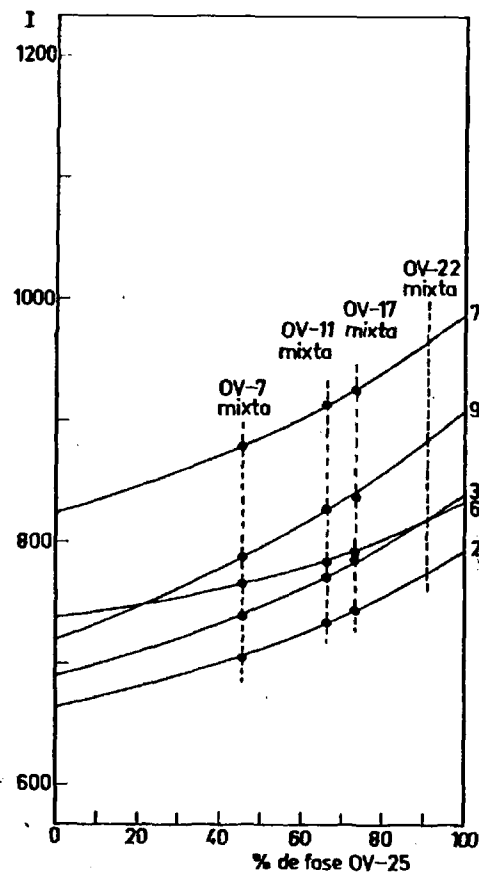


Figura 6.9

Variación de los índices de retención de los patrones de McReynolds frente a la composición de fases estacionarias mixtas binarias de siliconas OV-101 y OV-25 a 120 °C. Líneas continuas: valores teóricos calculados. Puntos: valores medios de índices de retención experimentales. Líneas verticales: composición de las fases mixtas experimentales. Número en margen derecho: identificación de los patrones según la tabla V.1.

aquí se propone y los reducidos grupos propuestos con anterioridad por otros autores (8, 10-12, 18, 44, 45, 188, 213). Este contraste se debe fundamentalmente a la diferencia básica existente entre el sistema de selección aquí empleado y los que guiaron los trabajos anteriores, y consiste en el hecho de que aquí se utiliza precisamente para ello el comportamiento cromatográfico de las fases estacionarias, apoyándose en los criterios que han llevado a establecer la clasificación ofrecida en el capítulo anterior.

La aparición de un número relativamente elevado de fases seleccionadas, necesarias para garantizar en conjunto las posibilidades de separación que ofrecen las 226 fases a las que pretenden sustituir (7), es consecuencia del grado de semejanza cromatográfica existente entre ellas, evidenciado por los numerosos grupos que aparecen con la clasificación ofrecida en el capítulo V.

Debe mencionarse que el trabajo de selección llevado a cabo comenzó con la utilización del conjunto de fases preferentes propuestas por Leary y colaboradores (45) formado por 12 fases. A pesar de que progresivamente se añadieron nuevas fases al grupo y se aumentaron los márgenes de tolerancia, no pudieron obtenerse resultados que garantizaran la conservación del poder de separación de las fases estacionarias a que debían sustituir:

Basándose en el esquema de caracterización de McReynolds (7), el grupo de fases preferentes ideal constaría de 10 fases muy especiales, cada una de las cuales mostraría los valores mínimos de los parámetros de caracterización correspondientes a nueve de los diez patrones, y el valor máximo en el patrón restante. Si cada una de estas fases presentara ese valor máximo para un patrón diferente, la mezcla adecuada de las diez permitiría reproducir cualquier fase, existente o no, de parámetros de caracterización comprendidos entre esos valores extremos.

Esta situación no se da en la práctica ni podría darse de ningún modo puesto que ninguno de los patrones define a un solo tipo de interacción intermolecular pura (apartado 5.2.1.4).

El hecho real es que los patrones utilizados caracterizan interacciones superpuestas, y ello implica que los valores de unos parámetros de caracterización arrastran inevitablemente, en mayor o menor grado, los valores de los otros, lo que obliga a efectuar la selección de las fases considerando simultáneamente todos los patrones. Esta situación trae como consecuencia práctica el que la selección que se realice deberá ofrecer inevitablemente más fases que patrones de caracterización, y necesariamente incluirá fases de todas las zonas de polaridad de la tabla de McReynolds.

Por estas razones, el número de fases seleccionadas resulta sensiblemente más alto que los ofrecidos con anterioridad, y si bien es cierto que el conjunto de fases aquí presentado podría sustituirse por otros grupos de características similares, a la vista de los resultados parece difícil admitir que su número pudiera reducirse apreciablemente si, como se ha repetido ya, se desea conservar la capacidad de separación que ofrece el conjunto de las 226 fases tratadas.

Una cuestión aparte es el hecho de si esa capacidad de separación debería conservarse ó no en el sentido aquí indicado, puesto que la selectividad de las fases pierde importancia a medida que se aumenta la eficacia de las columnas. Así, el número de fases estacionarias que se ofrece comercialmente en las columnas capilares es muy reducido comparado con el de las fases que las mismas casas comerciales ofrecen para preparar columnas de relleno, y este hecho se deriva de la realidad práctica que representa la sustitución de selectividad por eficacia. No obstante, no es éste un tema que se haya abordado en esta memoria, por lo que la solución de reducción del número de fases ofrecida aquí puede considerarse como mejorable cuando la eficacia de columna sea una nueva coordenada que se intro-

duzca en el método de selección, pero probablemente no hasta ese momento.

La carencia de fases estacionarias "ideales" a los efectos de mezcla de fases, para reproducir las características de separación de cada una de las fases actualmente en uso, así como la complejidad que representa el tratamiento simultáneo de las 226 fases consideradas, ha llevado a abordar el problema de selección de fases estacionarias a través de soluciones parciales, incluyendo en cada una de ellas a las fases que pertenecen a un mismo tipo o familia química. Las cuatro familias tratadas (tablas VI.5 a VI.8) totalizan 196 fases, lo que representa el 86.7% del total de las 226 fases que han sido objeto de estudio.

La selección de las fases ha sido llevada a cabo a dos niveles, que se han denominado selección simple (apartado 6.2.1) y selección mediante el uso de la mezcla de fases (apartado 6.2.2), y en ambos se ha hecho uso de la clasificación y agrupamientos de fases presentados en el capítulo anterior (tablas V.5 y V.6).

En el caso de la familia de los hidrocarburos (figura 5.2), la selección simple para alcanzar una sustitución completa de los 21 miembros de esta familia, obliga a elegir un representante de cada uno de los dos grupos de fases semejantes que se forman en la clasificación, a las que hay que añadir las seis fases singulares de esta familia.

Para la sustitución de las 40 fases que constituyen la familia de las siliconas (figura 5.3), sería necesario elegir 9 fases, cuatro correspondientes a las fases de los grupos que se forman y las otras cinco serían las fases singulares no incluidas en ellos.

La familia de los glicoles (figura 5.4), formada por las 51 fases derivadas de alcoholes y glicoles y las dos aminas ya mencionadas (apartado

5.2.3.2.c.), precisa únicamente de la selección de seis fases a partir de los grupos formados en la clasificación, ya que no aparecen fases singulares.

Por último, en la familia de los ésteres, figura 5.5, formada por los 80 ésteres y las dos siliconas ya señaladas (apartado 5.2.3.2.c.), dado el elevado número de grupos que presenta esta familia, se obliga a la elección de al menos veintiseis fases, de las que diez deben ser las clasificadas como singulares.

En conjunto, la selección simple de fases permitiría reducir las 196 fases que comprenden estas cuatro familias a un total de 49 fases, 28 de las cuales reproducirían las 175 que son agrupables, y las 21 restantes se precisarían para incluir a las singulares. Esto representa una reducción global del 75%.

La aplicación de la selección mediante la mezcla de fases a las cuatro familias anteriores ha llevado a los resultados siguientes: En el caso de las familias de los hidrocarburos (tabla VI.5) y glicoles (tabla VI.7) con los resultados obtenidos hasta ahora no se alcanza ninguna reducción respecto a las fases necesarias mediante la selección simple.

En la familia de las siliconas (tabla VI.6) permite reducir a cinco el total de fases necesarias, cuatro para efectuar las mezclas, y la restante que es singular en el doble sentido de que no es agrupable a otras fases y no es reproducible por mezcla de esas cuatro.

Finalmente, para la familia de los ésteres (tabla VI.8) la selección ha podido limitarse a un grupo de doce fases que únicamente dejan de reproducir a ocho fases del total, las cuales presentan el mismo grado de singularidad en el doble sentido antes señalado.

En conjunto, los resultados hasta ahora obtenidos para estas cuatro familias ponen de manifiesto que la selección basada en la mezcla de fases permite reducir el número de fases seleccionadas a 39, de las cuales 25 sustituyen

por mezcla a 182 y las 14 restantes han sido clasificadas previamente como sin gulares y no son reproducibles. Estos resultados representan en conjunto una reducción del 80%.

La sustitución de las 226 fases mediante soluciones parciales obligaría a añadir a éstas una serie de fases para sustituir a las 30 fases restantes. Teniendo en cuenta que la mitad de ellas se agrupan como singulares (tabla V.6), la selección simple obliga a incluir a las quince que son singulares, y al menos a otras seis fases para reproducir las 15 que son agrupables. De esta forma, mediante la selección simple sería posible reducir las 226 fases a un total de 70 fases.

Si la solución parcial simple para esas 30 fases se añadiese a las obtenidas mediante la mezcla de fases para las anteriores cuatro familias, sería necesario un total de 60 fases para reproducir las 226, lo cual en conjunto representa una reducción del 73%.

En relación a la sustitución de las fases por aquellas seleccionadas en cada una de las cuatro familias consideradas (tablas VI.5 a V.8), debería aparecer solución de fase simple en todas aquellas fases que se agrupasen, dentro del margen de tolerancia considerado del 2.0%, con alguna de las fases seleccionadas de esa familia. Sin embargo, no ocurre exactamente así, y ello es debido a que en realidad el margen de tolerancia del 2.0%, aplicado directamente sobre los índices de retención, es a efectos prácticos un criterio ligeramente más restrictivo que si se aplica directamente sobre los porcentajes de índice correspondientes. En este caso, los límites reales expresados como índices de retención se calculan aplicando los correspondientes porcentajes de índice sobre la suma de los índices de los diez patrones en la fase. El resultado práctico que se obtiene para cada patrón, en relación a los límites que se obtendrían de aplicar directamente el margen de tolerancia sobre el correspondiente índice de reten-

ción, es el de un ligero desplazamiento de sus dos límites hacia valores superiores, a la vez que un pequeño aumento del margen entre ambos a medida que es mayor la referida suma, o lo que es equivalente al aumentar la polaridad media de las fases. Este efecto, que es también extensible a las soluciones de fase mixta, trae como consecuencia que el número de soluciones encontradas utilizando directamente índices de retención, sea ligeramente inferior al que se obtendría mediante el uso de los porcentajes de índice.

Una cuestión que queda aún sin resolver, basándose en las selecciones de fases aquí efectuadas, sería la proposición formal de un grupo de fases preferentes.

En la presente memoria se han abordado exclusivamente los aspectos concernientes al comportamiento cromatográfico de las fases, y para la selección de un grupo de fases preferentes se considera que deben tenerse en cuenta también otra serie de facetas, quizás a efectos prácticos tan fundamentales. Por la trascendencia que traería consigo el uso generalizado de estas fases sería recomendable, como otros autores ya han señalado (43, 44), que la selección de las mismas fuese llevada a cabo por un grupo de especialistas, basándose fundamentalmente en el comportamiento cromatográfico de las fases ya que éste es básicamente el fenómeno que trata de simplificarse, para lo cual se considera que la vía aquí propuesta puede ser de suma utilidad.

Otros aspectos que también habría que tener en cuenta serían los prácticos y económicos, que han sido los únicos considerados por ciertos autores a la hora de hacer sus propuestas (10, 11, 45). Ya que aspectos tales como la estabilidad química y térmica de las fases, su disponibilidad, la pureza alcanzada en la fabricación, la reproducibilidad de unos lotes a otros en la fabricación, el precio, etc., pueden ser los que veten o dirijan de una forma determinante la elección de ciertas fases, ya que fases que cromatográficamente serían adecua-

das pueden quedar invalidadas por limitaciones derivadas de estos factores.

En cuanto a la reproducción de las características de retención de las fases por medio de la mezcla de fases realizada, cabe destacar que el número de soluciones encontradas para las diferentes fases ha sido muy variado (tablas VI.5 a VI.8). Así, se ha obtenido un espectro que va desde cero soluciones para el caso de ciertas fases singulares, pasando por algunos cientos e incluso miles para la mayoría, hasta varias decenas de miles como es el caso de bastantes representantes de la familia de los glicoles.

Evidentemente, para un grupo determinado de fases seleccionadas el número de soluciones encontradas para cada una de las fases es función directa del número de combinaciones y mezclas realizadas, y éste a su vez es función directa del incremento de composición utilizado (tabla VI.2). Sin embargo, esta consideración es solamente aproximada, ya que con relativa frecuencia se observa al comparar los resultados obtenidos con las mezclas binarias y ternarias con los correspondientes a las cuaternarias, para un mismo incremento de composición, que para una misma fase se encuentra parecido o mayor número de soluciones cuando se sustituye por mezclas binarias y/o ternarias que cuando se realiza con cuaternarias, e incluso se encuentran soluciones con las primeras y no se hallan con las segundas. Este resultado podría explicarse teniendo en cuenta que cuando las fases a reproducir no presentan entre sí un comportamiento en cierto modo progresivo, sino fundamentalmente distinto, es decir, que pudiere considerarse que pertenecen a distintas áreas de comportamiento cromatográfico, la adición en las fases mixtas de otro componente desplace a dichas fases mixtas de una de estas zonas a otra, de manera que aún cuando se disminuyese el incremento de composición no se llegaría nunca a cubrir con unas combinaciones dadas las dos zonas. Este hecho traería como consecuencia que en la zona cubierta por la combinación de nuevos representantes, en la cual se encuentran

soluciones, no se hallaría ninguna con la combinación que origina más mezclas. Cuando se produzca un solapamiento de ambas zonas se estaría en el caso de encontrarse soluciones con ambas combinaciones, dependiendo en parte el número que producen unas u otras de la extensión de dicho solapamiento.

Como se ha señalado, solamente se ha llevado a cabo combinaciones binarias, ternarias y cuaternarias. Tres son las razones que han inducido a no ensayar mezclas con mayor número de componentes: el tiempo de ordenador, la falta de seguridad en que se iban a encontrar soluciones, y la pérdida del carácter práctico que representarían estas soluciones.

En relación a la primera el efecto que produce realizar combinaciones y mezclas con mayor número de componentes, es semejante al que lleva consigo una disminución del incremento de composición en las mezclas, como puede deducirse de la tabla VI.2, y por este motivo puede llegar a ser un factor limitante.

Por las razones ya expuestas, la segunda causa puede dar lugar a que el tiempo de ordenador requerido para efectuar el barrido de combinaciones con más componentes no compense, máxime cuando es normalmente elevado el grado de solapamiento entre las zonas definidas por cuatro componentes y las derivadas de éstas por la adición de una quinta fase.

En cuanto a la tercera causa, cabe señalar el carácter eminentemente práctico que persigue el esquema de selección de fases que aquí se propone. En este sentido, la realización práctica de columnas de fase mixta de más de cuatro componentes entraña serias dudas respecto a alcanzar la composición realmente buscada.

Los volúmenes de retención específicos de todas las sustancias implicadas en las mezclas, han sido deducidos para cada fase a partir del volumen

de retención específico del n-octano en dicha fase y de la pendiente de la recta de la representación logarítmica correspondiente (tabla VI.4). Dado el procedimiento utilizado para la obtención del volumen de retención específico de esa parafina (apartado 6.2.3), existe una gran probabilidad de que los valores obtenidos no sean exactos. Sin embargo, en cualquier caso, los valores relativos entre los volúmenes de retención específicos de los patrones y parafinas utilizados en una misma fase son correctos, y por tanto pueden ser perfectamente utilizados para la obtención de soluciones de fase estacionaria mixta.

Si para una fase dada existen soluciones de fase mixta se puede asegurar con absoluta certeza que aparecerán por el procedimiento aquí utilizado, tanto si se emplean valores correctos ó no. La diferencia en ambos casos estribará en que la composición de las fases mixtas halladas no será la misma, y la solución real estará naturalmente sólo ligada a los valores correctos. De cualquier forma, tanto la existencia ó no de soluciones, como el número de ellas encontradas, estará correctamente determinado.

En relación a la solución o soluciones óptimas encontradas para cada fase (tablas VI.5 a VI.8) no se sigue ninguna norma respecto a su composición. Cabría suponer que tal solución correspondiese al grupo de mezclas, binarias y/o ternarias o cuaternarias, que presenten más soluciones mixtas; sin embargo, en este sentido se encuentran resultados opuestos, ya que unas veces la fase óptima es una mezcla que corresponde a las combinaciones que generan más soluciones, y otras veces es lo contrario, e incluso tiene lugar el que dicha solución sea precisamente una fase simple de las seleccionadas.

La comprobación práctica de la validez del método de mezcla de fases aplicado a la reproducción de fases simples por fases mixtas, se ha efectuado con fases de tipo metil-fenil siliconas cuya elección se justifica por las razones ya señaladas (apartado 6.3).

Dada la ausencia de datos completos en la literatura, referentes a valores de volúmenes de retención específicos de parafinas y patrones de McReynolds en esta importante familia de fases estacionarias necesarios para la realización de esta comprobación, y al objeto de hacer totalmente autoconsistente los resultados aquí obtenidos, se ha preferido determinar experimentalmente todos los datos relativos a volúmenes de retención específicos y caracterizaciones de las fases simples implicadas en este estudio (tabla VI.9).

Dos son fundamentalmente las razones que han motivado la utilización de los altos porcentajes de fase en los rellenos simples (tabla VI.10). En primer lugar, y por los motivos ya expuestos (apartado 6.3.1.2) se ha pretendido minimizar los efectos de adsorción superficial sobre el soporte sólido y la interfase líquido vapor, especialmente para los compuestos polares. Y en segundo lugar se ha buscado maximizar, dentro de márgenes razonables, la cantidad de fase estacionaria en el interior de la columna al objeto de reducir en lo posible los errores en la determinación de los volúmenes de retención específicos.

En relación al porcentaje de fase en el relleno, es cierto que la máxima eficiencia en este tipo de columnas empaquetadas con Chromosorb W se alcanza con cargas menores a las aquí utilizadas. Sin embargo, porcentajes de fase del orden del 15 y 20% han sido mencionadas en la literatura (60, 85, 218.c), e incluso, algún autor (218.d) considera que el 15% es la carga óptima y otros recomiendan utilizar muy altos porcentajes de carga (125). En cualquier caso, para el estudio realizado se ha preferido optimizar los parámetros aludidos a trabajar en la máxima eficiencia.

La determinación del porcentaje de fase en los rellenos para todas las sílicas utilizadas se realizó por el denominado "método de la mufia", cuya forma de aplicación se ha discutido convenientemente en el capítulo IV de esta memoria. Los valores obtenidos, que se ofrecen en la tabla VI.10, presen

tan dispersiones realmente bajas, ya que la desviación estandar más alta de todos ellos representa solamente el 3.60% del valor medio de su determinación. La cantidad total de fase presente en las columnas, determinada por pesada y que nunca fue menor de 0.35 g, puede considerarse que representa un buen equilibrio para alcanzar los dos efectos ya mencionados, ya que, excepto para la piridina que se mostró especialmente sensible a la cantidad de muestra inyectada, la dispersión en la posición de los máximos de los picos de los otros patrones fue realmente baja.

Las condiciones dinámicas de operación con que se ha trabajado en todos los casos, correspondientes a las de máxima eficacia, permiten suponer que los posibles efectos de no equilibrio no han sido importantes. De las tablas VI.11 y VI.12, que reflejan resultados de las fases OV-17 y OV-25 respectivamente, se deduce que la variación de los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales frente a las distintas velocidades de flujo son apreciablemente bajas, ya que la diferencia entre los valores más alto y más bajo, expresada como porcentaje de éste, para el caso más desfavorable, fue solamente del 3.4% para el n-dodecano en la columna de fase OV-17, y del 5.3%, también para la misma substancia, en la de fase OV-25. Las desviaciones mayores observadas para el n-pentano no son significativas, puesto que la retención de esta parafina no intervino en el ajuste de la recta de la representación logarítmica, y en estas condiciones es normal que presente mayores fluctuaciones (apartado 3.3.1.). Se han obtenido también resultados semejantes para la columna OV-101.

El hecho de que en los tres casos se produzcan las desviaciones mayores con el n-dodecano es explicable, ya que ha sido siempre la parafina más pesada que ha intervenido en el ajuste de la citada recta, y al ser valor extremo la dispersión se hace más patente. También se justifica que estas diferencias sean

más altas en la columna de fase OV-25 que en las de fase OV-17 y OV-101, debido a que en esa fase, que es la más polar, la retención de los compuestos apolares es apreciablemente menor, y al ser los valores correspondientes más bajos los errores relativos son más importantes.

Experimentalmente se ha encontrado que en las tres columnas de fase simple, OV-101, OV-17 y OV-25, las condiciones óptimas dinámicas de operación son semejantes y muy próximas en lastres a los 10 ml N₂/min. Esta circunstancia hace suponer que en las otras tres columnas de fase simple, OV-7, OV-11 y OV-22, las condiciones óptimas serán próximas a éstas (32, 33); ya que las fases son sustancias de igual naturaleza química con propiedades intermedias a las de aquellas, y se ha procurado en todo momento que las dimensiones y fabricación de las columnas fuesen estandar en todas ellas. Igualmente, es lógico suponer que los resultados relativos a las variaciones de las condiciones de operación obtenidos para las tres columnas ensayadas son, por los mismos motivos, trasladables a las otras tres columnas.

Los valores de los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales y los patrones de caracterización, así como de los índices de retención de éstos, obtenidos en cada una de las seis columnas de fase simple estudiadas, se han efectuado al menos en dos series de experimentos, encontrándose se una concordancia muy alta entre los valores obtenidos en las mismas.

Los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales (tablas VI.13 a VI.18), de los que el menor número de determinaciones realizadas ha sido 30, correspondientes al n-octano en la columna de fase OV-11, presentan una dispersión muy pequeña, evidenciada por los bajos valores que toma la desviación estandar expresada como porcentaje del correspondiente valor medio, es decir, de la magnitud $100 \frac{DE(n-1)}{\text{Media}}$. En el caso del n-pentano las dispersiones son mayores, lo cual se justifica por las razones ya mencionadas.

La variación que presentan los volúmenes de retención específicos de las n-parafinas en estas seis columnas, en función del porcentaje de sustitución en peso de fenilo en cada una de las fases, figuras 6.2 y 6.3, sigue un comportamiento en cierto modo esperado, que consiste en una disminución del volumen de retención específico a medida que aumenta la sustitución de grupos metilo por radicales fenilo. La disminución global observada para todas las parafinas es aproximadamente del 60%, con un valor máximo del 62% para el n-dodecano y un mínimo del 59% para el n-pentano.

En la tabla VI.23 se ofrecen, a efectos comparativos, los valores de los volúmenes de retención específicos de las parafinas n-pentano a n-octano en las seis fases presentadas, calculados para 120°C por interpolación lineal de los datos ofrecidos por Parcher y colaboradores (164) a otras temperaturas, y los correspondientes a estas parafinas extraídos de las tablas VI.13 a VI.18. Los valores presentados por estos autores son los únicos que para estas sustancias, fases y condiciones se han podido obtener de la literatura, ya que para alcanos normales más pesados no existen. Como puede apreciarse, el grado de concordancia es muy bueno para las tres parafinas más altas. En el caso del n-pentano las desviaciones son mayores, lo cual se explica por las causas ya mencionadas relativas a la determinación de magnitudes de retención en esta parafina tan ligera, y quizás porque el método empleado para determinar la retención ajustada sea en nuestro caso más correcto y los errores más altos derivados del método utilizado por estos autores afectan lógicamente más a la parafina de menor retención.

Los volúmenes de retención específicos de los diez patrones de caracterización medidos en estas columnas (tablas VI.5 a VI.18), muestran también dispersiones muy bajas. Entre los sesenta valores determinados (diez patrones en seis fases) únicamente en cinco casos la desviación estandar, expresada co-

mo porcentaje de la media correspondiente, fue mayor del 2%, y de éstos sólo un caso superó el 3% (2-pentanona en fase OV-22). Las dispersiones más altas correspondieron generalmente, como era de esperar, a los patrones más polares (n-butanol, 1-nitropropano, piridina y 2-metil-2-pentanol).

La variación de los volúmenes de retención específicos de los diez patrones considerados, frente al porcentaje de sustitución de fenilo (figuras 6.4 y 6.5), presenta características distintas a las observadas en el caso de las parafinas normales. Todas estas curvas, excepto la del 2-metil-2-pentanol, muestran un máximo en el rango de composiciones estudiadas, que corresponde en casi todas ellas a una sustitución de fenilo de aproximadamente el 57% (fase OV-17), y para varios patrones, los valores que presentan en las fases extremas, OV-101 y OV-25, son prácticamente iguales.

Es de señalar que los volúmenes de retención específicos de los patrones más polares presentan realmente poca variación con el grado de sustitución de fenilo, a diferencia de la que muestran los compuestos apolares, especialmente las parafinas. Este hecho pone de manifiesto que a medida que aumenta el contenido de fenilo en la fase, se conserva prácticamente la capacidad de retención de las fases sobre los compuestos polares, y disminuye apreciablemente la de las sustancias apolares, lo cual lleva consigo un apreciable crecimiento de los índices de retención de esos patrones.

Cabe suponer que el decrecimiento del volumen de retención específico de los patrones, en cierto modo anómalo, observado para las dos últimas fases, OV-22 y OV-25, podría deberse a efectos estéricos (48), ya que dada la presencia de la difenilsilicona, la disposición en la misma de los grupos fenilo podría dificultar la disolución de los solutos.

Otras posibles causas podrían derivarse de la alta viscosidad que

presentan estas fases y del incremento del peso molecular medio que se observa (tabla VI.9). En relación a este último, algunos autores (218e, 218 f) han encontrado una correspondencia entre el volumen de retención específico y el peso molecular de la fase, observando para el caso de disolventes n-alcános que, según el tipo de solutos, se alcanzan valores límites en el rango de peso molecular de 3000 a 5000. Podría suponerse que estos resultados fuesen trasladables al caso de las metil-fenil siliconas y de esta forma explicar el decrecimiento observado en los patrones polares para las fases OV-22 y OV-25. Sin embargo, éste no debe ser el efecto predominante ya que no se observa en las parafinas normales ni en el 2-metil-2-pentanol que muestran un decrecimiento continuo.

No ha sido posible la comparación directa de los valores aquí obtenidos con los de otros autores, ya que hasta la fecha no hay datos publicados para estos patrones. Sin embargo, las curvas aquí obtenidas (figuras 6.4 y 6.5) son cualitativamente análogas a las obtenidas por Parcher y colaboradores (164) con estas mismas fases para otra serie de compuestos, si bien han sido determinadas a otras temperaturas. También guardan una similitud con las ofrecidas por Reinbold y Risby (48) para las entalpías diferenciales de evaporación de una serie de solutos en estas fases, la cual es una magnitud directamente relacionada con el volumen de retención específico.

Los índices de retención determinados en estas seis fases para los diez patrones utilizados, (tablas VI.13 a VI.18), al igual que sus volúmenes de retención específicos, presentan una dispersión de valores muy baja. Excepto para el n-butanol y la piridina, y el caso aislado de la 2-pentanona y el 1,4-dioxano en la columna de fase OV-22, las desviaciones estandar de los valores medios en los demás patrones son siempre menores de 2 u.i., y para estos cuatro patrones no superan nunca las 3 u.i. En todos los casos, la desviación estandar, expresada como porcentaje del valor medio, se mantuvo por debajo del 0.3%, ex-

cepto para el n-butanol en la fase OV-17 y la 2-pentanona en la OV-22 que alcanzaron respectivamente los valores de 0.35 y 0.37%. Como norma general en cada una de las columnas, las dispersiones mayores se obtuvieron en los patrones más polares, especialmente el n-butanol, la 2-pentanona y la piridina.

Los índices de retención de los diez patrones determinados en las seis fases, presentan un comportamiento análogo frente a la composición de las mismas (figuras 6.6 y 6.7). Para todos ellos se obtienen curvas crecientes que muestran la concavidad hacia arriba, a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de fenilo en las fases. Estas curvas, trazadas a través de los puntos experimentales correspondientes a las varias fases simples, coinciden prácticamente con las curvas teóricas ofrecidas en las figuras 6.8 y 6.9 obtenidas según se describe en el apartado 6.3.1.4.

Los patrones 4, 5 y 9 son los que presentan el crecimiento más acusado; sin embargo, no parece que pueda darse una norma general que ligue la velocidad de crecimiento a la polaridad del patrón, ya que para el benceno y el 1-iodobutano estas velocidades son mayores que las del n-butanol y la 2-pentanona, e incluso en el caso del cis-hidrandano la velocidad de crecimiento es notable.

La variación observada para el benceno coincide cualitativamente con la publicada por Parcher y colaboradores (164) para este patrón en estas fases, si bien ha sido determinada a 150 °C. Sin embargo, la variación medida para el 1-nitropropano contrasta con la ofrecida para el nitrometano por estos mismos autores, que encuentran una variación absolutamente lineal también a 150 °C.

Con el fin de intentar reproducir las columnas de fase simple OV-7, OV-11 y OV-17 aquí caracterizadas, se ha llevado a cabo la fabricación de tres columnas de fase mixta binaria cuyas composiciones se pretendía que fuese las

indicadas en el apartado 6.3.1.4. Se ha encontrado que las composiciones determinadas por pesada, coinciden bien con las teóricas buscadas en el caso de las dos columnas de relleno mixto, OV-7 mixta y OV-11 mixta, y que el valor es ligeramente más alto en la columna de fase mixta homogénea OV-17 (tabla VI.22). Esta diferencia puede ser perfectamente atribuible a que es muy difícil alcanzar la relación de fases deseada pesando cantidades tan pequeñas, máxime cuando las sustancias son tan viscosas como las siliconas aquí empleadas. De todas formas, los índices de retención de los patrones correspondientes a las tres fases mixtas teóricas que tuviesen estas composiciones deducidas por pesada, en ningún caso presentan una desviación superior a 1.3 u.i. respecto de los correspondientes en las fases mixtas teóricas buscadas (tabla VI.22).

La diferencia entre la composición determinada a partir de los índices (apartado 6.3.1.4) y la deducida por pesada (tabla VI.22) ha resultado mínima en el caso de la fase OV-7 mixta, del 2.31% en la fase OV-11 mixta, y del 3.58% en la columna de fase OV-17 mixta homogénea. Puede considerarse que esta diferencia del 2.31% es perfectamente admisible en la preparación de este tipo de rellenos (relleno mixto), debido a la gran cantidad de etapas intermedias que han sido precisas para llegar a su determinación: caracterización de fases simples de partida, pesadas de rellenos, caracterización de la fase mixta, posibilidad de usar distintos datos de partida y de asignar a los datos experimentales una u otra composición, etc., y muy especialmente la determinación de porcentaje de fase en rellenos, las cuales llevan consigo la acumulación de pequeños errores que en conjunto pueden producir esta desviación. Concretamente, para la fase OV-11, el 2.31% se traduce en una diferencia de índices de retención entre la fase mixta teórica de composición asignada por pesada, y la mixta teórica que asigna la composición a la columna experimental, que para el patrón más desfavorable es de 5.9 u.i. (1-nitropropano, tabla VI.22). Esta diferencia está muy por debajo de la aceptada por el margen de tolerancia utilizado.

En el caso de la preparación de la columna de fase mixta homogénea la desviación ha sido mayor, pero ahora a las causas ya mencionadas debe añadirse una de naturaleza química cuyo efecto y extensión se desconoce por ahora. Este efecto puede derivarse de varias causas. En primer lugar, puede haber una impregnación selectiva de alguna de las fases sobre las paredes del recipiente de fabricación del relleno, de modo que a medida que se realice la evaporación del disolvente la disolución impregnadora se va enriqueciendo progresivamente en alguna de las fases estacionarias, resultando al final que la composición real de la fase mixta depositada es distinta de la que inicialmente presentaba en la disolución. Otro motivo puede derivarse del grado de miscibilidad que presenten entre sí las fases simples que se mezclan y de la variación de las magnitudes termodinámicas de disolución asociadas a este cambio, ya que aún cuando al disolver las fases conjuntamente en el disolvente se obtuviese aparentemente una disolución perfecta, no es descartable que al efectuar la evaporación total del disolvente las fases concentradas presenten cierto grado de inmiscibilidad.

La hipótesis de que tenga lugar una deposición o impregnación selectiva de algunas de las fases sobre el soporte, concretamente que la más polar se fije más fuertemente a los puntos activos, de forma que la composición que se presenta en la superficie sea más rica en el otro componente, no está en contradicción con los resultados, ya que efectivamente la composición deducida para la columna experimental, respecto de la calculada a partir de las pesadas, es más rica en el componente más apolar OV-101 (tabla VI.22). De cualquier modo, la diferencia mayor que se observa entre los índices de retención de los patrones en la fase mixta teórica de composición establecida por pesada, y la fase mixta teórica que ha asignado la composición a la columna experimental, es para este caso de 8.9 u.l. en el patrón 1-nitropropano (tabla VI.22), diferencia que está muy por debajo de la aceptada por el margen de tolerancia.

La reproductibilidad de valores experimentales de retención alcanza da en las columnas de fase mixta fabricadas es comparable a la obtenida para las columnas de fase simple ya comentadas.

Los volúmenes de retención específicos de las parafinas n-hexano a n-dodecano determinados en estas tres columnas (tablas VI.19 a VI.21) mostraron dispersiones muy bajas. Sólo en cuatro casos la correspondiente desviación estandar, expresada como porcentaje de la media, ha superado el 2% (n-hexano y n-heptano en las fases OV-11 mixta y OV-17 mixta), sin superar en ninguno de ellos el 2.30%. La parafina n-pentano presentó, como era de esperar, una dispersión apreciablemente mayor en las tres columnas y las causas que lo justifican han sido ya señaladas.

Los volúmenes de retención específicos de los diez patrones de caracterización (tablas VI.19 a VI.21) ofrecen igualmente en su determinación dispersiones también bajas, ya que sólo en dos ocasiones la desviación estandar ha rebasado el 2% de la media correspondiente (2.18% para la piridina y 4.87% para el 2-metil-2-pentanol ambas en la fase OV-17 mixta).

Los índices de retención de estos diez patrones determinados en estas tres columnas (tablas VI.19 a VI.21) muestran también, al igual que en las correspondientes columnas de fase simple, dispersiones apreciablemente bajas, de forma que las desviaciones estandar únicamente en tres ocasiones han superado las 2 u. i., y ésto para patrones altamente polares (2.12 para el n-butanol, 2.14 para la piridina y 2.66 para el 2-metil-2-pentanol, todos en la fase OV-17).

Los resultados obtenidos experimentalmente en las columnas de fase mixta construídas, muestran en general una excelente concordancia con los previstos para las fases mixtas teóricas más próximas a ellas (figuras 6.8 y 6.9 y tabla VI.22). En el caso de las dos columnas de relleno mixto la concordancia

puede considerarse perfecta. Para estas dos fases, las desviaciones entre los índices de retención determinados experimentalmente y los calculados en la fase mixta teórica más cercana se mantienen en ambas por debajo de 0.7 u.i. para ocho de los diez patrones, y en los dos restantes no superan las 2.8 u.i. (2.8 u.i. para el n-butanol y 1.5 u.i. para el 1,4-dioxano, ambos en la fase OV-7 mixta, y 1.4 u.i. para el 2-metil-2-pentanol y 1.3 u.i. para el 1,4-dioxano, ambos en la fase OV-11 mixta).

En cuanto a los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales de 6 a 12 átomos de carbono, en el caso de la fase OV-7 mixta las desviaciones se han mantenido por debajo del 3.29%, y para la columna de fase OV-11 mixta no han superado en ningún caso el 0.81%.

Estas diferencias caen por debajo de los errores experimentales, poniéndose de manifiesto que mezclando estos rellenos no debe esperarse ningún efecto anómalo y se pueden obtener fases mixtas intermedias de comportamiento cromatográfico perfectamente predecible, incluso sin equivalente actual en el mercado.

La columna de fase mixta homogénea preparada, ofrece un comportamiento ligeramente menos definido que el alcanzado con las de relleno mixto (tabla VI.22 y figuras 6.8 y 6.9). Las diferencias entre los índices de retención de los patrones determinados experimentalmente en esta columna y los calculados para la fase mixta teórica más cercana a ella son en este caso algo mayores. No obstante, las desviaciones observadas se han mantenido para siete de los patrones por debajo de 2.4 u.i., siendo en los tres restantes de 5.3 u.i. para la 2-pentanona, 4.2 u.i. para la piridina, y 3.3 u.i. para el 1,4-dioxano.

Los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales comprendidas del n-hexano al n-dodecano determinados experimentalmente en

esta columna, y los calculados para la fase mixta teórica más cercana, difieren ahora apreciablemente más, ya que presentan una desviación aproximada del 12%. Sin embargo, esta diferencia tiene su justificación, ya que a las causas probables ya mencionadas, que podrían explicar la discrepancia entre la composición preparada y la obtenida experimentalmente, cabe añadir la posiblemente definitoria de que el porcentaje de fase en este relleno mixto, ante la gran dificultad material de aplicar el método de la mufia propuesto en esta memoria, hubo de determinarse por el método de Littlewood (66), que no ofrece garantías.

A la vista de estos resultados, la fase mixta homogénea parece ser menos apropiada que las de relleno mixto para llevar a cabo la aplicación de la mezcla de fases; ya que en cuanto a composición, la alcanzada experimentalmente muestra una mayor desviación respecto de la preparada, que en las de lecho mixto; en cuanto a índices de retención, la dispersión es algo mayor, y en cuanto a volúmenes de retención específicos, las diferencias con los teóricos son apreciablemente más altas.

Los resultados experimentales obtenidos en las tres columnas de fase mixta (tablas VI.19, VI.20 y VI.21) coinciden perfectamente dentro de lo esperado con los correspondientes a las tres columnas de fase simple OV-7, OV-11 y OV-17 que se pretendía sustituir (tablas VI.14, VI.15 y VI.16).

Los volúmenes de retención específicos de las parafinas normales determinados experimentalmente en las tres columnas de fase mixta, son apreciablemente menores que los obtenidos en las correspondientes columnas de fase simple, lo cual es fácilmente predecible a partir de las figuras 6.2 y 6.3. Por otra parte, presentan una elevada concordancia con los correspondientes valores que se obtienen para cada parafina por interpolación lineal entre los valores obtenidos en las fases simples que se mezclan, como función del porcentaje

en peso de fenilo contenido en las respectivas fases simples (tabla VI.24). Esta concordancia es tal, que las desviaciones entre los valores experimentales en la fase mixta y los respectivos en la fase teórica interpolada, se mantienen por debajo de 2.82% en la fase OV-7, del 1.49% en la fase OV-11, y del 1.88% en la fase OV-17, valores que para esta magnitud son realmente bajos.

Los índices de retención de los patrones determinados en las columnas de fase mixta, en relación a los respectivos valores en las fases simples, cumplen sobradamente las previsiones (tabla VI.22). Así, se tiene que la columna de fase OV-7 mixta reproduce a la de fase simple OV-7, dentro del margen de tolerancia del 2.0%, en ocho de los diez patrones, produciendo en los dos restantes, piridina y 1,4 dioxano, desviaciones de 29.7 y 19.8 u.i. respectivamente (tabla VI.22), valores que concuerdan perfectamente con las de 29 y 17.4 u.i. previstas.

Para la fase OV-11 se encuentra que la columna de fase mixta fabricada sustituye a la de fase simple, dentro del mismo margen de tolerancia, en nueve de los diez patrones (tabla VI.22), y si bien lo esperado era que la reproducción tuviese lugar en los diez, la desviación alcanzada en el patrón discordante, piridina, fue de 21.8 u.i. y frente a las 17.1 u.i. esperadas, lo cual es realmente próximo, máxime cuando se trata de una sustancia sensible a la cantidad de muestra inyectada.

Finalmente, la columna de fase mixta homogénea sustituye a la de fase simple OV-17 en los diez patrones (tabla VI.22), obteniéndose la desviación más elevada para el patrón 2-pentanona, que ha sido de 16.4 u.i. frente a las 12.0 u.i. esperadas.

Por último, puede concluirse que los resultados experimentales obtenidos en las columnas de fase simple y de fase mixta preparadas ponen de mani-

TABLA VI.23

Volúmenes de retención específicos de parafinas normales en fases de sílicona calculados a partir de datos de Parcher y colaboradores (164) y los determinados experimentalmente en este trabajo.

Silicona	$n-C_5H_{12}$		$n-C_6H_{14}$		$n-C_7H_{16}$		$n-C_8H_{18}$	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
OV-101	6.57	7.28	12.35	12.79	22.47	22.52	40.87	40.29
OV-7	5.30	6.02	10.14	10.82	19.07	19.62	35.67	35.57
OV-11	4.38	4.88	8.43	8.75	15.86	15.82	29.76	28.73
OV-17	3.89	4.46	7.36	7.97	13.71	14.33	25.42	25.83
OV-22	3.01	3.56	5.63	6.28	10.39	11.11	18.83	19.77
OV-25	2.69	2.99	5.00	5.24	9.18	9.18	16.56	16.10

(a): valores obtenidos por interpolación lineal para 120°C (164).

(b): valores extraídos de las tablas VI.13 a VI.18.

TABLA VI. 24

Volúmenes de retención específicos de parafinas normales determinados en columnas de silicona de fase simple y fase mixta.

Fase estacionaria	Parafina normal							
	$n-C_5H_{12}$	$n-C_6H_{14}$	$n-C_7H_{16}$	$n-C_8H_{18}$	$n-C_9H_{20}$	$n-C_{10}H_{22}$	$n-C_{11}H_{24}$	$n-C_{12}H_{26}$
OV-101	7.28	12.79	22.52	40.29	71.55	127.39	225.30	398.87
OV-7 (simple)	6.02	10.82	19.62	35.57	64.60	117.71	213.07	385.57
OV-7(mixta C.L.)(*)	5.35	9.40	16.53	29.42	52.11	92.35	163.00	287.76
OV-7(mixta encontrada)	5.46	9.60	17.01	30.09	53.47	94.85	167.55	295.27
OV-11(simple)	4.88	8.75	15.82	28.73	52.09	94.36	170.71	308.10
OV-11(mixta C.L.)(*)	4.42	7.76	13.63	24.16	42.70	75.40	132.85	234.00
OV-11(mixta encontrada)	4.41	7.83	13.79	24.36	43.29	76.54	134.59	236.88
OV-17(simple)	4.46	7.97	14.33	25.83	46.58	84.07	151.38	272.05
OV-17(mixta C.L.)(*)	3.74	6.55	11.50	20.31	35.81	62.96	110.75	194.57
OV-17(mixta encontrada)	3.69	6.43	11.30	19.96	35.15	61.94	109.04	191.79
OV-25	2.99	5.24	9.18	16.10	28.28	49.40	86.63	151.56

(*) Fase mixta teórica obtenida por interpolación lineal entre las fases simples que se mezclan, OV-101 y OV-25, en función del % de contenido en peso de fenilo.

fiesto dos hechos. En primer lugar, la mezcla de fases, bien por relleno mixto, bien como fase mixta homogénea, para este tipo de síliconas permite la obtención de fases mixtas intermedias perfectamente definidas cuya composición real, en relación a la buscada, se alcanza dentro de unos límites perfectamente aceptables. En segundo lugar, puede afirmarse que para estas fases las columnas de fase mixta fabricadas se han comportado en términos globales exactamente como se esperaba. Ambos aspectos convierten a las fases simples OV-101 y OV-25 en fases apropiadas para ser preferentes desde el punto de vista de su comportamiento cromatográfico.

VII. ENVEJECIMIENTO DE COLUMNAS DE FASE
ESTACIONARIA MIXTA HOMOGENEA

VII. ENVEJECIMIENTO DE COLUMNAS DE FASE ESTACIONARIA MIXTA HOMOGENEA

7.1. INTRODUCCION

Las ventajas que pueden derivarse de la utilización de columnas cromatográficas de fase estacionaria mixta, no sólo se deben al hecho de que su empleo puede permitir la consecución de separaciones de mezclas particularmente difíciles, sino también, como ha pretendido ponerse de manifiesto en los anteriores capítulos de esta memoria, a que pueden mostrar un camino efectivo para la sistematización de datos de retención, sin menoscabo del potencial analítico que hoy ofrece la cromatografía de gases.

Se pueden utilizar tres métodos para combinar la capacidad de separación de dos o más fases estacionarias: columnas acopladas, columnas de fase mixta heterogénea o de relleno mixto, y columnas de fase mixta homogénea.

El primer método consiste simplemente en disponer en serie convenientemente ordenadas las columnas de fase simple. Por razones obvias, entre otras la dependencia del orden de salida de los picos respecto a la posición relativa de las columnas, es el menos recomendable (22, 32-35, 219).

El segundo método se reduce a fabricar de la forma habitual la columna con una mezcla íntima de rellenos que se prepara pesando las cantidades adecuadas de los mismos. Cada uno de los rellenos ha sido previamente impregnado de una fase simple determinada, y su composición porcentual es conocida. Este método, que supera la limitación antes señalada, dada su facilidad de preparación y la posibilidad de tener una reserva de rellenos simples que en cualquier momento permita la preparación del relleno mixto, es actualmente el preferido para aplicar la técnica de la mezcla de fases.

Por último, el tercer método consiste en la preparación de un relleno de fase mixta obtenido por impregnación desde una disolución que contiene disueltas en las proporciones adecuadas las fases simples objeto de mezcla. Presenta la ventaja, especialmente en el análisis de compuestos polares, de que el más polar de los líquidos estacionarios que constituyen la fase mixta puede neutralizar los puntos activos del soporte y actuar como un efectivo reductor de colas. Este método se viene utilizando sistemáticamente desde hace más de 10 años en los laboratorios en que se ha llevado a cabo el trabajo experimental a que alude la presente memoria (32-35, 220).

La mezcla de fases en la práctica cromatográfica está perfectamente establecida como una técnica muy útil (21-35, 214-219). Sin embargo, existe todavía alguna incertidumbre respecto de las posibles limitaciones que puedan presentarse a la hora de su utilización práctica. Entre estas posibles limitaciones cabría situar el hecho de que las características de separación de las columnas de fase mixta varían excesivamente con el periodo de utilización real de la columna. En la actualidad existen publicados algunos trabajos (78, 221, 222) que hacen alusión al envejecimiento de columnas cromatográficas de fase estacionaria simple. Sin embargo, en relación a columnas de fase estacionaria mixta hasta ahora sólo se ha ofrecido una publicación relativa al envejecimiento de columna de relleno mixto (79).

En el actual capítulo se presentan los resultados obtenidos al someter columnas cromatográficas de fase estacionaria mixta homogénea y fase estacionaria simple, a un largo proceso de envejecimiento a una temperatura cercana a la máxima permitida de utilización de la fase termicamente menos estable.

7.2. EXPERIMENTAL

7.2.1. Instrumentación y sistema cromatográfico

El proceso de envejecimiento a que han sido sometidas las tres columnas objeto de estudio, así como la determinación de sus magnitudes de retención en las distintas etapas, se ha llevado a cabo íntegramente en el cromatógrafo Perkin-Elmer modelo F-21 con las modificaciones que ya se han indicado (apartado 2.1.2.1.).

La medida de las distancias de retención se efectuó en centímetros desde la inyección. La elaboración de estos datos se llevó a cabo en un microordenador HP-9830A.

El estudio del envejecimiento ha precisado la fabricación de cinco columnas cromatográficas que han sido preparadas y acondicionadas de la manera ya descrita (apartado 2.2). Se han fabricado todas ellas de 400 cm de longitud y 1/8 de pulgada. El soporte utilizado fue en todos los casos Chromosorb WAW de malla 80/100. En todos los rellenos la relación fase /soporte ha sido 20/100 en peso, tal como se deduce por el método de Littlewood (66). Fue comprobado que no se produjeron cantidades apreciables de finos en la preparación de estos rellenos.

Las columnas han sido preparadas únicamente con dos fases estacionarias: escualano y polietilenglicol (PEG) 1540 (apartado 2.1.1.3.). Las composiciones de las fases estacionarias alcanzadas han sido las siguientes:

<u>Columna</u>	<u>% escualano</u>	<u>% PEG 1540</u>
A	43	57
B	84	16
C	99	1
D	100	-
E	-	100

Se ha utilizado nitrógeno como gas portador en todos los experimentos.

7.2.2. Muestras y determinación de magnitudes de retención

El modo de llevar a cabo la realización de los cromatogramas de caracterización y control ha sido ya descrito en el apartado 2.4.

Los patrones fueron siempre inyectados en muestras que contenían cinco o seis parafinas normales (de n-hexano a n-dodecano), elegidas de forma que no se presentasen situaciones de solapamiento.

Las distancias de retención ajustadas correctas se determinaron mediante la aplicación del "método exacto del calculador" presentado en esta memoria (apartado 3.3.1). El compuesto de corrección empleado fue siempre el n-hexano y como límite de corrección se tomó 10^{-4} cm.

Los índices de retención de los patrones se calcularon mediante la ecuación [2.9], y se efectuaron para cada uno al menos tres determinaciones.

7.2.3. Procedimiento seguido

El procedimiento seguido ha sido someramente descrito en el apartado 2.5.

Las columnas A, B y C fueron sometidas simultáneamente a un proceso de envejecimiento en dos etapas. Las columnas D y E se utilizaron como referencia.

En la primera etapa, se mantuvieron continuamente, salvo las interrupciones para efectuar los cromatogramas de control, a una temperatura de 100 ± 1 °C con un flujo de gas portador entre 16 y 19 ml/min dependiendo de la columna. En la segunda etapa, inmediatamente a continuación y similar a la ante-

rior, se mantuvo la temperatura a $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$, estando en este caso los caudales comprendidos entre 15 y 18 ml/min.

El proceso global se siguió mediante la determinación de los índices de retención de Kováts de los diez patrones propuestos por McReynolds (7) (apartado 5.2.2).

7.3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores aquí presentados son valores medios de al menos tres determinaciones. En relación a los índices de retención, las determinaciones individuales no difirieron en más de dos unidades de índice. La única excepción fue la piridina cuyo índice de retención se mostró apreciablemente sensible al tamaño de la muestra.

7.3.1. Variación de los índices de retención con el tiempo de tratamiento

Las tablas VII.1 a VII.3 presentan, respectivamente para las columnas A, B y C, los valores de los índices de retención de los patrones en función del tiempo total a que se han sometido progresivamente estas columnas al proceso de envejecimiento a 100°C .

Las tablas VII.4 a VII.6 presentan igualmente para estas columnas, los valores correspondientes cuando se las ha sometido al proceso de envejecimiento a 120°C .

En las figuras 7.1, 7.2 y 7.3 se representan respectivamente para estas mismas columnas, las curvas que muestran la variación de los índices de retención de los patrones frente al tiempo a que se han sometido estas columnas al proceso de envejecimiento a 120°C .

En relación a la caracterización de las columnas al inicio del tratamiento a 120 °C, los índices de retención de los patrones correspondientes a las columnas C y D concuerdan con los valores publicados por McReynolds (7) dentro de un error de 10 unidades de índice, siendo mejor la concordancia para la columna C. Sin embargo, la columna E presentó valores de índice de retención algo diferentes de los que ofrece este mismo autor para el Carbowax 1540. Esto se debe probablemente al hecho de que las fases provengan de distinto origen, y en el caso de fases muy polares los índices de retención son lo suficientemente sensibles para mostrar esta diferencia.

7.3.2. Variación de volúmenes de retención con el tiempo de tratamiento

Después del tratamiento completo a 100 °C las variaciones observadas en los volúmenes de retención de las parafinas normales no superaron en ningún caso el 1% del correspondiente valor al inicio del proceso. En cambio, tras el tratamiento a 120 °C, se observó una reducción apreciable de los volúmenes de retención en las tres columnas tratadas.

Las figuras 7.4 y 7.5 muestran respectivamente para las columnas A y B, la variación de las distancias de retención ajustadas de las parafinas normales en función del tiempo de tratamiento a que se sometieron estas columnas a 120 °C. Utilizando el *ni*-undecano como sustancia de referencia, la variación observada en la columna A representa una reducción del 28%, en la columna B del 7% y en la columna C del 25%.

Podría pensarse que estas variaciones representan únicamente pérdidas de fase estacionaria de los rellenos. Sin embargo, teniendo en cuenta la diferente capacidad de disolución que presentan las fases líquidas polares y no polares respecto a las parafinas, y por tanto respecto a su retención en

TABLA VII.1

Columna: A

Índices de retención de los solutos de McReynolds (100 °C)

Soluto	Tiempo de envejecimiento (horas)					
	0	432	768	1032	1368	1680
Benceno	778	776	777	777	778	778
n-Butanol	889	892	894	894	895	896
2-Pentanona	791	790	792	791	792	792
1-Nitropropano	949	950	950	951	952	952
Piridina	947	949	951	951	951	951
2-Metil-2-pentanol	868	870	871	871	872	872
1-Iodobutano	-	899	899	900	901	900
2-Octino	904	898	903	903	904	904
1,4-Dioxano	856	855	855	856	857	857
cis-Hidrindano	-	1023	1023	1023	1024	1024

TABLA VII.2

Columna: B

Indices de retención de los solutos de McReynolds (100 °C)

Soluta	Tiempo de envejecimiento (horas)				
	0	384	720	960	1272
Benceno	687	686	687	687	687
n-Butanol	722	723	723	723	723
2-Pentanona	678	678	678	679	680
1-Nitropropano	780	781	781	781	782
Piridina	795	795	797	796	797
2-Metil-2-pentanol	748	749	748	749	749
1-Iodobutano	834	834	834	834	834
2-Octino	857	857	857	857	857
1,4-Dioxano	722	723	723	723	723
cis -Hidrindano	1001	1002	1002	1002	1002

TABLA VII.3

Columna: C

Índices de retención de los solutos de McReynolds (100 °C)

Solutos	Tiempo de envejecimiento (horas)					
	0	432	768	1032	1368	1680
Benceno	654	654	656	657	658	658
n-Butanol	617	618	628	631	634	638
2-Pentanona	641	642	647	649	650	652
1-Nitropropano	672	673	680	682	685	687
Piridina	717	717	726	729	730	734
2-Metil-2-pentanol	709	710	718	719	721	723
1-Iodobutano	818	818	820	821	822	823
2-Octino	847	848	849	850	850	851
1,4-Dioxano	668	667	672	674	675	677
cis-Hidrindano	999	999	-	998	999	999

TABLA VII.4

Columna: A

Indices de retención de los solutos de McReynolds (120 °C)

Solutos	Tiempo de envejecimiento (horas)				
	0	336	912	1248	1680
Benceno	789	794	804	809	821
n-Butanol	892	900	915	924	939
2-Pentanona	790	-	815	824	837
1-Nitropropano	960	967	983	994	1006
Piridina	961	971	987	-	1014
2-Metil-2-pentanol	873	879	913	-	910
1-Iodobutano	915	920	919	933	943
2-Octino	909	912	919	922	930
1,4-Dioxano	867	-	887	894	908
cis-Hidrindano	1038	1040	1043	1046	1051

TABLA VII.5

Columna: B

Índices de retención de los solutos de McReynolds (120 °C)

Solutos	Tiempo de envejecimiento (horas)				
	0	336	912	1272	1704
Benceno	693	694	696	-	698
n-Butanol	715	719	725	724	728
2-Pentanona	680	682	686	685	690
1-Nitropropano	782	784	791	790	793
Piridina	800	808	807	812	811
2-Metil-2-pentanol	747	749	753	751	755
1-Iodobutano	843	843	845	845	848
2-Octino	857	858	859	859	860
1,4-Dioxano	727	729	731	733	735
cis-Hidrindano	1012	1012	1013	1013	1014

TABLA VII.6

Columna: C

Indices de retención de los solutos de McReynolds (120°C)

Solutos	Tiempo de envejecimiento (horas)				
	0	336	936	1368	1728
Benceno	663	664	667	668	671
n-Butanol	630	634	644	650	657
2-Pentanona	651	653	660	663	668
1-Nitropropano	688	692	701	-	713
Piridina	734	738	746	752	760
2-Metil-2-pentanol	719	722	729	733	738
1-Iodobutano	829	830	-	835	839
2-Octino	850	850	852	853	855
1,4-Dioxano	679	681	688	691	699
cis-Hidrindano	1008	1008	1009	1010	1011

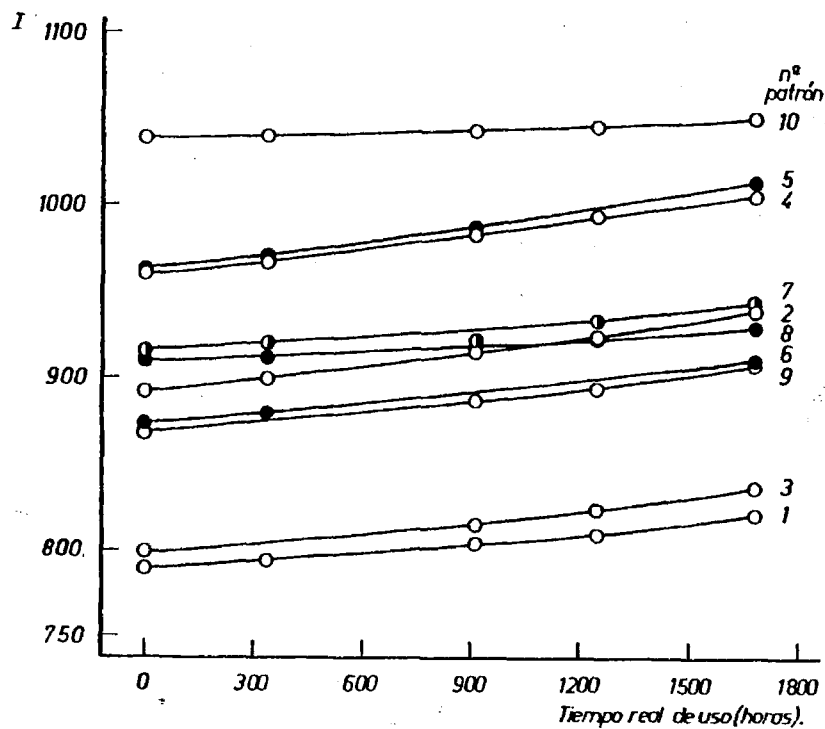


Figura 7.1

Columna: A Temperatura: 120 °C

Variación de los índices de retención de los patrones de McReynolds en función del tiempo real de utilización de la columna.

Nº patrón: el asignado a cada patrón en la tabla V.1.

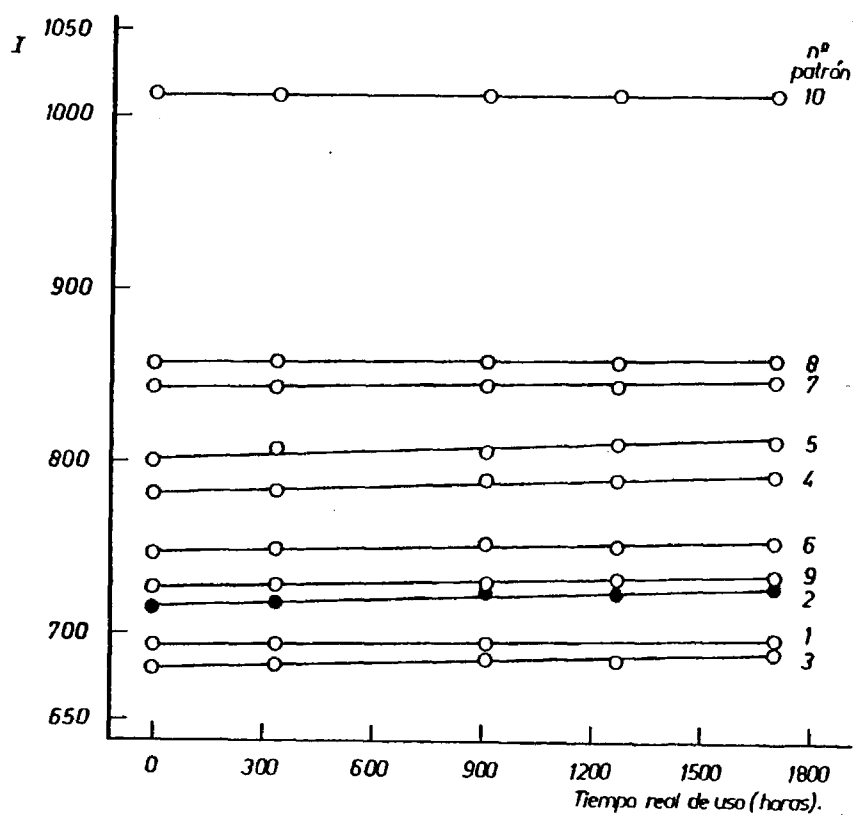


Figura 7.2

Columna: B Temperatura: 120 °C

Variación de los índices de retención de los patrones de McReynolds en función del tiempo real de utilización de la columna.

Nº patrón: el asignado a cada patrón en la tabla V.1.

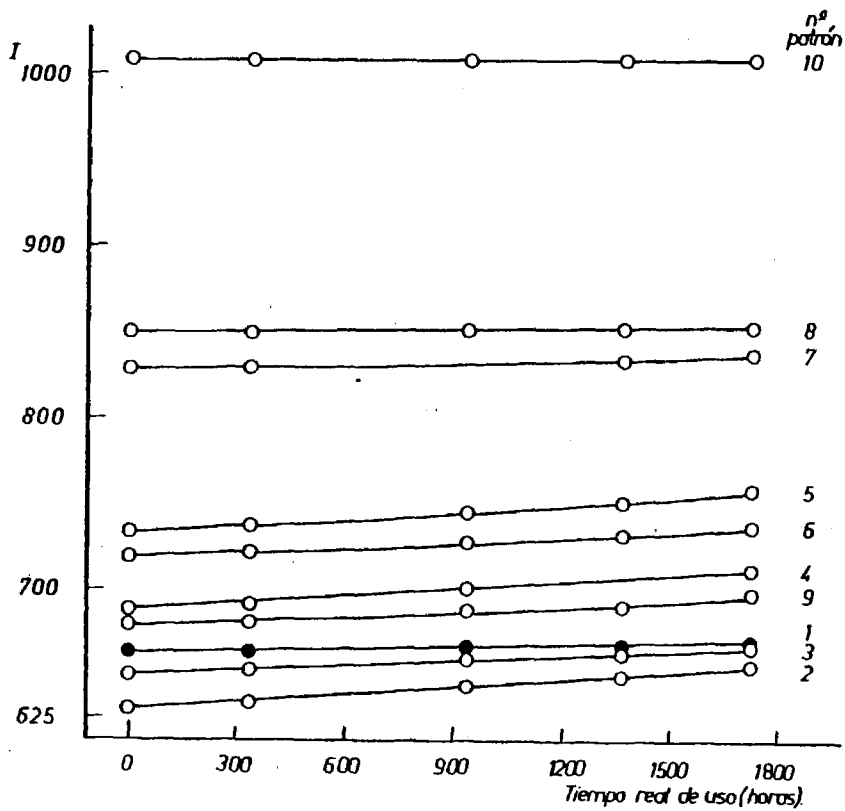


Figura 7.3

Columna:C Temperatura:120 °C

Variación de los índices de retención de los patrones de McReynolds en función del tiempo real de utilización de la columna.

Nº patrón: el asignado a cada patrón en la tabla V.1.

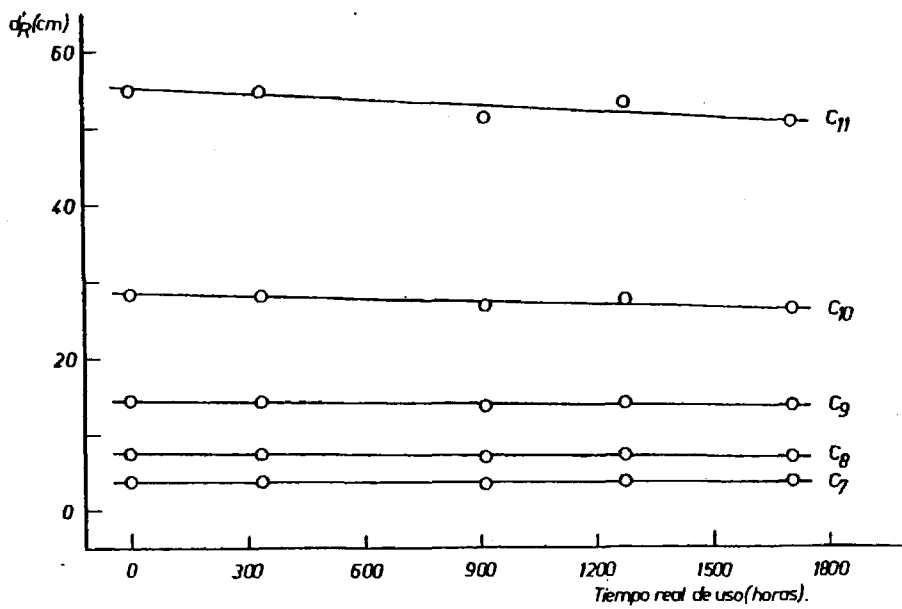


Figura 7.4

Columna:A Temperatura:120 °C

Variación de las distancias de retención ajustadas de las parafinas normales utilizadas en función del tiempo real de utilización de la columna.

C_i: parafina normal de i átomos de carbono.

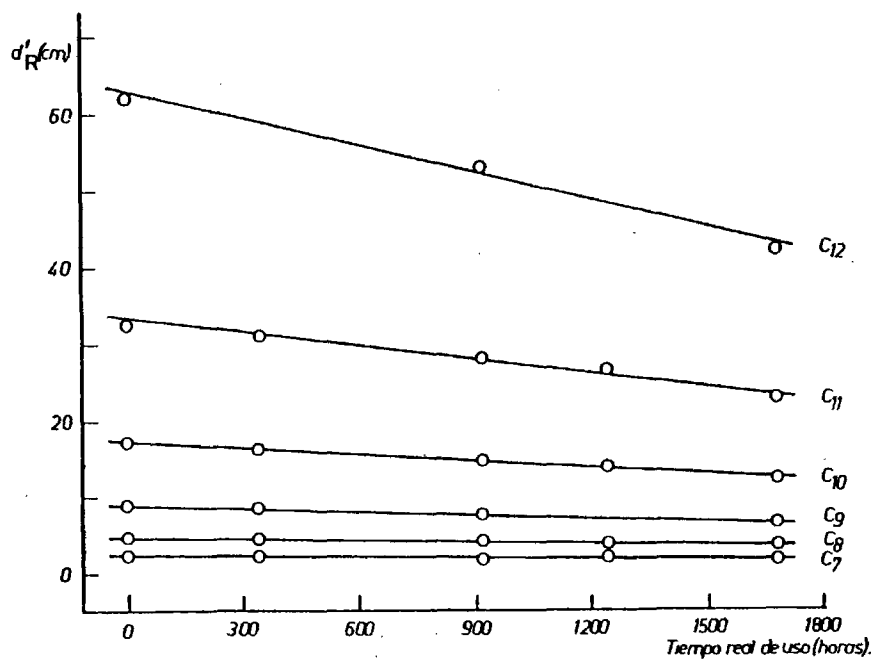


Figura 7.5

Columna:B Temperatura:120 °C

Variación de las distancias de retención ajustadas de las parafinas normales utilizadas en función del tiempo real de utilización de la columna.

C_i : parafina normal de i átomos de carbono.

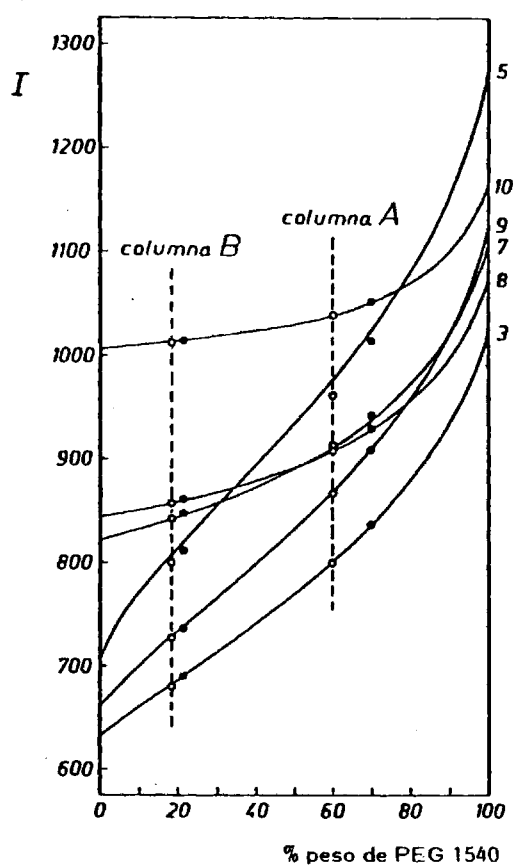


Figura 7.6

Variación de los índices de retención de los patrones de McReynolds frente a la composición de fases estacionarias mixtas binarias de PEG 1540 y escualano a 120 °C. Líneas continuas: valores teóricos calculados. Círculos claros: valores experimentales al principio del tratamiento de envejecimiento a esta temperatura. Círculos negros: valores experimentales al final del tratamiento. Números en margen derecho: identificación de los patrones según la tabla V.1.

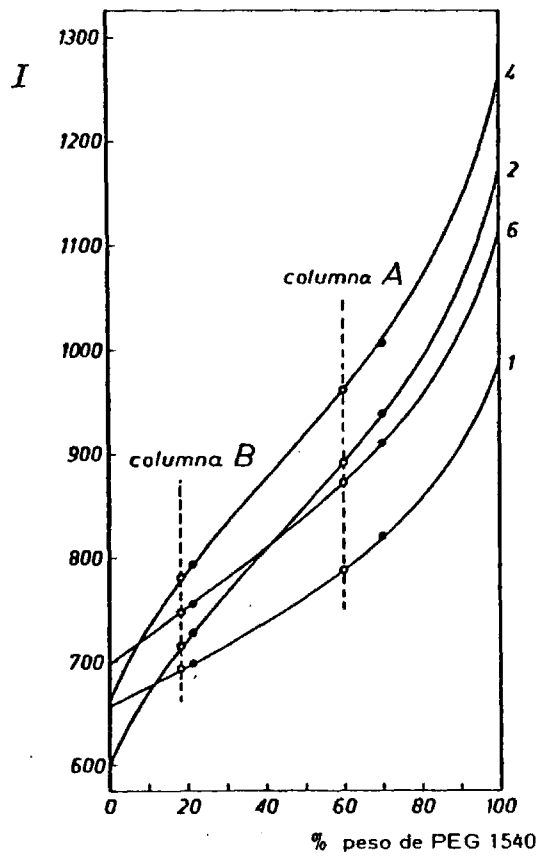


Figura 7.7

Variación de los índices de retención de los patrones de McReynolds frente a la composición de fases estacionarias mixtas binarias de PEG 1540 y escualano a 120 °C. Líneas continuas: valores teóricos calculados. Círculos claros: valores experimentales al principio del tratamiento de envejecimiento a esta temperatura. Círculos negros: valores experimentales al final del tratamiento. Números en margen derecho: identificación de los patrones según la tabla V.1.

ellas, no puede excluirse la posibilidad de una oxidación parcial de la fase menos polar, escualano, ya que los efectos que se observarían por este motivo serían similares. De hecho se encuentran en la literatura algunas referencias relativas a la oxidación de fases estacionarias apolares (108, 223).

7.3.3. Variación de los índices de retención con la composición de la fase estacionaria mixta

Como ha sido ya indicado (apartado 6.2.2.1), el índice de retención de una sustancia en una columna de fase estacionaria mixta, puede obtenerse numericamente a partir de las magnitudes de retención ajustadas de dicha sustancia y de las n-parafinas precisas, en las correspondientes columnas de fase estacionaria simple. Para ello deberán determinarse primeramente las magnitudes de retención ajustadas de las sustancias necesarias en la columna de fase mixta, que se calcularán mediante la expresión [6.1] o una equivalente, y a partir de ellas, aplicando directamente la fórmula de Kováts (ecuación [3.1]) o haciendo uso de la recta de la representación logarítmica (ecuación [3.2]), se calculan los índices de retención en la columna de fase estacionaria mixta.

Se han determinado numericamente los índices de retención de los 10 patrones considerados en columnas teóricas de fase estacionaria mixta binaria de escualano y PEG 1540 de la forma que se ha indicado, representando a continuación las curvas que muestran la variación de estos índices en función de la composición de estas fases para 100 y 120 °C. Los datos de partida de las columnas de fase simple fueron obtenidos experimentalmente de cromatogramas efectuados en las columnas D y E. Los valores de los índices de retención de los patrones para las distintas composiciones se calcularon mediante un programa escrito en BASIC para un microordenador HP-9830 A.

Las figuras 7.6 y 7.7 muestran las curvas continuas que representan la variación de los índices de estos diez patrones, frente a la composición de las fases mixtas para el caso de 120 °C.

7.3.4. Efecto global de los procesos de envejecimiento

Las variaciones observadas en los índices de retención de los diez patrones considerados tras los procesos de envejecimiento a 100 y 120 °C, pueden ser asociadas a una pérdida aparente selectiva de la fase escualano, como puede deducirse de las curvas de las figuras 7.6 y 7.7 para 120 °C y como se vería de una representación similar correspondiente a 100 °C.

Los círculos claros en estas figuras representan los valores experimentales de los índices de retención de los correspondientes patrones obtenidos en las columnas A y B al principio del tratamiento a 120 °C. Los círculos oscuros corresponden a los valores experimentales de los índices de estos patrones, obtenidos también en las columnas A y B, pero al final del tratamiento a 120 °C. Las variaciones de índices observadas al final de ambos tratamientos se traducen, para cualquiera de las dos columnas, en una pérdida selectiva de la fase escualano, cuya magnitud se ofrece en la tabla VII.7.

TABLA VII.7

Variación aparente en la composición, expresada en %, observada tras los procesos de envejecimiento.

Columna	Pérdida aparente de escualano (%)	
A	1.0	10.4
B	0.3	3.0
Temperatura (°C)	100	120

Cabe señalar sin embargo, que aunque el único efecto del proceso de envejecimiento fuese una pérdida selectiva de la fase estacionaria menos volátil de la mezcla, no puede deducirse esta conclusión como inequívoca hasta que se disponga de más información que la confirme.

Experimentos independientes realizados han puesto de manifiesto que muestras de PEG 1540 depositadas en el fondo de un frasco de vidrio destapado, colocado en el interior de un horno de un cromatógrafo y mantenido durante varias horas a 120°C , pierden peso; aunque evidentemente las condiciones no son iguales que en la columna cromatográfica, ya que en el frasco la muestra está en contacto directo con aire caliente. Por otra parte, una oxidación del escualano por las trazas de oxígeno proveniente del gas portador produciría el doble efecto de una disminución de la capacidad de retención sobre los compuestos apolares, como son las parafinas, y un aumento del valor de los índices de retención para las sustancias polares. Sin embargo, en el último caso los valores experimentales de los índices de retención no seguirían probablemente tan de cerca las curvas teóricas representadas en las figuras 7.6 y 7.7. Por consiguiente, para las columnas A y B, es posible que el efecto del proceso de envejecimiento sea debido principalmente a una pérdida selectiva de la fase volátil escualano, produciéndose así cambios de composición de la fase estacionaria mixta que se ponen más claramente de manifiesto cuando la proporción inicial del componente más volátil es más pequeña.

La columna C muestra un comportamiento menos definido. Los cambios observados en los valores de los índices de retención, sugieren que la pequeña cantidad presente de PEG 1540 no es suficiente para "proteger" al escualano de una posible pequeña descomposición catalítica inducida probablemente por los centros activos presentes en el soporte sólido, y posiblemente favorecida por las trazas de oxígeno del gas portador. La pérdida de fase estacionaria

por arrastre también debe tener lugar, y en conjunto, el envejecimiento de esta columna parece mal definido si se compara con el observado en las columnas de fase estacionaria mixta homogénea de escualano y PEG 1540.

La oxidación del escualano ha sido considerada como un fenómeno normal por varios autores (108, 223). Sin embargo, los efectos de tal oxidación no parecen seguir una tendencia concreta. Esto posiblemente se deba a que los primeros productos de la oxidación cubran los centros activos del soporte sólido. La oxidación posterior tenderá a incrementar los valores de los índices de retención de las sustancias polares. No obstante, las variaciones de índices de retención observadas para la columna C son más pequeñas que las publicadas por Haken y Ho (80) a 120 °C, o por Evans y Smith (108) después de la oxidación con oxígeno gaseoso a 100 °C. Los cambios son también menores que los señalados por Guardino y colaboradores (61) para benceno en Apiezon. L a 120 °C, a pesar de la elevada temperatura máxima de utilización permitida para esta fase líquida. El envejecimiento en columna de fase estacionaria de DEGS en Teflon a 180 °C tras 180 horas de tratamiento (224) también produjo efectos mayores que los observados en este trabajo para la columna C.

7.4. CONSIDERACIONES FINALES

El empleo continuado de columnas cromatográficas de fase estacionaria mixta homogénea preparadas mezclando escualano y PEG 1540 es completamente seguro a temperaturas inferiores a 100 °C. Las variaciones observadas en estas columnas tras someterlas a un proceso de envejecimiento, son menores que las encontradas en la literatura para columnas de fase simple escualano o para otras columnas de fase estacionaria simple. A temperaturas superiores, el efecto del uso continuado en estas columnas se traduce a una pérdida selectiva aparente del componente más volátil, produciéndose cambios aparentes en la composición que pueden ser fácilmente determinados haciendo uso de la variación de los índices de retención con la composición de la fase estacionaria mixta.

VIII. MÉTODOS Y PROGRAMAS DE CÁLCULO

VIII. METODOS Y PROGRAMAS DE CALCULO

8.1. INTRODUCCION

En este capítulo se presenta la descripción y modo de empleo de los distintos programas que han sido utilizados para la obtención de los resultados ofrecidos a lo largo de esta memoria.

Los programas se presentan asociados a los temas que se abordan en los diferentes capítulos.

Para cada uno de los programas se describen, en este orden, los siguientes aspectos: lenguaje, objeto, descripción general y estructura, listado, datos de entrada y resultados.

Cuando para un programa se ha escrito más de una versión, se ofrece también la descripción de las diferencias globales que presentan entre ellas.

En el capítulo III se ha hecho empleo del programa denominado TM6FA que se describe en el apartado 8.2. En el capítulo IV se hizo uso del programa % MUFLA que se describe en el apartado 8.3. En el capítulo V se utilizó el programa CLASF cuyas dos versiones básicas se describen en el apartado 8.4. En el capítulo VI se han utilizado los programas:MEFAS en dos versiones, VGI, ESTAD, MBINAR e INPOL, todos ellos incluidos en el apartado 8.5. Por último, en el capítulo VII se ha hecho uso de los programas TM6FA y MBINAR, que se describen respectivamente en los apartados 8.2 y 8.5.

8.2. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPITULO III

8.2.1. Programa TM6FA

— Lenguaje: BASIC

Puesta a punto y procesado en un microordenador HP-9830A

— Objeto del programa:

Determinación del tiempo muerto matemático y magnitudes de retención ajustadas correctas de las sustancias eluidas en un cromatograma, mediante la aplicación del "método exacto del calculador" propuesto en esta memoria (apartado 3.3.1), así como el cálculo correcto de los índices de retención de estas sustancias.

— Descripción general y estructura:

Partiendo de los datos de retención de las sustancias eluidas en un mismo cromatograma, que deberán comprender varios miembros de una serie homóloga, normalmente las n-parafinas, realiza la ordenación de estos miembros según su longitud de cadena equivalente creciente. A continuación selecciona los términos que intervendrán en la determinación de la recta de la representación logarítmica, y mediante una serie de correcciones y ajustes iterativos por mínimos cuadrados obtiene los parámetros correctos de esta recta. A partir de ella calcula el tiempo muerto matemático, y con éste las distancias de retención ajustadas correctas de todos los solutos eluidos en el cromatograma.

Para los miembros de la serie homóloga utilizada, calcula el índice de retención a partir de la mencionada recta, y para el resto de sustancias, el índice de retención obtenido por aplicación directa de la fórmula de Kováts y el deducido a partir de la recta de la representación logarítmica.

El programa se ha estructurado en forma de un programa principal y

dos subrutinas que son llamadas desde éste.

a) Programa principal.

El diagrama de flujo se ofrece en la figura 8.1.a.

En una primera etapa calcula, a medida que se le van introduciendo los datos, las magnitudes de retención ajustadas de las n-parafinas y demás sustancias. A continuación realiza la ordenación de las n-parafinas, para lo cual efectúa la llamada a la subrutina de ordenamiento, y una vez introducido el compuesto de corrección selecciona entre éstas las que intervendrán en los ajustes posteriores.

Realizado un primer ajuste por mínimos cuadrados, para el que se efectúa la llamada a la subrutina correspondiente, se ejecuta el algoritmo de corrección propiamente dicho. En éste se calcula la corrección a aplicar a las magnitudes de retención ajustadas de las n-parafinas que intervienen en el ajuste. Si el valor absoluto de la corrección es mayor que el límite de corrección establecido, actualiza esas magnitudes de retención, realiza una nueva determinación de la recta de la representación logarítmica, y a partir de ésta, un nuevo cálculo de las magnitudes de retención y de la corrección a aplicar, y se repite el ciclo.

Cuando el número de iteraciones es superior a cien, o se verifica que el valor absoluto de la corrección a aplicar es menor o igual al límite de corrección, calcula la retención asociada al tiempo muerto matemático, y a partir de éste, los parámetros de retención ajustados correctos de n-parafinas y resto de solutos. Para las primeras determina también su índice de retención, calculado a partir de la recta obtenida en el último ajuste. Para los solutos calcula los índices de retención, por aplicación de la fórmula de Kováts, ajustados al tiempo muerto experimental y al tiempo muerto matemático, y los obtenidos a partir

de la mencionada recta.

El programa imprime los resultados a medida que se generan.

b) Subrutina de ordenación.

Es llamada desde el programa principal.

Puesto que su estructura es análoga a la que se describe en el programa CLASF(apartado 8.4.1.) se omite aquí su descripción.

c) Subrutina de ajuste por mínimos cuadrados.

Es llamada desde el programa principal.

Esta subrutina realiza un ajuste por mínimos cuadrados y calcula la pendiente, ordenada en el origen y coeficiente de correlación de la recta de regresión de Y sobre X. Dado que su listado es suficientemente explicativo no se considera necesaria su descripción.

— Listado:

La figura 8.1.b muestra el listado del programa TM6FA.

— Datos de entrada:

Se introducen por consola.

Puesto que los textos que aparecen en pantalla son suficientemente claros no se describen aquí.

— Resultados finales:

La figura 8.1.c muestra la salida de resultados con textos suficientemente explicativos, correspondientes a un cromatograma que incluye n-parafinas y otros solutos.

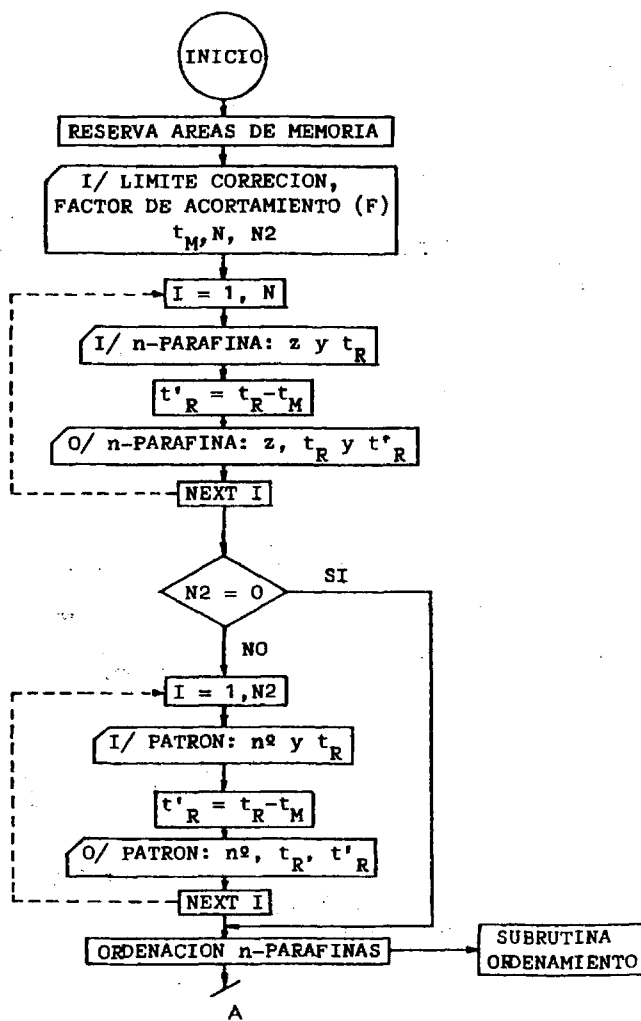


Figura 8.1.a

Programa TM6FA

Diagrama de flujo del programa principal.

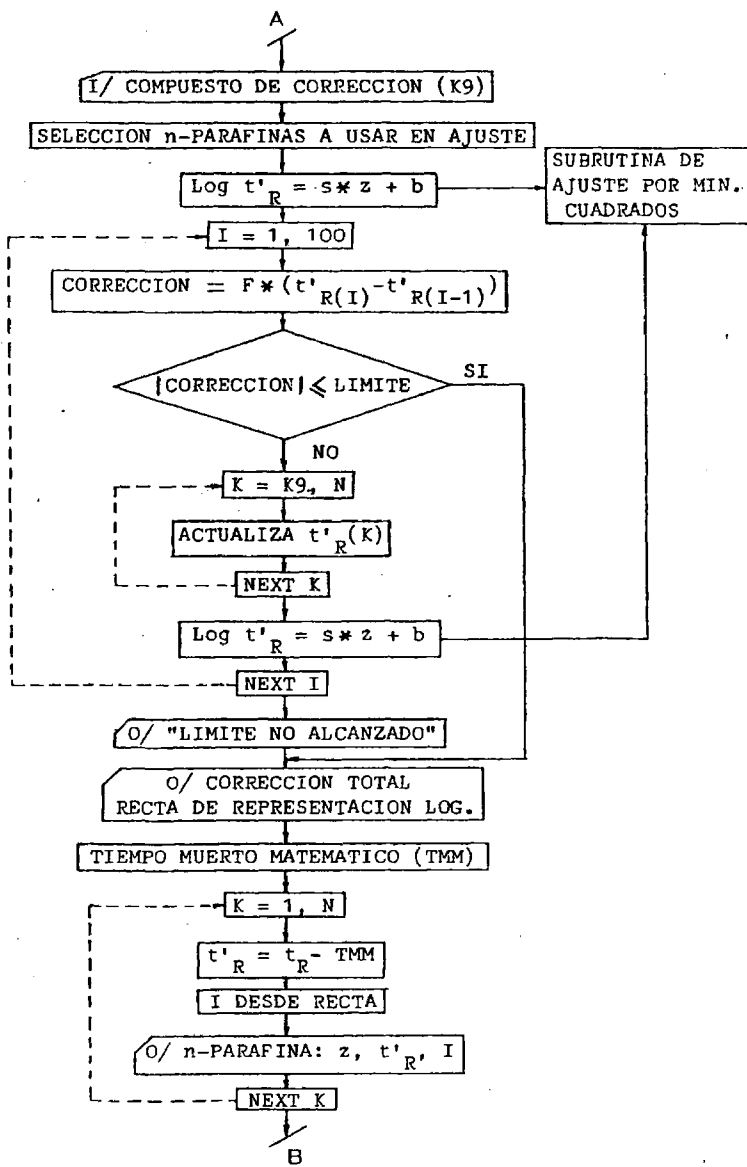


Figura 8.1.a (Continuación)

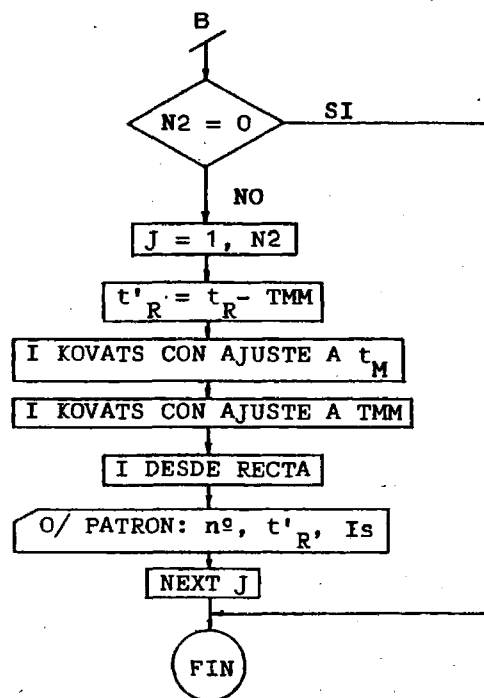


Figura 8.1.a (Continuación)

```
10 DISP "CORRECCION TIEMPO MUERTO, INDICES PET. ALCANOS, PATRONES", 6
20 PRINT LIN5
30 L5=10*(-5)
40 DISP "LIMITE CORRECCION, L5"
50 WAIT 2000
60 F9=0
70 DICA "FACTOR ACORTAMIENTO, F9"
80 WAIT 2000
90 PRINT TAB(0,"TR. 6 CORTO CRITERIO");L5:FACTOR ACORTAMIENTO "F9"
100 PRINT LIN2
110 DIM Z(15),V(15),M(15),X(15),Y(15),D(15),G(15),I(15)
120 DISP "REFERENCIA CROMAT., TEMP"
130 INPUT Y,T
140 DISP "FECHA, DIA, MES, YEAR"
150 INPUT F1,F2,F3
160 PRINT TAB(0,"REF. CROMATOG.",Y,TABS,"FECHA",F1:F2:F3,"TEMP",T)
170 PRINT
180 DISP "TIEMPO MUERTO INICIAL"
190 INPUT V0
200 PRINT TAB(0,"TIEMPO MUERTO INICIAL,(CH4)",V0)
210 PRINT
220 WRITE (15,1370)
230 DISP "NUMERO PARAFINAS"
240 INPUT N
250 FOR I=1 TO N
260 DISP "PARAFINA,"I":TIEMP. RETEN. EXPER.":I
270 INPUT Z(I),M(I)
280 V(I)=M(I)-V0
290 WRITE (15,1390)Z(I),M(I),V(I)
300 NEXT I
310 DISP "NUM. DE PATRONES"
320 INPUT N2
330 IF N2=0 THEN 420
340 PRINT
350 WRITE (15,1380)
360 FOR I=1 TO N2
370 DISP "PATRON,"I":TIEMPO RETENC. EXPERIMENTAL":I
380 INPUT C(I),R(I)
390 F(I)=R(I)-V0
400 WRITE (15,1450)C(I),R(I),F(I)
410 NEXT I
420 GOSUB 1500
430 DISP "PARAFINA CORRECCION"
440 INPUT K8
450 FOR I=1 TO N
460 IF Z(I)=K8 THEN 480
470 NEXT I
480 K9=I
490 PRINT
500 PRINT TAB(0,"PARAFINA CORRECCION",K8)
```

Figura 8.1.b

Programa TM6FA

Listado

```
510 PRINT
520 N1=N-K9-1
530 J=1
540 XI(J)=Z(I)
550 X(J)=LGTV(I)
560 Y(J)=D(I)
570 J=J+1
580 I=I+1
590 IF I <= N THEN 540
600 WRITE (15,1420)
610 GOSUB 970
620 T2=V(K9)
630 T3=0
640 FOR J=1 TO 100
650 T1=10*(E+Z(K9)+F)
660 T5=F9*(T1-T2)
670 IF ABS(T5) <= L5 THEN 790
680 T3=T3+T5
690 T2=T2+V(K9)
700 J=1
710 FOR K=K9 TO N
720 DK(K)=LGT(V(K)+T3)
730 Y(J)=DK(K)
740 J=J+1
750 NEXT K
760 GOSUB 970
770 DISP T2,J
780 NEXT I
790 WRITE (15,1430)T2,F,E,R
800 PRINT
810 T9=MK(K9)-T2
820 FIXED 4
830 PRINT TAB10"TIEMPO MUERTO CALCULADO":T9
840 FIXED 9
850 PRINT LIN2
860 WRITE (15,1440)
870 FOR K=1 TO N
880 IK(K)=MK(K)-T9
890 DK(K)=LGT(IK(K))
900 GK(K)=(DK(K)-E)/F*100
910 WRITE (15,1460)Z(K),IK(K),GK(K)
920 NEXT K
930 PRINT
940 IF N2=0 THEN 1760
950 GOTO 1160
960 STOP
970 DISP "Y=E+F*X"
980 X1=X2=Y1=Y2=Y3=0
990 FOR A=1 TO N1
1000 X1=X1+X(A)
1010 X2=X2+X(A)*X(A)
1020 Y1=Y1+Y(A)
1030 Y2=Y2+X(A)*Y(A)
1040 Y3=Y3+Y(A)*Y(A)
1050 NEXT A
1060 F=(N1*Y2-X1*Y1)/(N1*X2-X1*X1)
1070 E=(Y1-F*X1)/N1
1080 D1=(N1*Y3-Y1*Y1)/(N1*(N1-1))
1090 D2=(N1*X2-X1*X1)/(N1*(N1-1))
1100 D=SQRABS((N1-1)*(D1-F*D2))/(N1-2)
1110 S1=D*SQRABS(D2*(N1-1))
1120 M2=(X1/N1)*(X1-N1)
1130 S3=D*SQR((1/N1)*(M2/((N1-1)*D2)))
1140 R=ABS(F*SQR(D2/D1))
1150 RETURN
1160 WRITE (15,1480)
1170 WRITE (15,1490)
1180 WRITE (15,1500)
1190 FOR J=1 TO N2
1200 FOR I=1 TO N-1
```

Figura 8.1.b (Continuación)

```
1210 IF UC(J) <= AC(J) AND UC(I+1) >= AC(J) THEN 1260
1220 NEXT I
1230 UC(J)=0
1240 CC(J)=0
1250 GO TO 1300
1260 I=1
1270 H3=100-Z(I)
1280 UC(J)=H3+100*(Z(I+1)-Z(I))*((LG((AC(J)-0)/(V(I)))//LG(V(I)+1)/(V(I))))
1290 D0=((LG((AC(J)-T9)/(UC(I)-T9)))
1300 D1=LG((UC(I+1)-T9)/(UC(I)-T9))
1310 CC(J)=((D0/D1)*(Z(I+1)-Z(I))+Z(I))*100
1320 L1=LG(AC(J)-T9)
1330 SC(J)=100*(L1-E)/F
1340 SC(J)=AL(J)-T9
1350 WRITE (15,1520)CC(J),SC(J),UC(J),CC(J),SC(J)
1360 NEXT J
1370 FORMAT (/,10X,"PAREFINA ",10X,"TIEMPO RETENCION",10X,"TIEMPO RET.AJUST.",/
1380 FORMAT (10X,"PATRON",10X,"TIEMPO DE RETENCION",10X,"TIEMPO RET.AJUST.",/
1390 FORMAT (10X,F6.0,10X,F12.3,14X,F12.3)
1400 FORMAT (20X,"CORRECCION TIEMPO MUERTO"
1410 FORMAT (10X,F12.6,3X,F12.6,3X,F12.6,3X,F12.7)
1420 FORMAT (5X,"CORRECCION",10X,"PENDIENTE",10X,"ORDENADA",10X,"COEF. CORR.",/
1430 FORMAT (4X,F10.7,3X,F10.7,3X,F10.7,3X,F12.6)
1440 FORMAT (10X,"PAREFINA ",10X,"TIME AJUST.CALC.",10X,"INDICE RECTA",/
1450 FORMAT (10X,F6.0,10X,F12.3,14X,F12.3)
1460 FORMAT (10X,F6.0,10X,F10.4,15X,F6.2)
1470 FORMAT (10X,F12.2)
1480 FORMAT (/,25X,"INDICES RETENCION PATRONES",/
1490 FORMAT (/,40X,"INDICES CON ALCANCE",8X,"INDICES",/
1500 FORMAT (8X,"PATRON",5X,"TIME AJ.CALC.",8X,"SIN CORR.",8X,"CORR.",6X,"PECTA",/
1510 FORMAT (10X,F12.2)
1520 FORMAT (6X,F4.0,8X,F10.4,10X,F8.0,6X,F8.2,6X,F6.2)
1530 FORMAT (10X,F12.2)
1540 FORMAT (20X,F5.0,15X,F12.3)
1550 PRINT LIN2
1560 GO TO 1760
1570 STOP
1580 FOR I=1 TO N
1590 P=Z(I)
1600 FOR J=K TO N
1610 IF Z(I) > P THEN 1640
1620 P=Z(I)
1630 H=I
1640 NEXT J
1650 Z=Z(I)
1660 Z(I)=Z(H)
1670 Z(H)=P
1680 P=H(I)
1690 H(I)=H(H)
1700 H(H)=P
1710 P=V(I)
1720 V(I)=V(H)
1730 V(H)=Z
1740 NEXT K
1750 P=US
1760 PRINT LIN5
1770 END
```

Figura 8.1.b (Continuación)

TM: 6 CORTO CRITERIO 1.00000E-05 FACTOR ACORTAMIENTO 3

REF. CROMATOG. 22.011 FECHA: 10 10 1978 TEMP 120

TIEMPO MUERTO INICIAL (CH4) 44

PARAFINA	TIEMPO RETENCION	TIEMPO RET.AJUST.
5	54.000	10.000
6	62.000	18.000
7	78.000	34.000
8	105.000	62.000
9	155.000	112.000
10	244.000	200.000
11	399.000	355.000
12	673.000	629.000

PATRON	TIEMPO DE RETENCION	TIEMPO RET.AJUST.
6	114.000	70.000
5	201.000	157.000

PARAFINA CORRECCION 6

CORRECCION	PENDIENTE	ORDENADA	COEF. CORR.
20.8381225	0.2469764	-0.1629998	0.99999958

TIEMPO MUERTO CALCULADO 41.1619

PARAFINA	TIME AJUST.CALC.	INDICE RECTA
5	12.8381	514.83
6	20.8381	600.00
7	36.8381	700.19
8	64.8381	799.60
9	114.8381	900.12
10	202.8381	1000.16
11	357.8381	1099.98
12	631.8381	1199.95

INDICES RETENCION PATRONES

PATRON	TIME AJ.CALC	INDICES CON ALCANOS		INDICES RECTA
		SIN CORR.	CORR.	
6	72.8381	820.52	820.35	820.06
5	159.8381	958.25	958.12	958.26

Figura 8.1.c

Programa TM6FA

Salida de resultados

8.3. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPITULO IV

8.3.1. Programa % MUFLA

— Lenguaje: BASIC

Puesta a punto y procesado en un microordenador HP-9830A

— Objeto del programa:

Cálculo del porcentaje de fase estacionaria en un relleno problema determinado por el método de la mufía, utilizando muestra testigo.

— Descripción general y estructura:

Partiendo de los datos precisos de la muestra "in situ" y la muestra problema, antes y después de ser sometidas conjuntamente a tratamiento en la mufía, determina la pérdida de peso que sufren ambas, y a partir del resultado obtenido para la muestra de referencia, calcula la eficacia de evaporación y el porcentaje inicial de fase en el relleno problema. Esta determinación se efectúa tantas veces como tratamientos sufre la pareja de muestras.

La figura 8.2.a presenta el diagrama de flujo de este programa.

En una primera etapa, se efectúa la entrada de los datos relativos a la preparación de una muestra de referencia y una muestra problema que serán tratadas conjuntamente, y calcula el porcentaje de fase en la primera. A continuación y para cada tratamiento térmico a que se someten ambas muestras, se introducen los valores de las pesadas tras el mismo, y calcula las pérdidas de peso y fase de ambos rellenos. A partir de los resultados obtenidos para la muestra de referencia, determina la eficacia de evaporación y el porcentaje inicial de fase en el relleno problema.

Terminados los cálculos correspondientes a todos los tratamientos térmicos a que se someten ambas muestras finaliza la ejecución del programa.

El programa imprime los resultados intermedios que tienen alguna significación.

— Listado:

La figura 8.2.b ofrece el listado completo del presente programa.

— Datos de entrada:

Se introducen por consola.

Las llamadas que aparecen en pantalla, y que se presentan en el listado, son suficientemente explicativas de ahí que se considere reiterativo presentarlas aquí.

— Resultados finales:

La figura 8.2.c presenta una salida típica de resultados para una pareja de muestras sometidas a un tratamiento térmico. Los textos que aparecen en el mismo son suficientemente explicativos, de ahí que se omita su descripción.

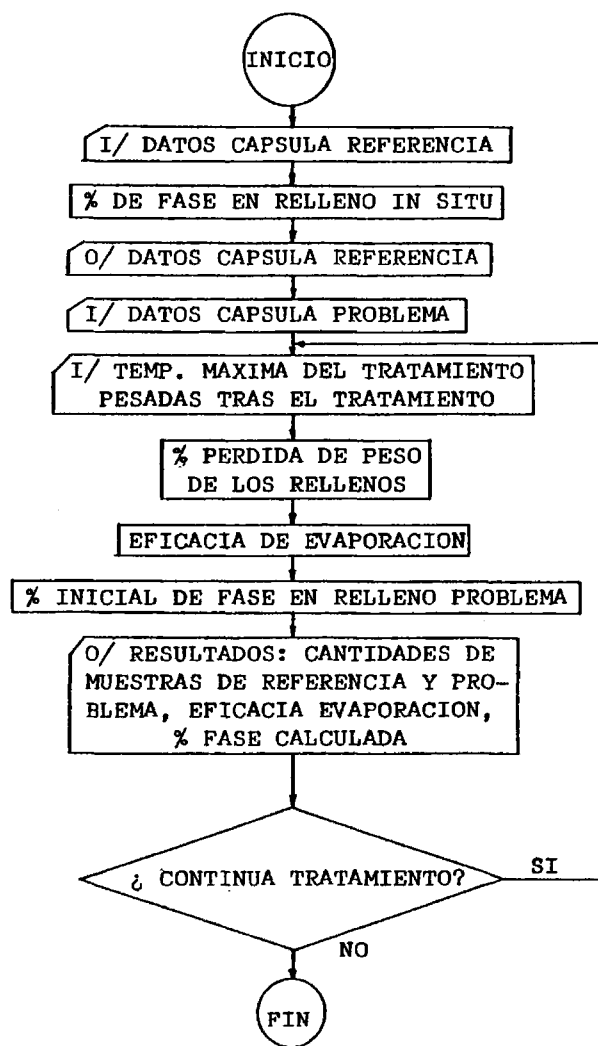


Figura 8.2.a

Programa % MUFLA

Diagrama de flujo

```
10 DISP "CALCULO % FASE, MUFLA"
20 WAIT 2000
30 DISP "FECHA: DIA. MES. YEAR"
40 INPUT A,B,C1
50 DISP "NUMERO DE FASE SILICONA:"
60 INPUT S2
70 PRINT LINE
80 J=0
90 WRITE (15,990)
100 IF S2<500 THEN 130
110 WRITE (15,990)A,B,C1,S2
120 GOTO 140
130 WRITE (15,1000)A,B,C1,S2
140 IF J=0 THEN 600
150 DISP "CAPSULA IN SITU: NUMERO:"
160 INPUT N1
170 WRITE (15,1010)N1
180 DISP "PESO ACTUAL DE LA CAPSULA*(N1)" (IN SITU):"
190 INPUT P0
200 WRITE (15,1020)P0
210 DISP "CAPSULA + SOPORTE:"
220 INPUT P1
230 WRITE (15,1030)P1
240 S1=P1-P0
250 DISP "CAPSULA + SOPORTE + FASE:"
260 INPUT P2
270 WRITE (15,1040)P2
280 F1=P2-P1
290 DISP "HAY MAS SOPORTE? (SI=1, NO=0):"
300 INPUT H
310 S2=0
320 IF H=0 THEN 370
330 DISP "PESO ANTERIOR + SOPORTE ADICIONAL:"
340 INPUT P3
350 WRITE (15,1050)P3
360 S2=S2+P3
370 S0=S1+S2
380 F1=F1+S0
390 T1=100*(F1/R1)
400 DISP "TARA DE LA CAPSULA IN SITU*(N1)"
410 INPUT P4
420 WRITE (15,1120)P4
430 PRINT
440 WRITE (15,1060)S0,F1,R1,T1
450 PRINT LINE
460 DISP "CAPSULA RELLENO PROBLEMA: NUMERO:"
470 INPUT N2
480 WRITE (15,1070)N2
490 DISP "PESO ACTUAL CAPSULA*(N2)*(PROBLEMA):"
500 INPUT P5
510 WRITE (15,1020)P5
520 DISP "CAPSULA + RELLENO:"
```

Figura 8.2.b

Programa % MUFLA
Listado

```
530 INPUT P7
540 R2=P7-P6
550 WRITE (15,1080)P7
560 DISP "TARA DE LA CAPSULA PROBLEMA"IN21
570 INPUT P8
580 WRITE (15,1150)P8
590 WRITE (15,1090)R2
600 J=J+1
610 DISP "TRA. MAXIMA DEL TRATAMIENTO"J1
620 INPUT C
630 WRITE (15,1100)J,C
640 DISP "PESO FINAL CAPSULA IN SITU"IN1
650 INPUT P5
660 WRITE (15,1110)P5
670 WRITE (15,1120)P4
680 W1=P5-P4
690 WRITE (15,1130)W1
700 DISP "PESO FINAL CAPSULA PROBLEMA"IN21
710 INPUT P9
720 WRITE (15,1140)P9
730 WRITE (15,1150)P8
740 W5=P9-P8
750 WRITE (15,1130)W5
760 W2=100*(W1/P1)
770 W3=100-W2
780 W4=100*(W3/T1)
790 W6=100*(W5/R2)
800 W7=100-W6
810 W9=100*(W7/W4)
820 PRINT
830 WRITE (15,1160)
840 WRITE (15,1170)
850 WRITE (15,1180)S8
860 WRITE (15,1190)F1
870 WRITE (15,1200)R1,P2
880 WRITE (15,1210)T1
890 WRITE (15,1220)W3,W7
900 WRITE (15,1230)W4
910 WRITE (15,1240)W9
920 DISP "CONTINUA TRATAMIENTO? (S1=1,NO=0)":
930 INPUT I
940 IF I=0 THEN 970
950 PRINT LINS
960 GOTO 90
970 PRINT LINS
980 FORMAT 5X,"CALCULO DE % DE FASE EN RELLENO, METODO DE LA NUFLA",
990 FORMAT 5X,"FECHA PRIMER TRATAMIENTO:",3F6.0,10X,"FASE",2X,"SP",F5.0,/,
1000 FORMAT 5X,"FECHA PRIMER TRATAMIENTO:",3F6.0,10X,"FASE",2X,"OV",F4.0,/,
1010 FORMAT 5X,"DATOS DE LA CAPSULA DE REFERENCIA (IN SITU), NUMERO:",F5.0,/,
1020 FORMAT 10X,"PESO ACTUAL DE LA CAPSULA",12X,F12.5
1030 FORMAT 10X,"CAPSULA + SOPORTE",21X,F12.5
1040 FORMAT 10X,"CAPSULA + SOPORTE + FASE",14X,F12.5
1050 FORMAT 10X,"PESO ANTERIOR + SOPORTE ADICIONAL",5X,F12.5
1060 FORMAT 5X,"SOPORTE",F9.5,3X,"FASE",F9.5,3X,"TOTAL",F9.5,3X,"% FASE",F10.5
1070 FORMAT 5X,"DATOS DE LA CAPSULA DEL RELLENO PROBLEMA, NUMERO:",F5.0,/,
1080 FORMAT 10X,"PESO CAPSULA + RELLENO",16X,F12.5
1090 FORMAT 10X,"RELLENO PROBLEMA",21X,F12.5,/,
1100 FORMAT 5X,"TRATAMIENTO",F2.0,21X,"TEMPERATURA MAXIMA, (C.)",F8.0,/,
1110 FORMAT 10X,"PESO FINAL DE CAPSULA IN SITU",9X,F12.5
1120 FORMAT 10X,"TARA DE LA CAPSULA IN SITU",12X,F12.5
1130 FORMAT 10X,"RESIDUO TRAS TRATAMIENTO",14X,F12.5,/,
1140 FORMAT 10X,"PESO FINAL DE CAPSULA PROBLEMA",8X,F12.5
1150 FORMAT 10X,"TARA DE LA CAPSULA PROBLEMA",11X,F12.5
1160 FORMAT 5X,"RESULTADOS",30X,"REFERENCIA",9X,"MUESTRA"
1170 FORMAT 45X,"-----",7X,/,
1180 FORMAT 10X,"PESO DE SOPORTE",17X,F12.5,10X,"-----"
1190 FORMAT 10X,"PESO DE FASE",20X,F12.5,10X,"-----"
1200 FORMAT 10X,"PESO DE RELLENO",17X,F12.5,5X,F12.5
1210 FORMAT 10X,"FASE PESADA",19X,F12.5,10X,"-----"
1220 FORMAT 10X,"% PERDIDA DE PESO DEL RELLENO",30X,F12.5,5X,F12.5
1230 FORMAT 10X,"% EFICACIA EVAPORACION",10X,F12.5,10X,"-----"
1240 FORMAT 10X,"FASE CALCULADA",20X,"-----",5X,F12.5
1250 DISP "FIN DE RUN"
1260 END
```

Figura 8.2.b (Continuación)

CALCULO DE % DE FASE EN RELLENO. METODO DE LA MUFLA

FECHA PRIMER TRATAMIENTO: 16 11 78 FASE 0V- 22

DATOS DE LA CÁPSULA DE REFERENCIA (IN SITU). NUMERO: 24

PESO ACTUAL DE LA CÁPSULA	8.86465
CÁPSULA + SOPORTE	9.11675
CÁPSULA + SOPORTE + FASE	9.17390
PESO ANTERIOR + SOPORTE ADICIONAL	9.22095
TARA DE LA CÁPSULA IN SITU	8.86465

SOPORTE 0.29915 FASE 0.05715 TOTAL 0.35630 % FASE 16.03985

DATOS DE LA CÁPSULA DEL RELLENO PROBLEMA. NUMERO: 12

PESO ACTUAL DE LA CÁPSULA	9.27965
PESO CÁPSULA + RELLENO	9.63600
TARA DE LA CÁPSULA PROBLEMA	9.27885
RELLENO PROBLEMA:	0.35695

TRATAMIENTO 1 TEMPERATURA MAXIMA. (C.) 625

PESO FINAL DE CÁPSULA IN SITU	9.16726
TARA DE LA CÁPSULA IN SITU	8.86465
RESIDUO TRAS TRATAMIENTO	0.30261

PESO FINAL DE CÁPSULA PROBLEMA	9.58658
TARA DE LA CÁPSULA PROBLEMA	9.27885
RESIDUO TRAS TRATAMIENTO	0.30773

RESULTADOS	REFERENCIA	MUESTRA
PESO DE SOPORTE	0.29915	-----
PESO DE FASE	0.05715	-----
PESO DE RELLENO	0.35630	0.35695
% FASE PESADA	16.03985	-----
% PERDIDA DE PESO DEL RELLENO	15.06876	13.78905
% EFICACIA EVAPORACION	93.94576	-----
% FASE CALCULADA	-----	14.67767

Figura 8.2.c

Programa % MUFLA

Salida de resultados

8.4. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPITULO V

8.4.1. Programa CLASF

— Lenguaje: FORTRAN IV.

Puesta a punto y procesado en un ordenador IBM 360/44.

— Objeto del programa:

La caracterización de fases estacionarias por medio de los porcentajes de índice de los patrones, y la clasificación y agrupamiento de las mismas en función del grado de semejanza cromatográfica.

— Descripción general y estructura:

Partiendo de las constantes de McReynolds de las fases objeto de estudio y de los índices de retención de los patrones que se consideran, determinados en escualano, el programa efectúa en una primera etapa la caracterización de las fases por medio de los porcentajes de índice.

A continuación y para cada margen de tolerancia considerado, efectúa por el orden en que se mencionan los pasos que se citan. Fijada una fase, determina los límites permitidos entre los que se establece la equivalencia de comportamiento cromatográfico; a continuación comprueba que fases del total son semejantes a ella, y finalmente y de una forma optativa, puede realizar una representación gráfica de los resultados de agrupamientos por semejanza cromatográfica, pasando a repetir las mismas operaciones para el margen de tolerancia siguiente.

El programa se ha estructurado en forma de un programa principal y dos subrutinas a las que se accede de forma optativa.

Como consecuencia de las limitaciones de memoria que aparecen al tratar simultaneamente un número elevado de fases, ha sido preciso escribir dos versiones del programa que difieren basicamente en el dimensionado y el tipo de subrutina de representación gráfica que utilizan, ya que una versión que representa una matriz de caracteres gráficos cuadrada, y la otra una matriz lineal. Se describe la primera versión por considerarse más completa.

a) Programa principal (MAIN)

El diagrama de flujo se ofrece en la figura 8.3.a.

El programa, en una primera etapa, suma las constantes de McReynolds de cada fase. Opcionalmente, por medio de la subrutina ORDENA, distribuye las fases de acuerdo con el orden creciente de las sumas de las constantes que se especificuen. Una vez ordenadas, calcula para cada fase los índices de los patrones, su suma y el porcentaje de índice de cada patrón.

En la siguiente etapa, que constituye el algoritmo de agrupamiento propiamente dicho, y para cada margen de tolerancia considerado, compara cada fase con todas las fases a clasificar al objeto de determinar las que son agrupables entre sí. Para ello, determina los índices superior e inferior de cada porcentaje de índice en la fase que se está tomando como referencia y verifica, patrón a patrón, si los porcentajes de índice de todas las fases tratadas caen dentro de los límites que establece la que se toma como referencia. Las fases cuyos porcentajes de índice están dentro de dichos límites quedan agrupadas entre sí.

Por último y de forma optativa, se realiza la llamada a la subrutina PLOT, tras lo cual se transmite el control de flujo a la subrutina de biblioteca EXIT y finaliza la ejecución del programa.

b) Subrutina ORDENA.

Es de ejecución optativa, siendo llamada desde el programa principal. El diagrama de flujo se ofrece en la figura 8.3.b.

Realiza la ordenación de las fases en función de la suma de sus constantes de McReynolds, y devuelve el control de flujo al programa principal.

c) Subrutina PLOT.

Su ejecución es igualmente optativa, y es llamada también desde el programa principal. La figura 8.3.c muestra el diagrama de flujo correspondiente a la versión que representa la matriz cuadrada de caracteres gráficos.

Esta subrutina realiza por medio de la impresora de líneas una representación gráfica de los agrupamientos de fases que aparecen como consecuencia de la clasificación de las fases.

Lleva a cabo dos operaciones: la asignación por filas (fase que se toma de referencia) de valores en la matriz cuadrada de caracteres gráficos, y la representación gráfica de la misma. Para esta última, fija una ordenada o fase de referencia (línea de impresión) e imprime un carácter gráfico determinado en los valores de abscisa que corresponden a todas las fases que para el margen de tolerancia considerado son semejantes a la de referencia.

Realizado el barrido sobre todas las fases devuelve el control al programa principal.

— Listado:

La figura 8.3.d. presenta el listado completo de este programa.

— Datos de entrada:

Se introducen por tarjetas perforadas.

Se presentan por el orden en que son solicitados en el programa.

- MFASES: número de fases a clasificar.
- NPAT: número de patrones que se consideran.
- NVES: número de diferentes márgenes de tolerancia con que se corre un RUN.
- KPLO: indicador que permite el acceso a PLOT.
- KORDEN: indicador que permite el acceso a ORDENA.
- NTEX: número de fichas de identificación del RUN.
- CLAVE(5,20): claves de identificación del RUN.
- KSCUAL (10): 1 de los patrones en la fase escualano.
- ERROR (5): valores de los márgenes de tolerancia.
- KTES(100,11): en las diez primeras columnas, constantes de McReynolds de las fases a clasificar. En la columna once, suma de las constantes de cada fase.
- ANAME(100): nombres de las fases que se considera.

— Resultados finales:

Para cada fase se presenta: suma de las constantes de McReynolds, índices de retención de los patrones, suma de los índices y porcentajes de índice.

A continuación para cada margen de tolerancia, y también para cada fase, se ofrece: límites superior e inferior de cada patrón, número total de fases que se agrupan con ella y números de identificación de estas fases. Finalmente se muestra la representación gráfica.

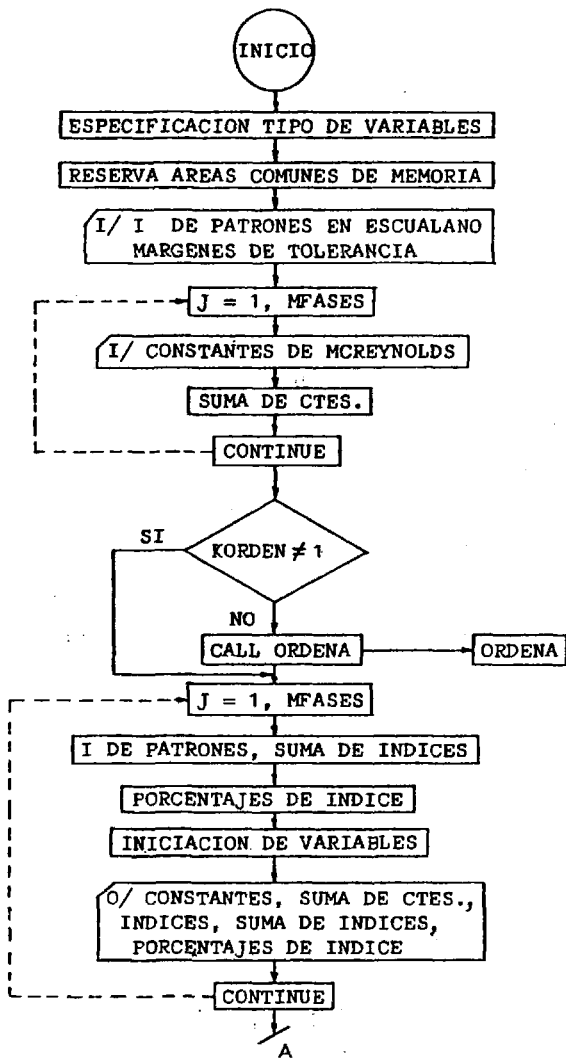


Figura 8.3.a

Programa CLASF

Diagrama de flujo del programa principal.

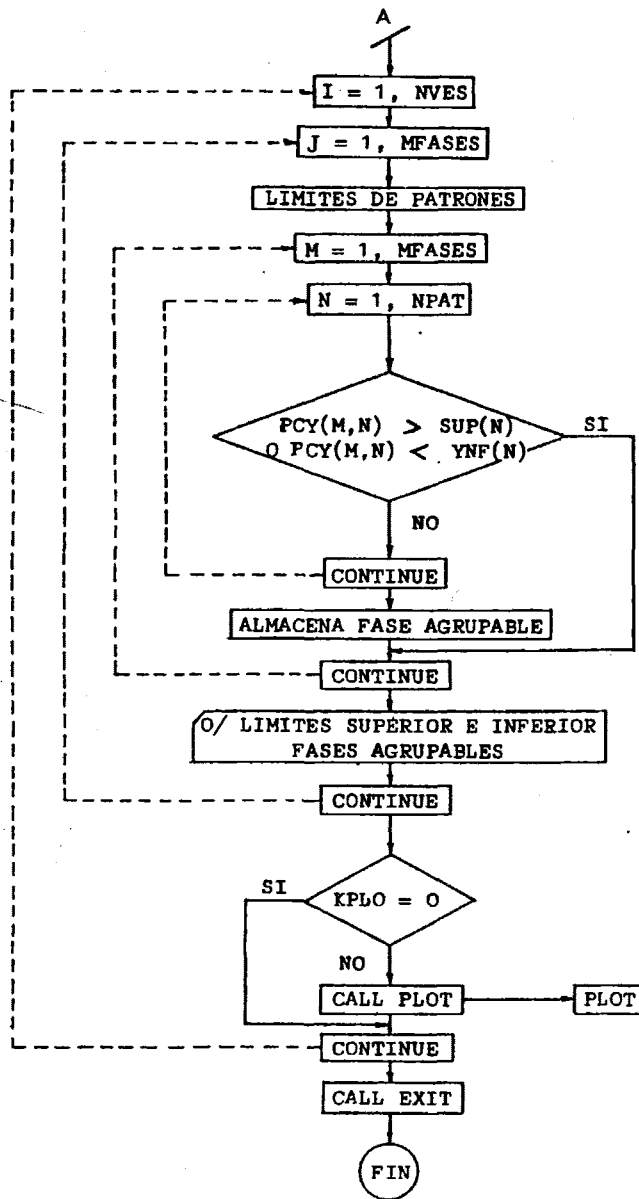


Figura 8.3.a (Continuación)

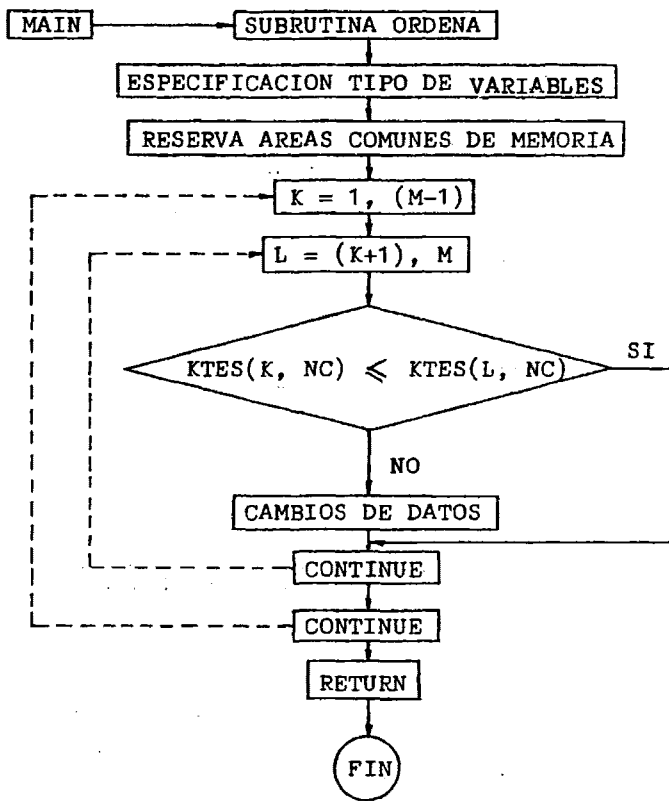


Figura 8.3.b

Programa CLASF

Diagrama de flujo de la subrutina ORDENA

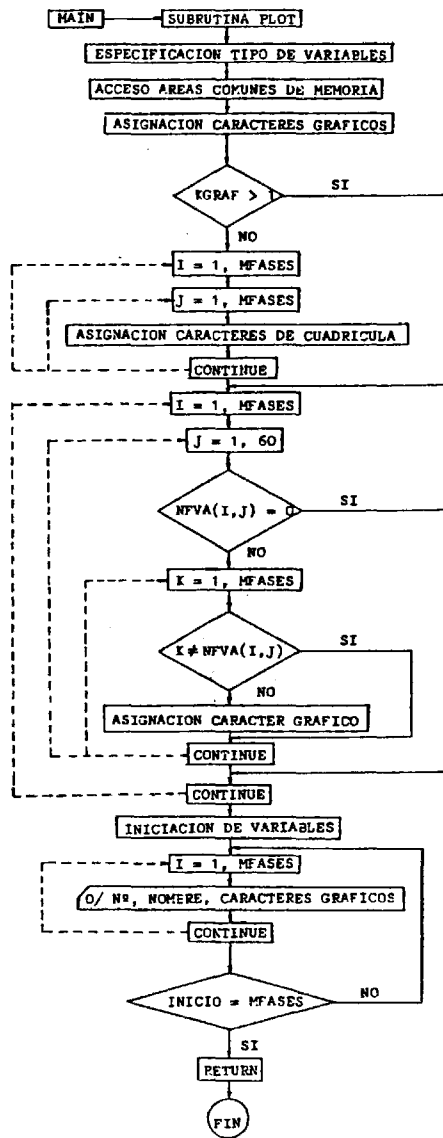


Figura 8.3.c

Programa CLASF

Diagrama de flujo de la subrutina PLOT

```

FORTRAN IV G LEVEL 21          MAIN
0001      IMPLICIT INTEGER*2(K,N)
0002      COMPLEX*16 ANAME, AUX
0003      COMMON N TEXTOS N CLAVE(5,20)
0004      COMMON N DATOS1 N KSCUAL(10)
0005      COMMON N DATOS2 N ERROR(5), MFASES, NPAT
0006      COMMON N DATOS4 N ANAME(100), KTES(100,11)
0007      COMMON N RESULT1 N KINDEX(100,10), KSTY(100)
0008      COMMON N RESULT2 N PCY(100,10), PCK(10)
0009      COMMON N RESULT3 N SUP(10), YNF(10), NFVA(100,60)
0010      READ(5,500) MFASES, NPAT, NVES, KPLO, KORDEN, NTEX
0011      DO 200 I=1, NTEX
0012      READ(5,300) (CLAVE(I,ICL), ICL=1, 20)
0013      IF ( I .NE. 1 ) GO TO 350
0014      WRITE (6,400) (CLAVE(I,ICL) , ICL=1, 20)
0015      GO TO 200
0016      350 WRITE (6,450) (CLAVE(I,ICL), ICL=1, 20)
0017      200 CONTINUE
0018      READ (5,500) (KSCUAL(I), I=1, 10)
0019      WRITE (6,550) (I, I=1, 10)
0020      WRITE (6,600) (KSCUAL(I), I=1, 10)
0021      READ (5,1000) (ERROR(J), J=1, NVES)
0022      NPAT1 = NPAT + 1
0023      DO 2100 J=1, MFASES
0024      KTES(J,NPAT1) = 0
0025      READ (5,1100) ANAME(J), (KTES(J,K), K=1, NPAT)
0026      DO 2125 JL=1, NPAT
0027      KTES(J,NPAT1) = KTES(J,NPAT1) + KTES(J,JL)
0028      2125 CONTINUE
0029      WRITE (6,2225) J, ANAME(J), (KTES(J,K), K=1, NPAT1)
0030      2100 CONTINUE
0031      IF ( KORDEN .NE. 1 ) GO TO 999
0032      CALL ORDENA(MFASES, NPAT1, NPAT1)
0033      999 DO 2103 J=1, MFASES
0034      KSTY(J) = 0
0035      DO 2200 L=1, NPAT
0036      KINDEX(J,L) = KTES(J,L) + KSCUAL(L)
0037      KSTY(J) = KSTY(J) + KINDEX(J,L)
0038      2200 CONTINUE
0039      STK = KTES(J,NPAT1)
0040      IF ( STK .EQ. 0. ) STK=1.0
0041      STY = KSTY(J)
0042      DO 2300 M=1, NPAT
0043      PCK(M) = KTES(J,M)
0044      PCK(M) = (PCK(M)*100.0)/STK
0045      PCY(J,M) = KINDEX(J,M)
0046      PCY(J,M) = (PCY(J,M)*100.0)/STY
0047      2300 CONTINUE
0048      DO 2350 N=1, 60

```

Figura 8.3.d

Programa CLASF

Listado

IV G LEVEL 21

MAIN

```

NFVA(J,N) = 0
2350 CONTINUE
IF ( MOD(J,10)-1 ) 51, 60, 51
60 WRITE (6,400) (CLAVE(I,ICL), ICL=1, 20)
WRITE (6,405)
51 WRITE(6,2401) J, ANAME(J), (KTES(J,K), K=1, NPAT)
WRITE (6,2500) (PCK(K), K=1, NPAT)
WRITE (6,2600) (KINDEX(J,K), K=1, NPAT ), KSTY(J)
WRITE (6,2700) (PCY(J,K), K=1, NPAT)
2103 CONTINUE
DO 3000 I=1, NVES
DO 3050 J=1, MFASES
IF ( MOD(J,4) - 1 ) 24, 34, 24
34 WRITE (6,400) (CLAVE(I,ICL), ICL=1, 20)
WRITE (6,4000) I, ERROR(I)
24 WRITE (6,4120)
WRITE (6,4100) J, ANAME(J)
DO 3100 K=1, NPAT
SUP(K) = PCY(J,K)*(1.+(ERROR(I)/100.))
YNF(K) = PCY(J,K)*(1.-(ERROR(I)/100.))
3100 CONTINUE
WRITE (6,4200) (SUP(L), L=1, NPAT)
WRITE (6,4300) (YNF(L), L=1, NPAT)
NT = 1
DO 3200 M=1, MFASES
DO 3300 N=1, NPAT
IF((PCY(M,N).GT.SUP(N)).OR.(PCY(M,N).LT.YNF(N))) GO TO 320
3300 CONTINUE
NFVA(J,NT) = M
NT = NT+1
3200 CONTINUE
NT1 = NT-1
WRITE (6,4400) NT1
WRITE (6,4500) (NFVA(J,L), L=1, NT1)
3050 CONTINUE
IF (KPLO .EQ. 0 ) GO TO 3000
KGRAF = I
CALL PLOT(KGRAF)
3000 CONTINUE
CALL EXIT
500 FORMAT (10 I8 )
300 FORMAT ( 20 A4 )
400 FORMAT (1H1, 20X, 20A4 NR)
450 FORMAT (1H0, 20X, 20 A4 )
550 FORMAT (1H0, 5X, 'PATRONES', 15X, 10(15,2X) )
600 FORMAT (1H , 5X, 'INDICE', 17X, 10(15,2X) )
1000 FORMAT (10 F5.2 )
1100 FJRMAT (2A6, 12X, 10 15 ).
```

Figura 8.3.d (Continuación)

FORTRAN IV G LEVEL 21

MAIN

```
0097      2225 FORMAT (1H0, I4, 3X, 2A6, 8X, 11 I7 )
0098      405  FORMAT (1H0, 'CONT.',4X, 'LIQUID PHASE',4X, 'CTES. , % , INDICES , %'
           1,4X, 'SUMAS' )
0099      2401 FORMAT (1H0, I4, 5X, 2A6, 4X, 11 (I5,2X) )
0100      2500 FORMAT (1H , 25X, 10 (F7.3) )
0101      2600 FORMAT (1H , 25X, 11 (I5,2X) )
0102      2700 FORMAT (1H , 25X, 10 (F7.3) )
0103      4000 FORMAT (1H0, 'NUM. PASADA DE ERROR',I7,15X, 'ERROR %,- SOBRE % DE IN
           IDICE', F8.1 )
0104      4120 FORMAT (1H0)
0105      4100 FORMAT (1H0, 'FASE QUE SE TOMA COMO PATRON',I5,2X,':',2X,2A6 )
0106      4200 FORMAT (1H0, 'LIMITE SUPERIOR', 10 (F8.3) )
0107      4300 FORMAT (1H , 'LIMITE INFERIOR', 10 (F8.3) )
0108      4400 FORMAT (1H0, 'NUMERO TOTAL DE FASES VALIDAS INCLUIDA LA PATRON',I5,
           13X, ', LAS CUALES SON:')
0109      4500 FORMAT (1H0, 24(I4, ',') N )
0110      END
```

Figura 8.3.d (Continuación)

```
FJRTAN IV G LEVEL 21                                ORDENA

0001          SUBROUTINE ORDENA(M, N, NC)
0002          IMPLICIT INTEGER*2(K,N)
0003          COMPLEX*16 ANAME, AUX
0004          COMMON N DATOS4 N ANAME(100), KTES(100,11)
0005          MM1 = M-1
0006          DO 50 K=1, MM1
0007             KM1 = K+1
0008             DO 60 L=KM1, M
0009                IF ( KTES(K,NC) .LE. KTES(L,NC) ) GO TO 60
0010                AUX = ANAME(K)
0011                ANAME(K) = ANAME(L)
0012                ANAME(L) = AUX
0013                DO 70 J=1, N
0014                   IAUX = KTES(K,J)
0015                   KTES(K,J) = KTES(L,J)
0016                   KTES(L,J) = IAUX
0017                70 CONTINUE
0018                60 CONTINUE
0019                50 CONTINUE
0020          RETURN
0021          END
```

Figura 8.3.d (Continuación)

V G LEVEL 21

PLOT

```
SUBROUTINE PLOT(KGRAF)
IMPLICIT INTEGER*2(K,N)
COMPLEX*16 ANAME, AUX
COMMON R TEXTOS R CLAVE(5,20)
COMMON R DATDS2 R ERROR(5), MFASES, NPAT
COMMON R DATOS4 R ANAME(100), KTES(100,11)
COMMON R RESULT3 R SUP(10), YNF(10), NFVA(100,60)
COMMON R RESULT4 R A(100,100)
DATA BLANK, POINT, EQUIS, DES, ACHE, STAR R IH, IH., IHX, IHO,
11HH, IH* R
IF (KGRAF .GT. 1) GO TO 25
DO 10 I=1, MFASES
DO 20 J=1, MFASES
IF ( MOD(I,10) ) 5, 8, 5
5 IF ( MOD(J,10) ) 6, 8, 6
8 A(I,J) = POINT
GO TO 20
6 A(I,J) = BLANK
20 CONTINUE
10 CONTINUE
25 DO 30 I=1, MFASES
DO 40 J=1, 60
IF ( NFVA(I,J) .EQ. 0 ) GO TO 30
DO 50 K=1, MFASES
IF ( K .NE. NFVA(I,J) ) GO TO 50
IF ( KGRAF .EQ. 1 ) GO TO 27
IF ( A(I,K) .EQ. EQUIS ) GO TO 40
IF ( KGRAF .EQ. 2 ) GO TO 37
IF ( A(I,K) .EQ. DES ) GO TO 40
IF ( KGRAF .EQ. 3 ) GO TO 47
IF ( A(I,K) .EQ. ACHE ) GO TO 40
A(I,K) = STAR
GO TO 40
47 A(I,K) = ACHE
GO TO 40
37 A(I,K) = DES
GO TO 40
27 A(I,K) = EQUIS
GO TO 40
50 CONTINUE
40 CONTINUE
30 CONTINUE
INICIO = 1
IFIN = 100
2000 IF (MFASES .LE. IFIN) IFIN=MFASES
1000 DO 70 I=1, MFASES
IF ( MOD(I,60)-1 ) 500, 600, 500
500 WRITE (6,400) (CLAVE(I,ICL), ICL=1, 20)
```

Figura 8.3.d (Continuación)

FORTRAN IV G LEVEL 21

PLOT

```
0048      WRITE(6,405) ERROR(KGRAF)
0049      WRITE (6,390) INICIO, IFIN
0050      500 WRITE(6,39) I, ANAME(I), (A(I,L), L=INICIO, IFIN)
0051      70 CONTINUE
0052      INICIO = IFIN
0053      IFIN = IFIN + 100
0054      IF ( INICIO .EQ. MFASES ) GO TO 3000
0055      GO TO 2000
0056      3000 RETURN
0057      400 FORMAT (1H1, 20X, 20A4 R )
0058      405 FORMAT (1H0,'ERROR G.- EN X SOBRE X DX LOS INDICES', F7.1 RR )
0059      390 FORMAT (1H0,10X,'EN ABCISAS FASES DE LA',I5,3X,'A LA',I5,3X,
1'INCLUSIVES' R )
0050      39 FORMAT (1H , I4, 2X, 2A6, 2X, 100A1 )
0061      END
```

Figura B.3.d (Continuación)

-370-

8.5. PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL CAPITULO VI

8.5.1. Programa MEFAS

— Lenguaje: FORTRAN V.

Puesta a punto y procesado en un ordenador UNIVAC 1108.

— Objeto del programa:

Búsqueda de las fases simples y mixtas obtenidas a partir de un grupo de fases seleccionadas que reproduzcan, dentro de un margen de tolerancia dado, las características de retención de cada una de las fases de un conjunto.

— Descripción general y estructura:

Partiendo de las magnitudes absolutas de retención y de las magnitudes de caracterización necesarias para las fases seleccionadas que se utilizan, así como de las magnitudes de caracterización de las fases a reproducir (fases problema), y del margen de tolerancia elegido, al programa determina primeramente las soluciones de fase simple para cada fase problema. A continuación, efectúa de forma binaria y/o ternaria y/o cuaternaria la combinación y mezcla de las fases seleccionadas, y comprueba si cada fase mixta generada es solución de alguna de las fases problema. Caso de serlo contabiliza esa solución y va guardando, para esa fase problema, las cinco mejores soluciones actuales de fase mixta.

Opcionalmente, y sólo para las fases mixtas binarias, puede efectuar la representación gráfica de los índices de retención de los patrones utilizados frente al porcentaje de composición de estas fases mixtas.

Finalmente, imprime los números totales de fases mixtas binarias y/o ternarias y/o cuaternarias generadas, las veces que cada fase seleccionada ha formado parte de las soluciones de fase mixta, y por últi

timo, para cada fase problema, imprime, si la hay, la solución de fase simple, el número total de soluciones de fase mixta encontradas, y de entre éstas, los datos correspondientes a las cinco mejores.

El programa se ha estructurado en forma de un programa principal y nueve subrutinas programadas, a varias de las cuales se accede de forma optativa. Se han escrito dos versiones del mismo, que básicamente difieren en la determinación de los límites permitidos para cada patrón en cada fase, y en la posibilidad de realizar la representación gráfica del índice de retención de los patrones frente a la composición de las fases mixtas binarias.

Dada la cantidad de elementos comunes a ambas versiones se describen conjuntamente.

a) Programa principal MC3.

El diagrama de flujo se ofrece en la figura 8.4.a.

Se inicia con la reserva de áreas comunes de memoria, a las que se podrá tener acceso desde las subrutinas, tras lo cual se realiza la entrada de datos. La diferencia entre las dos versiones estriba en el dato de margen de tolerancia que se utiliza, ya que en una de ellas se emplea un porcentaje de error común a todos los patrones y fases, y en la otra versión se usa un margen de tolerancia leído como dato para cada patrón en cada fase.

A continuación, realiza una iniciación de variables y la llamada a la subrutina PREDAT. Posteriormente, y de forma optativa, se efectúa la llamada a las subrutinas COMB2 y/o COMB3 y/o COMB4.

Devuelto el control al programa principal se accede a la subrutina ESCRIT, última de las programadas, y finalmente, se transmite dicho control a la subrutina EXIT de la biblioteca del sistema, con lo cual termina la ejecución del programa.

b) Subrutina PREDAT.

Es llamada de forma obligada desde el programa principal. Su diagrama de flujo se presenta en la figura 8.4.b.

Realiza dos operaciones: el tratamiento de los datos transmitidos desde el programa principal de las fases seleccionadas y de las fases problema, a fin de obtener los índices de retención y los límites de los patrones y los parámetros necesarios para realizar la mezcla de fases, y la búsqueda y almacenamiento de las soluciones de fase simple. Una vez realizadas, devuelve el control de flujo al programa principal.

c) Subrutina COMB2.

Su ejecución es optativa. Se llama desde el programa principal.

El diagrama de flujo se muestra en la figura 8.4.c.

Efectua la combinación y asignación de composiciones, a un incremento determinado, de todas las mezclas binarias que pueden realizarse con las fases seleccionadas. Para cada fase mixta generada transmite el control de flujo a la subrutina CALMIX.

Optativamente permite el acceso a la subrutina de representación gráfica PLOT. En este caso lleva a cabo además el cálculo del número de gráficas a realizar, el número total de puntos a representar, y establece los límites máximo y mínimo de las ordenadas a representar en PLOT.

Efectuadas todas las mezclas posibles se devuelve el control al programa principal.

d) Subrutinas COMB3 y COMB4.

Son llamadas optativa e independientemente desde el programa principal. Puesto que sus estructuras son idénticas se describen conjuntamente. Las figuras 8.4.d y 8.4.e muestran sus respectivos diagramas de flujo.

Estas subrutinas realizan las combinaciones ternarias y cuaternarias, así como la asignación de composiciones a un incremento determinado, de todas las posibles mezclas que pueden hacerse con las fases seleccionadas. Para cada fase generada realizan la llamada a la subrutina CALMIX.

Una vez finalizado el algoritmo de mezcla se devuelve el control al programa principal.

e) Subrutina CALMIX.

Es llamada desde las subrutinas COMB2, COMB3 y COMB4. Su diagrama de flujo se ofrece en la figura 8.4.f.

Esta subrutina realiza la caracterización de cada una de las fases mixtas generadas en cualquiera de las tres subrutinas mencionadas. En el caso de ser positiva la opción de representación gráfica KPLO, genera la ordenada correspondiente a cada patrón en dicha representación para la composición actual de la mezcla binaria. A continuación, efectúa la llamada a la subrutina COMPAR, y a la vuelta de ésta transmite el control de flujo a la subrutina desde donde ha sido llamada.

f) Subrutina COMPAR.

Esta subrutina es llamada desde la subrutina CALMIX. Su diagrama de flujo se presenta en la figura 8.4.g.

Comprueba si la fase mixta caracterizada en CALMIX sustituye a algunas de las fases problema, y en caso afirmativo, almacena los parámetros de esta fase mixta en una matriz intermedia de resultados y actualiza el número de soluciones de fase mixta de las fases problema. Finalizado el algoritmo de comparación efectúa una llamada a la subrutina OPTIMA, y al regreso de ésta devuelve el control de flujo a la subrutina CALMIX.

g) Subrutina OPTIMA.

Es llamada desde la subrutina COMPAR. La figura 8.4.h presenta su diagrama de flujo.

Esta subrutina conserva las cinco mejores soluciones actuales de fase mixta de las fases problema, utilizando como criterio de selección la minimización de la desviación cuadrática. Realizada la comprobación para todas las fases problema devuelve el control de ejecución a la subrutina COMPAR.

Conviene indicar que dada la estructura general del programa, y a efectos de ocupar la menor área de memoria posible, se efectúa de forma continua la optimización de las soluciones, conservando las cinco mejores soluciones encontradas hasta ese momento. Es decir, hay un proceso de optimización cada vez que se genera una nueva solución de fase mixta, realizándose la optimización sobre seis y no sobre el total de las soluciones halladas. Como es evidente, el resultado final sería igual en ambos casos.

h) Subrutina PLOT:

Es llamada de forma optativa desde la subrutina COMB2. Su diagrama de flujo se muestra en la figura 8.4.i.

Esta subrutina efectúa por medio de la impresora de líneas una repre

sentación gráfica del índice de retención de los patrones frente a la composición de las fases mixtas binarias para cada pareja de fases seleccionadas. Los desplazamientos sobre una misma línea de impresión corresponden a variaciones de ordenada, y los desplazamientos entre líneas a variaciones de abscisa.

Una vez que calcula la equivalencia entre el número de unidades de ordenada y el desplazamiento elemental de la Impresora, realiza la etapa de impresión de caracteres propiamente dicha. Fijada una abscisa, asigna a intervalos elementales una serie de caracteres gráficos en la matriz lineal de impresión, y a continuación imprime esta matriz. Seguidamente, asigna el carácter blanco a todos los elementos de esta matriz y pasa a la siguiente abscisa. Una vez efectuado el barrido completo de composiciones devuelve el control de flujo a la subrutina COMB2.

i) Subrutina ESCRIT.

Es la última subrutina programable llamada desde el programa principal. Su diagrama de flujo se presenta en la figura 8.4.j.

Efectúa la salida por impresora de los resultados finales obtenidos. Para cada fase problema imprime, si ha lugar, los parámetros correspondientes a la fase simple solución, el número total de soluciones de fase mixta encontradas, y los parámetros correspondientes a las cinco mejores. Efectuado el barrido sobre todas las fases problema devuelve el control de ejecución al programa principal.

— Listado:

La figura 8.4.k ofrece el listado completo de este programa.

— Datos de entrada:

Se introducen por fichas perforadas.

Se presentan por el orden en que son solicitados en el programa:

- NFASES: número total de fases seleccionadas.
- NFPR: número total de fases problema.
- NPAT: número de patrones considerados.
- KCO2, KCO3,
KCO4: indicadores que permiten la llamada a las subrutinas COMB2, COMB3 y COMB4 respectivamente.
- KPLO: indicador que permite el acceso a la subrutina PLOT.
- NTEX: número de fichas de identificación del RUN.
- CLAVE(5,20): claves de identificación del RUN.
- SLOPIS: pendiente de la recta de la representación logarítmica para la fase de referencia escualano.
- VGN8IS: Vg del $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ en la fase de referencia escualano.
- A0: incremento de composición para las fases mixtas, expresado en %.
- PCTJ: margen de tolerancia, expresado en %.
- ISCUAL (10): I de los patrones en la fase de referencia escualano.
- NFM(40): número de orden de las fases seleccionadas en la tabla de McReynolds (7).
- SLOPE(40): pendiente de la recta de la representación logarítmica para las fases seleccionadas.
- VGN8(40): Vg del $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ en las fases seleccionadas.
- KFDATA(40,10): constantes de McReynolds de las fases seleccionadas.
- NCATF (40): número de catálogo de las fases seleccionadas en la tabla de McReynolds.
- NFP(120): número de orden de las fases problema en la tabla de McReynolds (7).
- SLOPPR(120): pendiente de la recta de la representación logarítmica de las fases problema.

VGN8PR(120): Vg del $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ en las fases problema.

KFPR (120,10): constantes de McReynolds de las fases problema.

NCATP(120): número de catálogo de las fases problema en la tabla de McReynolds (7).

IRRROR(120,10): margen de tolerancia expresado en u. l.

— Resultados finales:

Se describen por el orden de salida:

Fases seleccionadas: I y Vg de los patrones.

Fases problema: I y margen de tolerancia de cada patrón.

Mezclas: número total de mezclas binarias y/o ternarias y/o cuaternarias.

Fases seleccionadas: número de veces que cada una de estas fases forma parte de las soluciones de fase mixta.

Fases problema: solución de fase simple si la hay, indicando recta de la representación logarítmica, Vg del $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$, constantes de McReynolds y desviación cuadrática.

Igualmente, si ha lugar, número total de soluciones de fase mixta, y de las cinco mejores, la composición y los mismos parámetros que de la solución de fase simple.

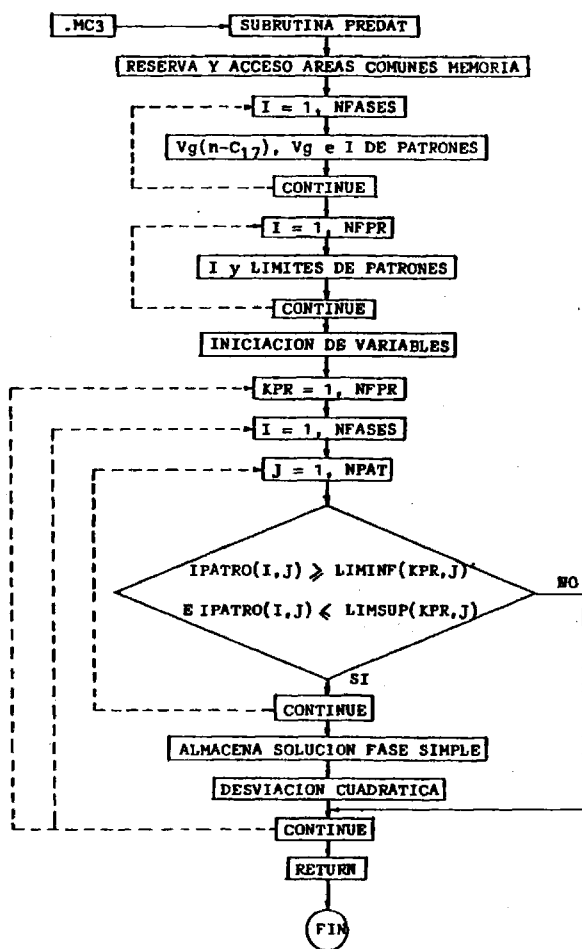


Figura 8.4.b

Programa MEFAS
Diagrama de flujo de la subrutina PREDAT

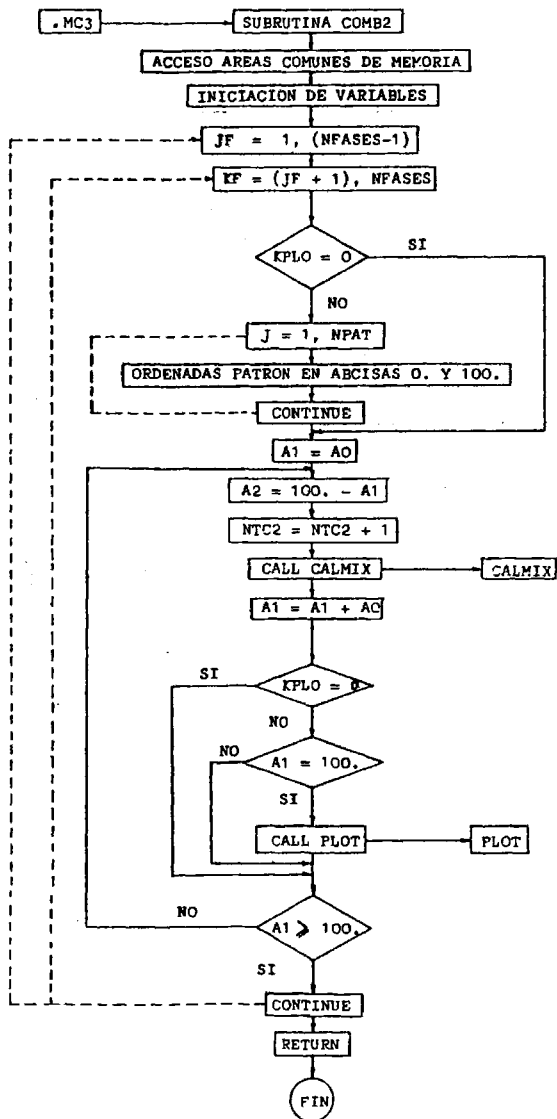


Figura 8.4.c

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina COMB 2

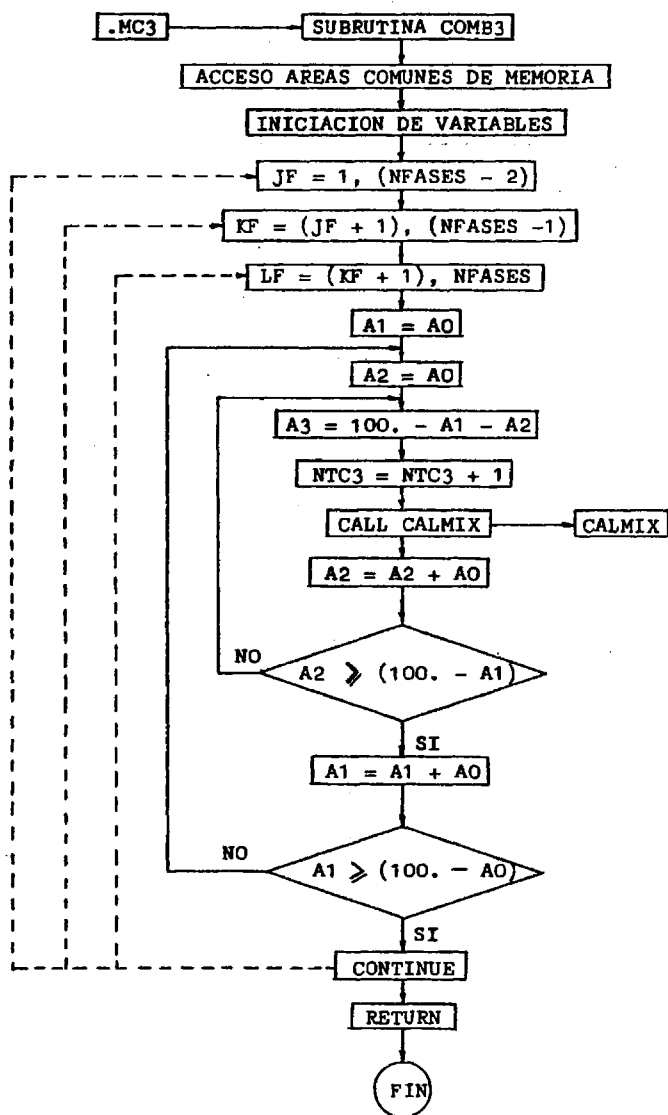


Figura 8.4.d

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina COMB 3

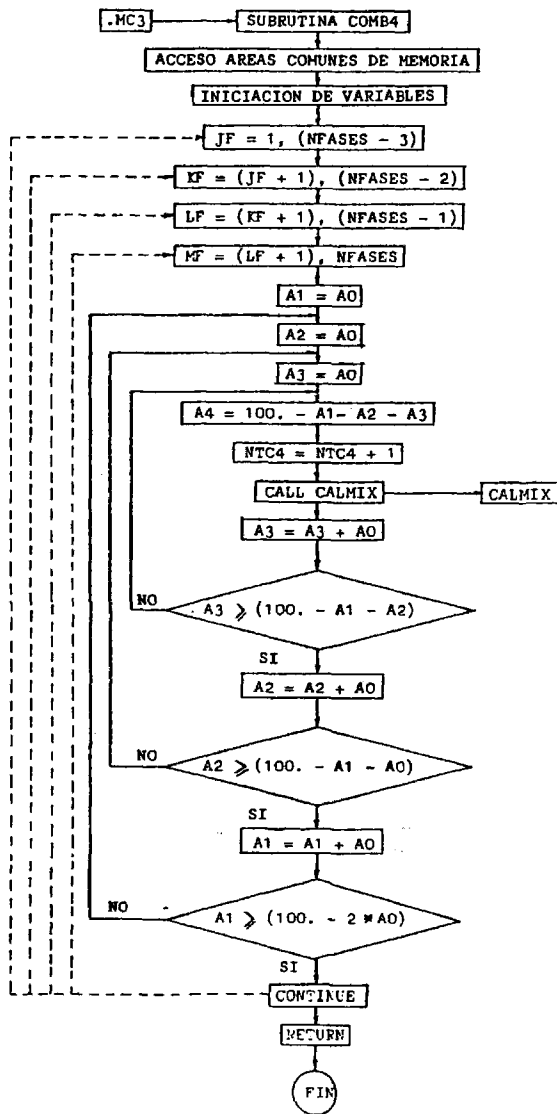


Figura 8.4.e

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina COMB 4

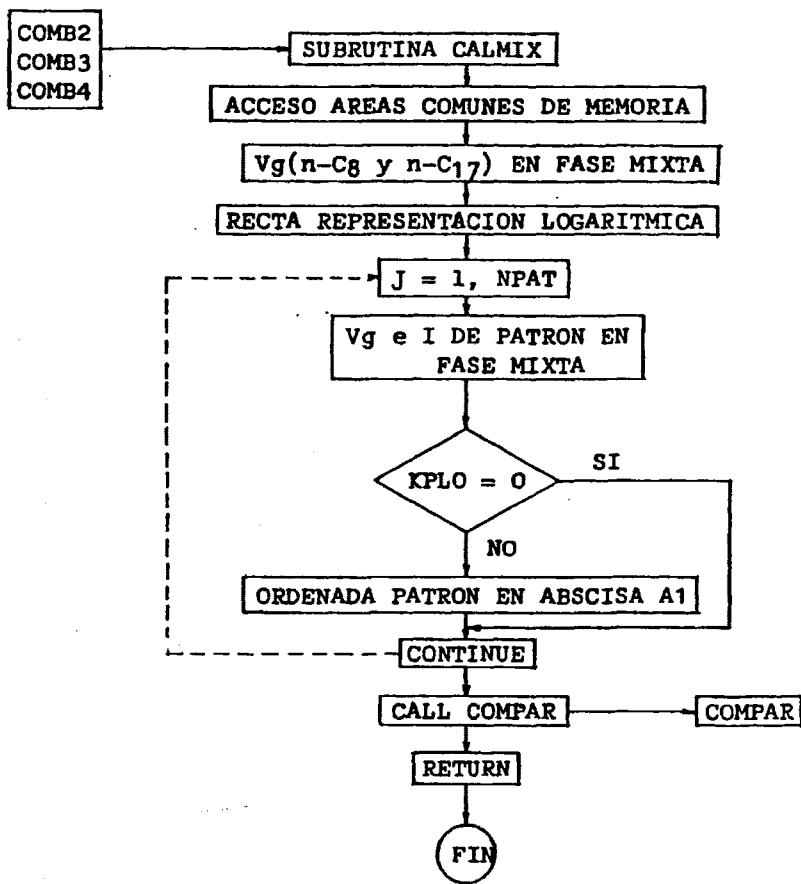


Figura 8.4.f

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina CALMIX

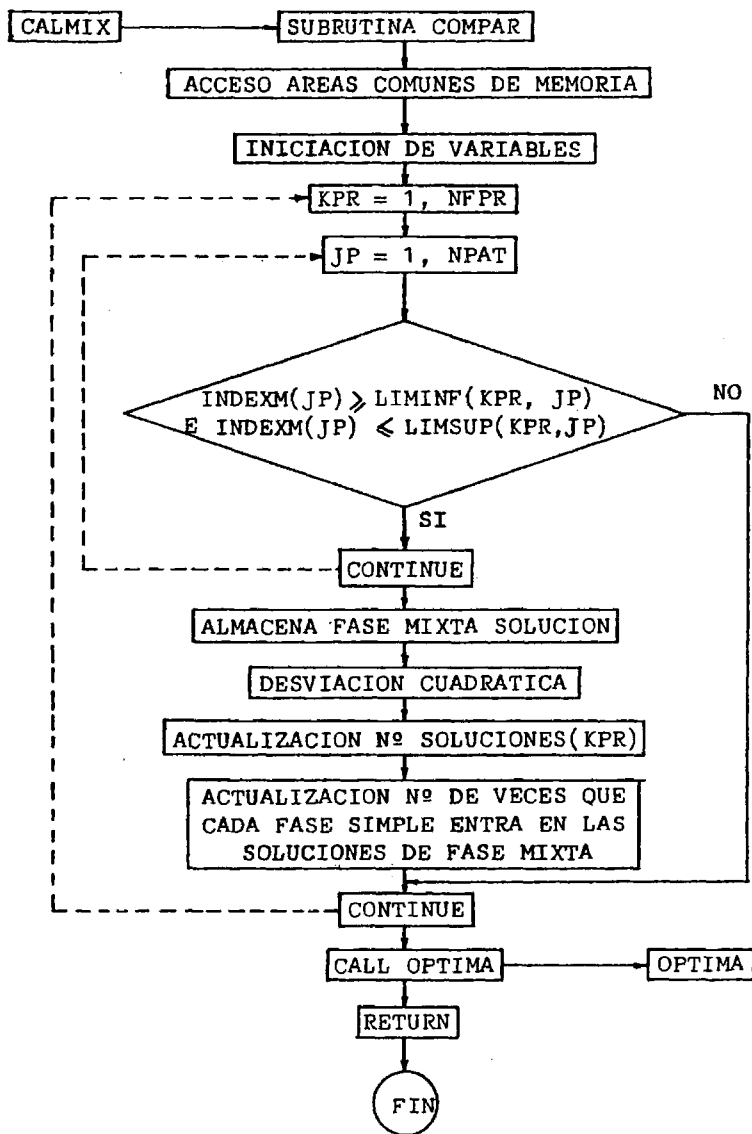


Figura 8.4.g

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina COMPAR

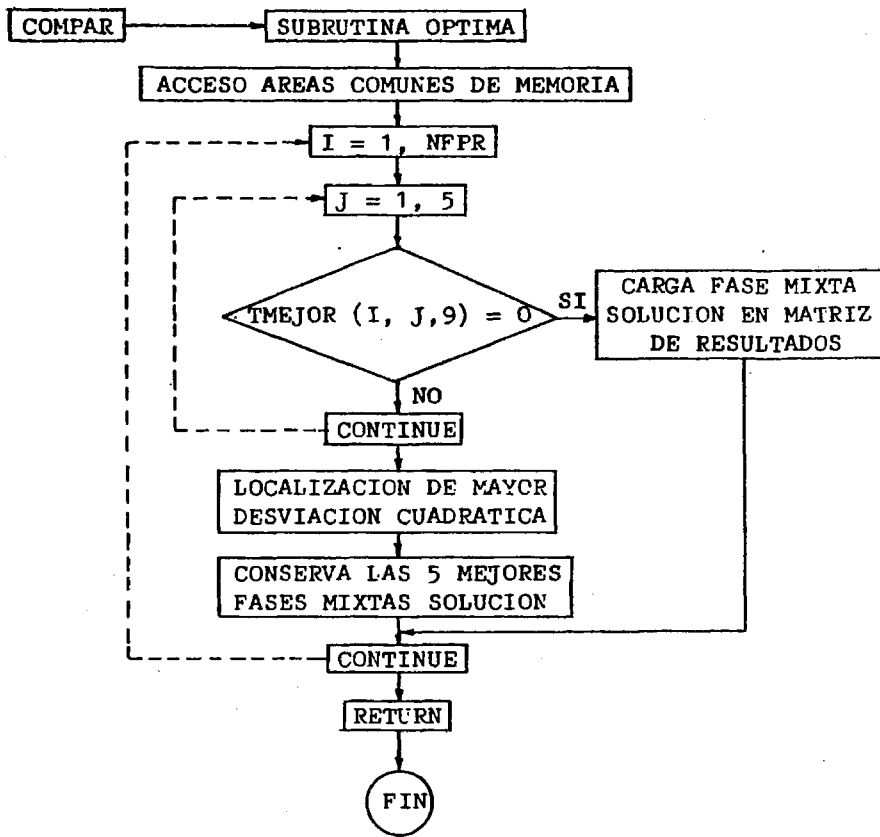


Figura 8.4.h

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina OPTIMA

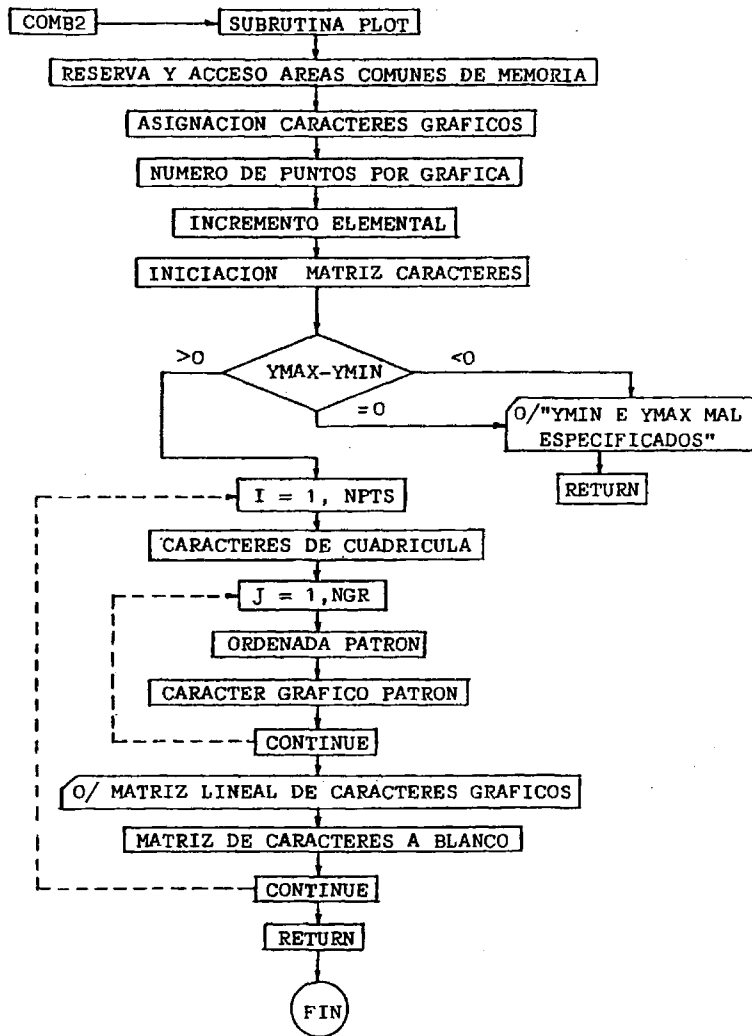


Figura 8.4.i

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina PLOT

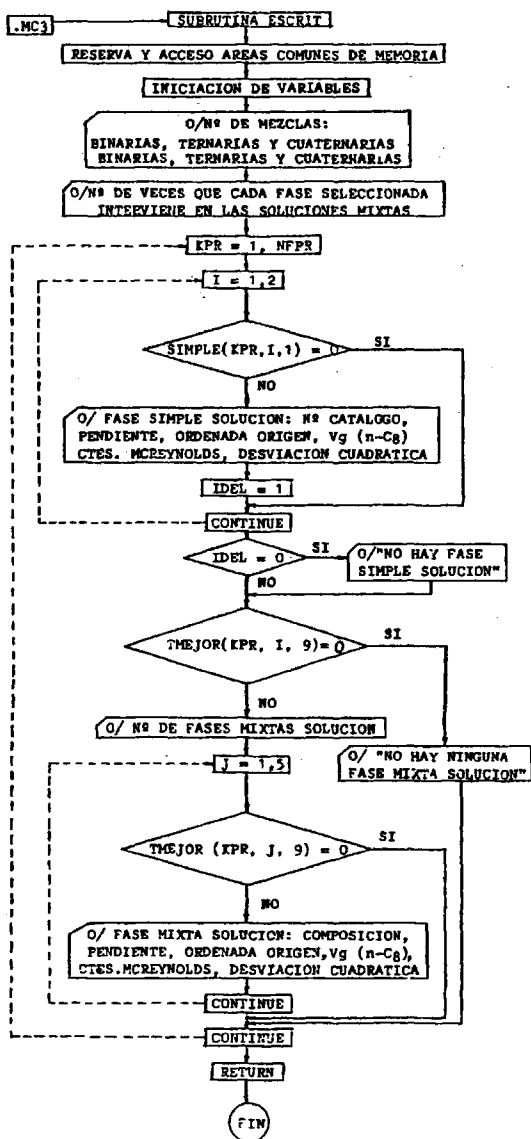


Figura 8.4.j

Programa MEFAS

Diagrama de flujo de la subrutina ESCRIT

```
1*      COMMON / IDENTF / CLAVE (5,20)
2*      COMMON / CALCUL / AISOP(120), NTVFM(40), NP11
3*      COMMON / COMBIN / NFASES, NTC2, NTC3, NTC4
4*      COMMON / ENTRA1 / VGN8(40), SLOPE(40), NCATF(40), NFM(40)
5*      COMMON / ENTRA4 / SLOPPR(120),VGN8PR(120),IFPR(120,10),NCATP(120)
6*      1, NFP(120)
7*      COMMON / ENTRA9 / PCTJ
8*      COMMON / FINAL1 / AQ, A1, A2, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
9*      COMMON / FINAL3 / THEJOR(120,5,22), VALIDA(22), IPROB(120), NP12
10*     COMMON / FDATA1 / ORD(40), KFDATA(40,10), IPATRO(40,10)
11*     COMMON / DATPRO / KFPR(120,10), LIMSUP(120,10), LIMINF(120,10),
12*     1 IRROR(120,10), ISCUAL(10), NFPR
13*     READ (5,9000) NFASES, NFPR, NPAT, KC02, KC03, KC04, NTEX
14*     DO 4 J=1, NTEX
15*     READ (5,9005) (CLAVE(J,ICL), ICL = 1, 20)
16*     IF ( J. NE . 1) GO TO 3
17*     WRITE (6,8010) (CLAVE(J,ICL), ICL = 1, 20)
18*     WRITE (6,8000)
19*     GO TO 4
20*     3 WRITE (6,8005) ( CLAVE(J,ICL), ICL = 1, 20 )
21*     4 CONTINUE
22*     READ(5,9010) SLOPIS, VGN8IS, AQ, PCTJ
23*     READ (5,9000) (ISCUAL(I), I=1,NPAT)
24*     DO 15 I=1, NFASES
25*     READ (5,9015) NFM(I), SLOPE(I), VGN8(I), (KFDATA(I,J), J=1,NPAT),
26*     INCATF(I)
27*     NTVFM(I) = 0
28*     15 CONTINUE
29*     DO 25 I=1,NFPR
30*     READ (5,9015) NFP(I), SLOPPR(I), VGN8PR(I), (KFPR(I,J), J=1,NPAT),
31*     INCATP(I)
32*     25 CONTINUE
33*     WRITE(6,8020) SLOPIS, VGN8IS
34*     WRITE(6,8030) (I, I=1,NPAT)
35*     WRITE(6,8040) (ISCUAL(I), I=1,NPAT)
36*     NP11 = NPAT + 11
```

```

37*      NP12 = NPAT + 12
38*      NTC2 = 0
39*      NTC3 = 0
40*      NTC4 = 0
41*      DO 45 I=1, NFPR
42*      DO 45 J = 1, 5
43*      DO 45 K = 1, NP12
44*      45 THEJOR (I, J, K) = 0.0
45*      DO 35 I = 1, NP12
46*      35 VALIDA (I) = 0.0
47*      CALL PREDAT
48*      IF (KCO2 .EQ. 0 ) GO TO 800
49*      CALL COMB2
50*      800 IF (KCO3 .EQ. 0) GO TO 900
51*      CALL COMB3
52*      900 IF ( KCO4 .EQ. 0 ) GO TO 1000
53*      CALL COMB4
54*      1000 CALL ESCRIT
55*      WRITE (6,8010) ( CLAVE(1,ICL), ICL = 1, 20)
56*      WRITE (6,8050)
57*      CALL EXIT
58*      8000 FORMAT (1H0,30X,'CONSTANTES MCREYNOLDS FASES MIXTAS, FORTRAN IV, 3
59*      1',///,32X,'COMBINACIONES BINARIAS TERNARIAS Y CUATERNARIAS',///)
60*      8005 FORMAT ( 1H0, 20X, 20A4, // )
61*      8010 FORMAT ( 1H1, 20X, 20A4, // )
62*      8020 FORMAT(1H0,///,'***** FASE DE REFERENCIA',///,15X,'ESCUALAN
63*      10', 10X,'SLOPE', F12.6, 10X,'VG. OCTANO', F10.3 ,/ )
64*      8030 FORMAT (1H0,5X,'PATRONES',15X, 10(I5,2X))
65*      8040 FORMAT (1H ,5X,'INDICE',17X,10(I5,2X) )
66*      8050 FORMAT (1H0, ///, 15X, 'PROGRAMA TERMINADO ' )
67*      9000 FORMAT (10 I8 )
68*      9005 FORMAT (20A4)
69*      9010 FORMAT (6F12.6)
70*      9015 FORMAT (14, F8.6, F12.6, 10I5, I6 )
71*      STOP
72*      END

```

Figura B.4.k (Continuación)

```

1*      SUBROUTINE PREOAT
2*      COMMON / IDENTF / CLAVE (5,20)
3*      COMMON / COMBIN / NFASES, NTC2, NTC3, NTC4
4*      COMMON / ENTRA1 / VGNB(40), SLOPE(40), NCATF(40), NFM(40)
5*      COMMON / ENTRA2 / VGPAT(40,10), VGN17(40)
6*      COMMON / ENTRA4 / SLOPPR(120), VGNBPR(120), IFPR(120,10), NCATP(120)
7*      1, NFP(120)
8*      COMMON / ENTRA9 / PCTJ
9*      COMMON / FINAL1 / AO, A1, AZ, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
10*     COMMON / FINAL2 / SLOPM, ORDM, VGNB8, KMIXTA(10)
11*     COMMON / FINAL4 / SIMPLE(120,2,14), ITOT(120)
12*     COMMON / FDATA1 / ORD(40), KFDATA(40,10), IPATRO(40,10)
13*     COMMON / DATPRO / KFPR(120,10), LIMSUP(120,10), LIMINF(120,10),
14*     1 ERROR(120,10), ISCUAL(10), NFPR
15*     COMMON / INDICA / INDEXM(10), IKPR
16*     COMMON / IFSIMP / ISIM(120,2)
17*     DO 1200 I=1,NFASES
18*       ORD(I) = (ALOG10(VGNB(I)))-(8.0*SLOPE(I))
19*       VGN17(I)=10.0*(ORD(I)+17.0*SLOPE(I))
20*       DO 1300 J=1,NPAT
21*         IPATRO(I,J)=KFDATA(I,J)+ISCUAL(J)
22*         ZPATR = FLOAT (IPATRO(I,J)) / 100.0
23*         VGSPAT(I,J)=10.0*(ORD(I)+ZPATR*SLOPE(I))
24*       1300 CONTINUE
25*     1200 CONTINUE
26*     DO 55 I=1,NFASES
27*       IF (MOD(I,4) - 1) 35, 25, 35
28*     25 WRITE (6,8010) ( CLAVE(I,ICL), ICL = 1, 20)
29*       WRITE (6,1110)
30*     35 WRITE (6,1120) I, NFM(I), NCATF(I), SLOPE(I), ORD(I), VGNB(I)
31*       DO 65 J=1,NPAT
32*         WRITE (6,1130) J,KFDATA(I,J), IPATRO(I,J), VGSPAT(I,J)
33*     65 CONTINUE
34*     55 CONTINUE
35*     DO 75 I=1, NFPR
36*       IF (MOD(I,5) - 1) 115, 125, 115
37*     125 WRITE (6,8010) ( CLAVE(I,ICL), ICL = 1, 20)
38*       WRITE (6,1140)
39*     115 WRITE (6,1150) I, NFP(I), NCATP(I), SLOPPR(I), VGNBPR(I)
40*       WRITE (6,8030) (J, J=1,NPAT)
41*       WRITE (6,1160) (KFPR(I,J), J=1,NPAT)
42*     DO 1600 J=1,NPAT
43*       IFPR(I,J) = KFPR(I,J) + ISCUAL(J)
44*       ERROR = (IFPR(I,J)*PCTJ) / 100.0
45*       IRROR(I,J) = INT(ERROR + 0.5)
46*       LIMSUP(I,J) = IFPR(I,J) + IRROR(I,J)
47*       LIMINF(I,J) = IFPR(I,J) - IRROR(I,J)
48*     1600 CONTINUE
49*     WRITE(6,1165) ( IFPR(I,J), J=1, NPAT)
50*     WRITE(6,1170) ( IRROR(I,J), J=1, NPAT)
51*     75 CONTINUE
52*     NPAT 3 = NPAT + 3

```

Figura 8.4.K (Continuación)

```

53*      NPAT 4 = NPAT * 4
54*      NPAT 5 = NPAT * 5
55*      00 15 KPR = 1, NPPR
56*      ITOT (KPR) = 0
57*      00 15 IP=1, 2
58*      ISIM(KPR,IP) = 0
59*      00 15 J = 1, NPAT4
60*      SIMPLE(KPR,IP,J)=0.0
61* 15 CONTINUE
62*      00 1900 KPR=1,NPPR
63*      IKPR=KPR
64*      IP=1
65*      00 1800 I=1, NFASES
66*      ASOIF = 0
67*      ISDIF=0
68*      00 1700 J=1,NPAT
69*      IF((IPATRO(I,J)).GE.LIMINF(KPR,J)).AND.(IPATRO(I,J)).LE.LIMSUP(KPR,
70*      1J)) GO TO 1710
71*      GO TO 1800
72* 1710 ASOIF = ASOIF + (KFDATA(I,J)-KPPR(KPR,J))**2
73* 1700 CONTINUE
74*      ISIM (KPR,IP)=I
75*      SIMPLE (KPR,IP, 1) = SLOPE (I)
76*      SIMPLE (KPR,IP, 2) = ORD (I)
77*      SIMPLE (KPR,IP, 3) = VGNO (I)
78*      00 100 J = 1, NPAT
79*      JS = J * 3
80*      SIMPLE (KPR,IP, JS) = KFDATA (I,J)
81* 100 CONTINUE
82*      SIMPLE (KPR,IP,NPAT4) = SQRT(ASOIF)
83*      IP=IP+1
84* 1800 CONTINUE
85* 1900 CONTINUE
86*      RETURN
87* 8010 FORMAT (1H1, 20X, 20A4, // )
88* 1110 FORMAT (1H , '***** FASES A COMBINAR', // )
89* 1120 FORMAT (1H0,14,2X,'FASE',15,8X,'N. CAT. F.',17,8X,'SLOPE',F10.6,
90*      18X,'ORD. ORIGEN',F10.6,8X,'VG. OCTANO',F10.3, // )
91* 1130 FORMAT (1H , 10X, 'PATRON',15,7X,'CTE. MCNEYNOLDS',18,7X,'INDICE',
92*      118,7X, 'VG. PATRON',F12.3 )
93* 1140 FORMAT (1H0, '***** FASES A LOCALIZAR, PROBLEMAS', /// )
94* 1150 FORMAT (1H0,14,2X,'FASE',15,8X,'N.CAT.F.',17,8X,'SLOPE',F10.6,
95*      1 8X,'VG. OCTANO',F10.3, // )
96* 1160 FORMAT (1H ,5X,'CONSTANTES PEDIDAS',5X, 10(15,2X),//)
97* 1165 FORMAT (1H , 5X, 'INDICES PEDIDOS', 8X, 10(15,2X) )
98* 1170 FORMAT (1H ,5X,'ERROR +,-', 14X,10(15,2X),//)
99* 8030 FORMAT (1H , 5X, 'PATRONES',15X, 10(15,2X))
100*      ENO

```

Figura B.4.k (Continuación)

END OF COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

1*      SUBROUTINE COMB2
2*      COMMON / COMBIN / NFASES, NTC2, NTC3, NTC4
3*      COMMON / FINAL1 / AD, A1, A2, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
4*      COMMON / FDATA1 / ORD(40), KFDATA(40,10), IPATRO(40,10)
5*      A3=0.0
6*      A4=0.0
7*      LF1=1
8*      MF1=1
9*      NFASM1=NFASES-1
10*     DO 2400 JF=1, NFASM1
11*     JF1=JF
12*     JFK=JF+1
13*     DO 2200 KF=JFK, NFASES
14*     KF1=KF
15*     A1=AO
16*     2100 CONTINUE
17*     A2=100.0-A1
18*     NTC2 = NTC2 + 1
19*     CALL CALMIX
20*     A1=A1+AO
21*     IF (A1 .GE. 100. ) GO TO 2200
22*     GO TO 2100
23*     2200 CONTINUE
24*     2400 CONTINUE
25*     RETURN
26*     END

```

Figura 8.4.k (Continuación)

-393-

END OF COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

1*      SUBROUTINE COMB3
2*      COMMON / COMBIN / NFASES, NTC2, NTC3, NTC4
3*      COMMON / FINAL1 / AO, A1, A2, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
4*      A4=0.0
5*      MF1=1
6*      NFASM2=NFASES-2
7*      NFASM1=NFASES-1
8*      DO 3500 JF=1, NFASM2
9*      JF1=JF
10*     JFK=JF+1
11*     DO 3300 KF=JFK, NFASM1
12*     KF1=KF
13*     KFL=KF+1
14*     DO 3100 LF=KFL, NFASES
15*     LF1=LF
16*     A1=AO
17*     3150 CONTINUE
18*     A2=AO
19*     3160 CONTINUE
20*     A3=100.0-A1-A2
21*     NTC3 = NTC3 + 1
22*     CALL CALMIX
23*     A2=A2+AO
24*     IF (A2 .GE. (100.-A1) ) GO TO 3170
25*     GO TO 3160
26*     3170 A1=A1+AO
27*     IF (A1 .GE. (100.-AO) ) GO TO 3100
28*     GO TO 3150
29*     3100 CONTINUE
30*     3300 CONTINUE
31*     3500 CONTINUE
32*     RETURN
33*     END

```

Figura 8.4.k (Continuación)

-394-

END OF COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

1*      SUBROUTINE COMBN
2*      COMMON / COMBIN / NFASES, NTC2, NTC3, NTC4
3*      COMMON / FINAL1 / A0, A1, A2, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
4*      NFASH3=NFASES-3
5*      NFASH2=NFASES-2
6*      NFASH1=NFASES-1
7*      DO 4500 JF=1, NFASH3
8*      JF1=JF
9*      JFK=JF+1
10*     DO 4400 KF=JFK, NFASH2
11*     KF1=KF
12*     KFL=KF+1
13*     DO 4300 LF=KFL, NFASH1
14*     LF1=LF
15*     LFM=LF+1
16*     DO 4200 MF=LFM, NFASES
17*     MF1=MF
18*     A1=A0
19*     4100 CONTINUE
20*     A2=A0
21*     4110 CONTINUE
22*     A3=A0
23*     4120 CONTINUE
24*     A4=100.0-A1-A2-A3
25*     NTC4 = NTC4 + 1
26*     CALL CALMIX
27*     A3=A3+A0
28*     IF (A3 .GE. (100.-A1-A2) ) GO TO 4130
29*     GO TO 4120
30*     4130 A2=A2+A0
31*     IF (A2 .GE. (100.-A1-A0) ) GO TO 4140
32*     GO TO 4110
33*     4140 A1=A1+A0
34*     IF (A1 .GE. (100.-A0-A0) ) GO TO 4200
35*     GO TO 4100
36*     4200 CONTINUE
37*     4300 CONTINUE
38*     4400 CONTINUE
39*     4500 CONTINUE
40*     RETURN
41*     END

```

Figura B.4.k (Continuación)

```

1*      SUBROUTINE CALMIX
2*      COMMON / ENTRA1 / VGN8(40), SLOPE(40), NCATF(40), NFM(40)
3*      COMMON / ENTRA2 / VGPAT(40,10), VGN17(40)
4*      COMMON / FINAL1 / AQ, A1, A2, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
5*      COMMON / FINAL2 / SLOPM, ORDM, VGN8M, KMIXTA(10)
6*      COMMON / INDICA / INDEXM(10), IKPR
7*      VGN8M = (A1*VGN8(JF1) +A2*VGN8(KF1) +A3*VGN8(LF1) +A4*VGN8(MF1)
8*             ) / 100.0
9*      VGN17M = ( A1*VGN17(JF1) +A2*VGN17(KF1) +A3*VGN17(LF1)
10*            +A4*VGN17(MF1) ) / 100.0
11*      SLOPM=(ALOG10(VGN17M/VGN8M))/9.0
12*      ORDM=(ALOG10(VGN8M))-(8.0*SLOPM)
13*      DO 200 J=1, NPAT
14*      VGPATM = ( A1*VGPAT(JF1,J) +A2*VGPAT(KF1,J) +A3*VGPAT(LF1,J)
15*            +A4*VGPAT(MF1,J) ) / 100.0
16*      XIDEX=100.0*((ALOG10(VGPATM))-ORDM)/SLOPM)
17*      INDEXM(J)=INT(XIDEX+ 0.5 )
18*      200 CONTINUE
19*      CALL COMPAR
20*      RETURN
21*      END

```

Figura 8.4.k (Continuación)

-396-

END OF COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

1*      SUBROUTINE COMPAR
2*      COMMON / ENTRA1 / VGN8(40), SLOPE(40), NCATF(40), NFM(40)
3*      COMMON / CALCUL / AISOP(120), NTVFM(40), NP11
4*      COMMON / FINAL1 / A0, A1, A2, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
5*      COMMON / FINAL2 / SLOPH, ORDM, VGN8M, KMIXTA(10)
6*      COMMON / FINAL3 / THEJOR(120,5,22), VALIDA(22), IPROB(120), NP12
7*      COMMON / FINAL4 / SIMPLE(120,2,14), ITOT(120)
8*      COMMON / DATPRO / KFPR(120,10), LIMSUP(120,10), LIMINF(120,10),
9*      I IRROR(120,10), ISCUAL(10), NFPR
10*     COMMON / INDICA / INDEXM(10), IKPR
11*     ICONT = 0
12*     DO 200 I = 1, NFPR
13*     IPROB (I) = 0
14*     AISOP(I) = 0.0
15*     200 CONTINUE
16*     DO 500 KPR=1, NFPR
17*     IKPR=KPR
18*     ASDIF = 0
19*     DO 400 JP=1, NPAT
20*     IF((INDEXM(JP).GE.LIMINF(KPR,JP)).AND.(INDEXM(JP).LE.LIMSUP(KPR,JP
21*     1))) GO TO 600
22*     GO TO 500
23*     600 KMIXTA(JP)=INDEXM(JP)-ISCUAL(JP)
24*     ASDIF = ASDIF + (KMIXTA(JP)-KFPR(KPR,JP))**2
25*     400 CONTINUE
26*     ITOT (KPR) = ITOT (KPR) + 1
27*     IF (ICONT .NE. 0) GO TO 350
28*     VALIDA (1) = JF1
29*     VALIDA (2) = KF1
30*     VALIDA (3) = LF1
31*     VALIDA (4) = MF1

```

Figura 8.A.k (Continuación)

```

32*         VALIDA (5) = A1
33*         VALIDA (6) = A2
34*         VALIDA (7) = A3
35*         VALIDA (8) = A4
36*         VALIDA (9) = SLOPM
37*         VALIDA (13) = ORDM
38*         VALIDA (11) = VGN8M
39*         DO 300 JP = 1, NPAT
40*         JP11 = JP + 11
41*         VALIDA (JP11) = KMIXTA (JP)
42*     300 CONTINUE
43*         ICONT = 1
44*     350 IPROB (KPR) = KPR
45*         AISDP(KPR) = SQRT(ASDIF)
46*         NTVFM(JF1) = NTVFM(JF1) + 1
47*         NTVFM(KF1) = NTVFM(KF1) + 1
48*         IF (A3 .EQ. 0) GO TO 500
49*         NTVFM(LF1) = NTVFM(LF1) + 1
50*         IF (A4 .EQ. 0) GO TO 500
51*         NTVFM(MF1) = NTVFM(MF1) + 1
52*     500 CONTINUE
53*         CALL OPTIMA
54*         RETURN
55*         END

```

Figura B.4.k (Continuación)

END OF COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

1*      SUBROUTINE OPTIMA
2*      COMMON / CALCUL / AISDP(120), NTVFM(40), NP11
3*      COMMON / FINAL1 / A0, A1, A2, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
4*      COMMON / FINAL2 / SLOPM, ORDM, VGNBM, KMIXTA(10)
5*      COMMON / FINAL3 / TMEJOR(120,5,22), VALIDA(22), IPROB(120), NP12
6*      COMMON / FINAL4 / SIMPLE(120,2,14), ITOT(120)
7*      COMMON / DATPRO / KFPR(120,10), LIMSUP(120,10), LIMINF(120,10),
8*      1 IRROR(120,10), ISQUAL(10), NFPR
9*      DO 9000 I = 1, NFPR
10*     IF ( I .EQ. IPROB(I) ) GO TO 9100
11*     GO TO 9000
12* 9100 DO 9200 J = 1, 5
13*     IF ( TMEJOR(I,J,9) .EQ. 0.) GO TO 9300
14*     GO TO 9200
15* 9300 DO 9400 K = 1, NP11
16*     TMEJOR (I, J, K) = VALIDA (K)
17* 9400 CONTINUE
18*     TMEJOR(I, J, NP12) = AISDP(I)
19*     IF ( TMEJOR (I,J,9) .NE. 0.) GO TO 9000
20* 9200 CONTINUE
21*     PERDER = AMAX1 ( TMEJOR(I,1,NP12) , TMEJOR(I,2,NP12) , TMEJOR(I,3,
22* 1 NP12) , TMEJOR(I,4,NP12) , TMEJOR(I,5,NP12) , AISDP(I))
23*     IF (AISDP(I) .EQ. PERDER ) GO TO 9000
24*     DO 9500 L = 1, 5
25*     IF ( TMEJOR(I,L,NP12) .EQ. PERDER ) GO TO 9600
26* 9500 CONTINUE
27* 9600 DO 9700 M = 1, NP11
28*     TMEJOR (I,L,M) = VALIDA(M)
29* 9700 CONTINUE
30*     TMEJOR(I, L, NP12) = AISDP(I)
31* 9000 CONTINUE
32*     RETURN
33*     END

```

END OF COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

```

1*      SUBROUTINE ESCRIT
2*      DIMENSION NCF(5)
3*      DIMENSION ICTESP (25), ICOMP (5), ICTE (25)
4*      COMMON / CALCUL / AISDP(120), NTVFM(40), NP11
5*      COMMON / IDENTF / CLAVE (5,20)
6*      COMMON / COMBIN / NFASES, NTC2, NTC3, NTC4
7*      COMMON / ENTRA1 / VGNB(40), SLOPE(40), NCATP(40), NFM(40)
8*      COMMON / ENTRA4 / SLOPPR(120), VGNBPR(120), IFFPR(120,10), NCATP(120)
9*      1, NFP(120)
10*     COMMON / FINAL1 / AQ, A1, AZ, A3, A4, JF1, KF1, LF1, MF1, NPAT
11*     COMMON / FINAL3 / THEJOR(120,5,22), VALIDA(22), IPROB(120), NP12
12*     COMMON / FINAL4 / SIMPLE(120,2,14), ITOT(120)
13*     COMMON / DATPRO / KPPR(120,10), LIMSUP(120,10), LIMINF(120,10),
14*     1 IRROR(120,10), ISQUAL(10), NFPW
15*     COMMON / IFSIMP / ISIM(120,2)
16*     NPAT3 = NPAT + 3
17*     NPAT4 = NPAT + 4
18*     WRITE (6,8010) ( CLAVE(I,ICL), ICL = 1, 20)
19*     WRITE (6,9000)
20*     WRITE (6,4050) NTC2, NTC3, NTC4
21*     WRITE (6,4060)
22*     DO 3100 MK=1, NFASES
23*     WRITE (6,4070) MK, NFM(MK), NCATP(MK), NTVFM(MK)
24* 3100 CONTINUE
25*     DO 3000 KPR = 1, NFPW
26*     WRITE (6,8010) ( CLAVE(I,ICL), ICL = 1, 20)
27*     WRITE (6,4100) KPR, NFP(KPR), NCATP(KPR)
28*     IDEL = 0
29* 3200 DO 3500 I = 1, 2
30*     IF ( SIMPLE (KPR,I,1) .EQ. 0. ) GO TO 3500
31*     JL=ISIM(KPR,I)
32*     WRITE (6,4300) NFM(JL), NCATP(JL)
33*     WRITE (6,4400) SIMPLE(KPR,I,1), SIMPLE(KPR,I,2), SIMPLE(KPR,I,3)
34*     DO 3250 K=4, NPAT3
35*     ICTESP (K) = INT(SIMPLE(KPR,I,K))
36* 3250 CONTINUE
37*     WRITE (6,5100) ( J, J=1, NPAT)
38*     WRITE(6,4600) (ICTESP(K), K=4, NPAT3), SIMPLE(KPR,I,NPAT4)
39*     IDEL = 1
40* 3500 CONTINUE
41*     IF ( IDEL .EQ. 0 ) GO TO 3600
42*     GO TO 3700
43* 3600 WRITE (6,4200)
44* 3700 IF ( THEJOR (KPR,I,9) .EQ. 0. ) GO TO 3650
45*     WRITE (6,8010) ( CLAVE(I,ICL), ICL = 1, 20)
46*     WRITE (6,4100) KPR, NFP(KPR), NCATP(KPR)
47*     WRITE ( 6,4700 ) ITOT(KPR)
48*     DO 3800 J = 1, 5
49* 2000 IF (THEJOR (KPR,J,9) .EQ. 0. ) GO TO 3000
50*     DO 3850 K = 1, 4

```

Figura 8.4.k (Continuación)

```

51*      ICOMP(K) = INT ( THEJOR (KPR,J,K) )
52*      ICO = ICOMP(K)
53*      NCF(K) = NCATF(ICO)
54*      ICOMP(K) = NFM(ICO)
55*      3850 CONTINUE
56*      WRITE (6,4800) ( ICOMP(K), NCF(K), K=1, 4)
57*      WRITE (6,4900) ( THEJOR(KPR,J,K), K = 5, 8 )
58*      WRITE (6,5000) ( THEJOR(KPR,J,K), K = 9, 11)
59*      DO 3860 K=12, NP11
60*      ICTE(K) = INT ( THEJOR(KPR,J,K) )
61*      3860 CONTINUE
62*      WRITE (6,5100) ( K, K = 1, NPAT )
63*      WRITE(6,5200) (ICTE(K), K=12, NP11), THEJOR(KPR,J,NP12)
64*      3800 CONTINUE
65*      GO TO 3000
66*      3650 WRITE (6,8010) ( CLAVE11,ICL), ICL = 1, 20)
67*      WRITE(6,4100) KPR, NFP(KPR), NCATF(KPR)
68*      WRITE (6,4650)
69*      3000 CONTINUE
70*      RETURN
71*      8010 FORMAT ( 1H1, 20X, 20A4, // )
72*      4000 FORMAT ( 1H0, '***** FASES ENCONTRADAS', /// )
73*      4050 FORMAT (1H0,'NUMERO DE COMBINACIONES BINARIAS',I8,8X,'TERNARIAS',
74*      1I10,8X,'CUATERNARIAS',I12)
75*      4060 FORMAT(1H0,10X,'NUMERO TOTAL DE VECES QUE CADA FASE A MEZCLAR INTE
76*      1RVIENE EN TODAS LAS SOLUCIONES MIXTAS')
77*      4070 FORMAT(1H0,I4,2X,'FASE',I7,5X,'NO. CAT. MCREY.',I8,5X,'NO. DE VECE
78*      1S PRESENTE EN LAS SOLUCIONES',I9)
79*      4100 FORMAT(1H ,I4,2X,'FASE PROBLEMA A SUSTITUIR', I5, 10X,
80*      1 'N. CAT. P.', I8, // )
81*      4200 FORMAT ('0', 5X, 'NO HAY FASE SIMPLE QUE LA SUSTITUYA ')
82*      4300 FORMAT ('0', 5X, 'ESTA FASE PROBLEMA PUEDE SER SUSTITUIDA POR LA S
83*      1IMPLE',I9,3X,'N. CAT. F.',I7,3X,'CON LOS SIGUIENTES PARAMETROS' )
84*      4400 FORMAT ('0', 10X, 'SLOPE', F10.6, 8X, 'ORDENADA EN ORIGEN',F10.6,
85*      1 8X, 'VG. OCTANO', F10.3, // )
86*      4600 FORMAT(1H ,5X,'CONSTANTES EN SIMPLE',3X,10(I5,2X),5X,F10.2,/)
87*      4650 FORMAT ( '0', 5X, 'NO HAY NINGUNA FASE MIXTA QUE LA SUSTITUYA ' )
88*      4700 FORMAT ( ' ', 5X,'NUMERO TOTAL DE FASES MIXTAS ENCONTRADAS QUE SUST
89*      1ITUYEN A LA PROBLEMA', I8, 5X, 'DE LAS CUALES LAS MEJORES SON',/)
90*      4800 FORMAT (1H0, 5X, 'MIXTA DE FASES', 13X, 4(I4,'-',I5,4X) )
91*      4900 FORMAT (1H ,5X, 'COMPOSICION EN ',10X, 4(F10.2, 3X), / )
92*      5000 FORMAT (1H ,10X, 'SLOPE', F10.6, 8X, 'ORD. ORIGEN', F10.6, 8X,
93*      1 'VG. OCTANO', F10.3, / )
94*      5100 FORMAT(1H ,5X,'PATRONES',15X,10(I5,2X),'SORT(SUMA DIFCIAS**2)')
95*      5200 FORMAT(1H ,5X,'CONSTANTES EN MIXTA',4X,10(I5,2X),5X,F10.2,/)
96*      END

```

END OF COMPILATION: NO DIAGNOSTICS.

8.5.2. Programa VGI

— Lenguaje: BASIC.

Puesta a punto y procesado en un microordenador HP-9830A.

— Objeto del programa:

La determinación de las magnitudes de retención ajustadas correctas, el volumen de retención específico y los índices de retención, calculados de distintas maneras, de los solutos eluidos en un cromatograma.

— Descripción general y estructura:

Partiendo de los datos experimentales precisos y de los datos de retención de una serie de compuestos, determina para ellos sus tiempos de retención ajustados y los volúmenes de retención específicos.

Usando los tiempos de las n-parafinas, realiza sobre ellos una aplicación del "metodo exacto del calculador", y determina la recta de la representación logarítmica. A partir de esta recta establece los tiempos de retención ajustados correctos para las n-parafinas y demás solutos, recalcula sus volúmenes de retención específicos, y obtiene para aquellas los índices de retención a partir de esa recta, y para éstos los índices de retención aplicando la fórmula de Kováts y los deducidos de la recta.

Por último, carga los resultados finales en un archivo de cinta magnética.

El programa se ha estructurado en forma de un programa principal y una subrutina a la que se accede siempre desde el mismo punto.

a) Programa principal.

La figura 8.5.a muestra el diagrama de flujo de este programa.

En una primera etapa calcula con los datos precisos de las magnitudes de operación, el valor del coeficiente que multiplicado por el tiempo de retención ajustado de un soluto dará su volumen de retención específico.

A continuación, calcula con las retenciones experimentales de las n-parafinas y solutos presentes en el cromatograma sus tiempos de retención ajustados y volúmenes de retención específicos aproximados.

Una vez introducidos el compuesto y el límite de corrección, así como el factor de acortamiento, selecciona las n-parafinas que van a ser utilizadas en los ajustes por mínimos cuadrados, y a continuación pasa al algoritmo de corrección. Este algoritmo realiza de forma iterativa los ajustes y correcciones correspondientes de los tiempos de retención ajustados de las n-parafinas consideradas, hasta que en un momento determinado la corrección a aplicar sea menor que el límite de corrección o se rebase el número de iteraciones permitidas.

En cualquier caso, se calcula el tiempo muerto matemático, y a partir de éste los tiempos de retención ajustados correctos de las n-parafinas y de más solutos y sus volúmenes de retención específicos. Simultáneamente se calcula para cada n-parafina, el índice de retención a partir de la recta que ha dado lugar al tiempo muerto matemático, y para cada uno de los otros solutos los índices de retención calculados por la aplicación de la fórmula de Kováts, ajustados al t_M y al TMM, y el deducido a partir de la mencionada recta.

Por último, se almacenan los resultados en un archivo de cinta magnética.

El programa va imprimiendo los resultados a medida que los genera.

b) Subrutina de ajuste por mínimos cuadrados.

Es análoga a la presentada para el programa TM6FA, de ahí que se omite su descripción.

— Listado:

La figura 8.5.b ofrece el listado completo del programa VGI.

— Datos de entrada:

Se introducen por consola.

Dado que quedan suficientemente descritos con los textos que aparecen en pantalla se omite su explicación.

— Resultados finales:

La figura 8.5.c ofrece una salida completa de resultados para el caso general de un cromatograma que incluye n-parafinas y otros solutos (p. ej. patrones de McReynolds), siendo los textos presentes suficientemente explicativos de los parámetros a que hacen referencia.

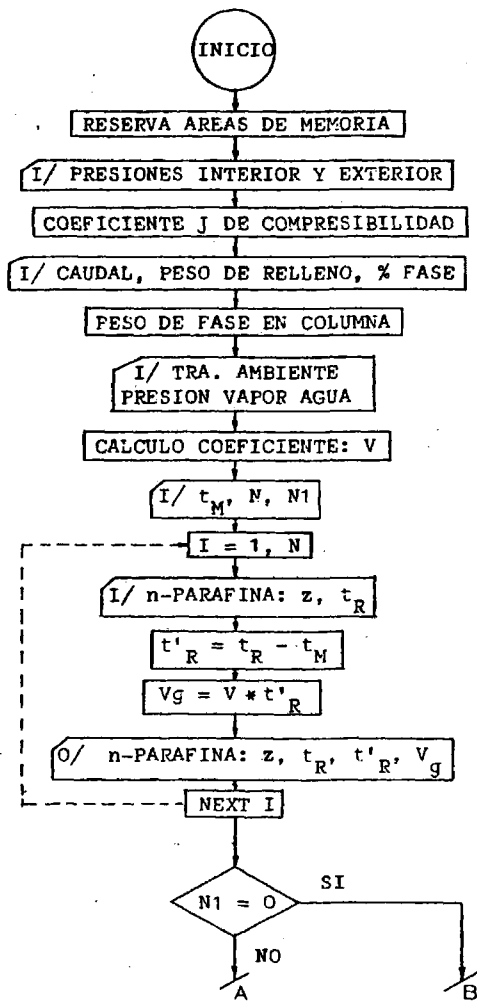


Figura 8.5.a

Programa VGI

Diagrama de flujo

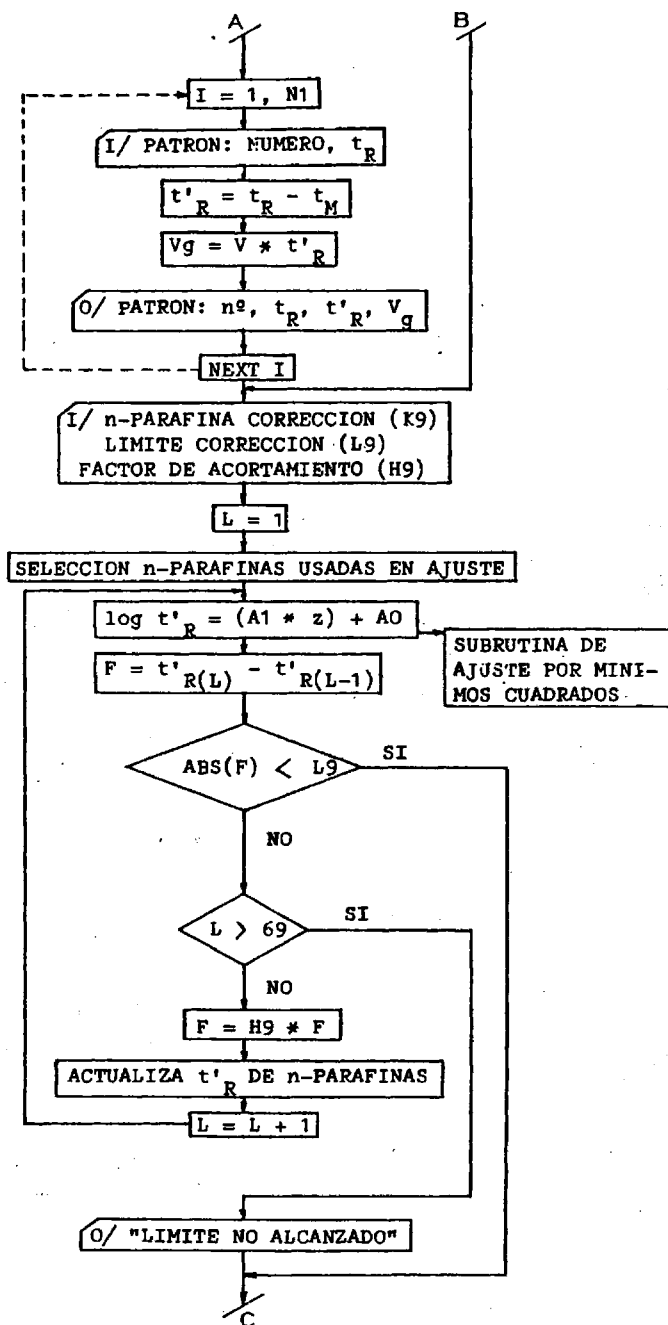


Figura 8.5.a (Continuación)

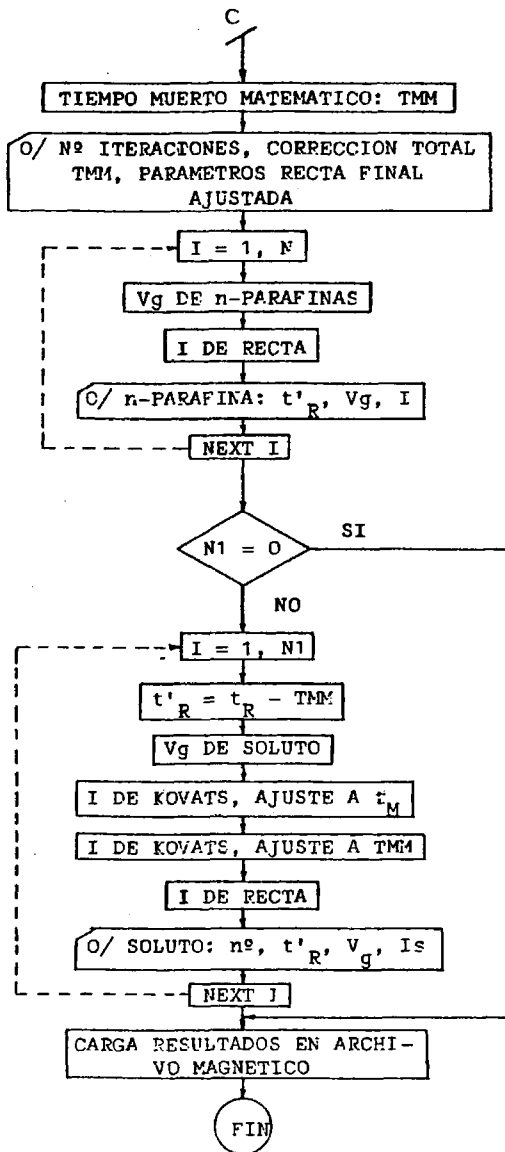


Figura 8.5.a (Continuación)

```
10 REM PROGRAMA CALCULO DE TM, VG E IR DE N-PARAFINAS Y PATRONES DE MCREYNOLDS
20 REM VG=((TR-TM)*J*F0/NL)*(273.16/TR)*((P0-PW)/P0)
30 REM IR=100*(Z+(LGT(T*RX/T*P2)/LGT(T*R(Z+1)/T*P2)))
40 PRINT LIN4
50 DIM ZIE(10),NSI(10),TI(10)
60 DIM AIL(10),ESI(10),CI(10)
70 DIM XI(10),YI(10),EI(70)
80 DIM II(3,10)
90 DISP "REF. CROM., TRA COLUMN":
100 INPUT Y,T
110 REM F9:NO. DE FILE DONDE SE GUARDAN RESULTADOS QUE ESTAN EN LA MATRIZ I(3,10)
120 F9=(Y-INT(Y))*1000
130 DISP "FILE DE PARTIDA I(60, 170.):":
140 INPUT F8
150 F9=F9+F8
160 DISP "FECHA: DIA, MES, YEAR":
170 INPUT F1,F2,F3
180 PRINT " REF. CROM. OY="Y;"FECHA:"F1F2F3;"TRA. COLUMN C.:"T
190 PRINT LIN2
200 REM CALCULO FACTOR J DE COMPRESIBILIDAD DE JAMES Y MARTIN
210 DISP "INL PRESS.(KG/CM2)-OUT PRESS.(MM HG)":
220 INPUT P,P0
230 P1=P0+P*735.559
240 J0=(3/2)*(((P1/P0)+2-1)/((P1/P0)+3-1))
250 WRITE (15,1560)
260 WRITE (15,1570)P,P1,P0,J0
270 DISP "FLOW(NL/MIN)":
280 INPUT F0
290 WRITE (15,1580)F0
300 F0=F0/60
310 DISP "GRS. RELLENO, % FASE":
320 INPUT N0,P9
330 N9=(N0*P9)/100
340 WRITE (15,1590)N0,P9,N9
350 DISP "TRA AMBIENTE, PRESS. VAPOR AGUA ":
360 INPUT T0,P2
370 WRITE (15,1600)T0,P2
380 V0=(J0*F0)/N9
390 V1=273.16/(T0+273.16)
400 V2=(P0-P2)/P0
410 V=V0*V1*V2
420 REM V:COEF POR EL QUE SE MULTIPLICA EL TR-TM PARA OBTENER EL VG ESPECIFICO
430 WRITE (15,1610)V
440 MAT I=ZER
450 DISP "T. MUERTO INICIAL(CH4)(SEG)":
450 INPUT T0
470 PRINT TAB10"TM INICIAL(CH4),SEG.:"T0
480 PRINT
490 DISP "NO. DE PARAFINAS":
500 INPUT N
```

Figura 8.5.b

Programa VGI

Listado

```
510 WRITE (15,1630)
520 FOR I=1 TO N
530 DISP I;"N-PARAFINA:Z, TR(EG):"
540 INPUT Z(I),W(I)
550 T(I)=W(I)-T0
560 G=V*T(I)
570 WRITE (15,1630)Z(I),W(I),T(I),G
580 NEXT I
590 DISP "NO. PATRONES:"
600 INPUT N1
610 IF N1=0 THEN 700
620 WRITE (15,1640)
630 FOR I=1 TO N1
640 DISP I;"PATRON: NO., TP(SEG):"
650 INPUT A(I),B(I)
660 C(I)=B(I)-T0
670 H=V*C(I)
680 WRITE (15,1630)A(I),B(I),C(I),H
690 NEXT I
700 PRINT LINC
710 DISP "N-PARAFINA Y LIMITE CORRECCION:"
720 INPUT K8,L9
730 DISP "FACTOR DE ACORTAMIENTO:"
740 INPUT H9
750 PRINT "PARAFINA CORRECCION:"K8;"LIMITE CORRECCION:"L9;"FACTOR ACORT.:"H9
760 REM PREPARACION DE DATOS PARA CARGAR LA SUBROUTINA L.S.F.
770 L=1
780 FOR J=1 TO N
790 IF Z(J)=K8 THEN 810
800 NEXT J
810 I=1
820 X(I)=Z(J)
830 Y(I)=LGT(I)
840 J=J+1
850 IF J>N THEN 880
860 I=I+1
870 GOTO 820
880 N2=I
890 GOSUB 1760
900 REM: E(L) ES LA VARIABLE DONDE SE CARGA EL T.P. DE LA PARAFINA DE CORRECCION
910 REM SACADO DE LA LOG-FLOT. L ES EL CONTADOR DEL NUMERO DE AJUSTES
920 E(L)=A1*K8+A0
930 E(L)=10*E(L)
940 FOR J=1 TO N
950 IF K8=Z(J) THEN 970
960 NEXT J
970 F=E(L)-T(J)
980 IF ABS(F)<L9 THEN 1070
990 IF L>69 THEN 1060
1000 F=H9+F
1010 FOR I=1 TO N
1020 T(I)=T(I)+F
1030 NEXT I
1040 L=L+1
1050 GOTO 780
1060 WRITE (15,1650)
1070 REM TIEMPO ADERTO CALCULADO T1
1080 T1=W(J)-T(J)
1090 WRITE (15,1670)
1100 WRITE (15,1680)X(I),T(I)-(W(I)-T0),T1
1110 REM PARAMETROS DE LA RECTA DEFINITIVA
1120 WRITE (15,1690)
1130 D0=A0+LGT(V)
1140 WRITE (15,1650)A1,D0,R
1150 PRINT
1160 REM CALCULO DE INDICES Y VS PARA EL AJUSTE
1170 WRITE (15,1700)
1180 FOR I=1 TO N
1190 G=V*T(I)
1200 Z=-(LGT(I))-A0/A1
1210 Z=100*Z
1220 WRITE (15,1710)Z(I),T(I),G,Z
```

Figura 8.5.b (Continuación)

```

1230 I(1,Z(I)-4)=G
1240 NEXT I
1250 IF N1=0 THEN 1550
1260 REM CALCULO DE LOS INDICES DE RETENCION
1270 WRITE (15,1720)
1280 WRITE (15,1730)
1290 FOR I=1 TO N1
1300 D(I)=B(I)-T1
1310 H=V*D(I)
1320 FOR J=1 TO N
1330 F=0=0
1340 IF D(I)<T(J) OR D(I)>T(N) THEN 1480
1350 IF D(I)>T(J) AND D(I)<T(J+1) THEN 1390
1360 F=0=100*Z(J)
1370 IF D(I)=T(J) THEN 1480
1380 NEXT J
1390 REM INDICES POR FORMULA DE KOVATS
1400 REM 1. CON DATOS DE PARTIDA(P)
1410 L1=LGT((E(I)-T0)/(M(I)-T0))
1420 L2=LGT((M(J)-T0)/(M(J)-T0))
1430 F=100*(Z(J)+(L1/L2)*(Z(J+1)-Z(J)))
1440 REM 2. CON DATOS CORREGIDOS(Q)
1450 M1=LGT(D(I)/T(J))
1460 M2=LGT(T(J+1)/T(J))
1470 Q=100*(Z(J)+(M1/M2)*(Z(J+1)-Z(J)))
1480 REM 3. SACADO DE RECTA LOG-LOT
1490 Z=(LGT(D(I)-A0)/A1)
1500 Z=100*Z
1510 WRITE (15,1740)A(I),D(I),H,F,Q,Z
1520 I(2,A(I))=H
1530 I(3,A(I))=Z
1540 NEXT I
1550 STORE DATA F9,1
1560 FORMAT 10X,"P INLET(KG/CM2)",4X,"P INLET(MM HG)",4X,"P ATM.(MM HG)",9X,"J"
1570 FORMAT 10X,F10.3,8X,F12.3,5X,F12.3,8X,F10.5,
1580 FORMAT 10X,"FLOW RATE(ML/MIN)",F10.4,
1590 FORMAT "GRAMOS RELLENO",F9.4,3X,"% FASE",F10.4,3X,"GRAMOS FASE",F10.4,
1600 FORMAT 10X,"TRA AMB. C.",F8.1,4X,"P. VAPOR AGUA A ESA TRA(MM HG)",F10.3,
1610 FORMAT 10X,"COEF QUE MULTIPLIC. POR (TR-TM)(SEG) DA EL VG ESPECIF.",F12.6
1620 FORMAT "N-PARAFINA",6X,"T. RET.",6X,"T. RET. ADJ.",5X,"VG. RET. ESPECIF.",
1630 FORMAT F7.0,5X,F10.1,5X,F10.1,5X,F15.4
1640 FORMAT 2,4X,"PATRON",7X,"T. RET.",5X,"T. RET. ADJ.",5X,"VG. RET. ESPEC",
1650 FORMAT 10X,"SLOPE",F10.6,4X,"ORDENADA",F12.6,4X,"COEF. CORR.",F12.6
1660 FORMAT 2,"NO SE HA ALCANZADO EL LIMITE EN EL AJUSTE"
1670 FORMAT 2,16X,"CORRECCIONES",5X,"CORRECCION",9X,"T. MUERTO CALCULADO",
1680 FORMAT 13X,F10.0,9X,F10.4,13X,F10.4,2,
1690 FORMAT 15X,"PARAMETROS DE RECTA DEFINITIVA: LGT(VG)=(A1*Z)+A0",
1700 FORMAT 10X,"PARAF.",5X,"T ADJ CALC",5X,"VG CALCULADO",5X,"INDICE DE RECTA"
1710 FORMAT 7X,F6.0,6X,F10.4,6X,F10.4,8X,F12.3
1720 FORMAT 2,18X,"INDICES DE RETENCION DE LOS PATRONES",
1730 FORMAT "PAT",9X,"T ADJ",9X,"VG",9X,"I KOVATS",3X,"I RECTA",
1740 FORMAT F3.0,3X,F12.4,2X,F10.4,2X,3F12.2
1750 GOTO 1910
1760 REM L.S.F., Y=(A1*X)+A0. LINEA DE REGRESION DE Y SOBRE X
1770 X1=X2=Y1=Y2=Y3=0
1780 FOR I=1 TO N2
1790 X1=X1+X(I)
1800 X2=X2+X(I)*2
1810 Y1=Y1+Y(I)
1820 Y2=Y2+Y(I)*Y(I)
1830 Y3=Y3+Y(I)*2
1840 NEXT I
1850 A1=(N2*Y2-X1*Y1)/(N2*X2-X1*2)
1860 A0=(Y1-A1*X1)/N2
1870 D1=N2*Y3-Y1*2
1880 D2=N2*X2-X1*2
1890 R=(N2*Y2-X1*Y1)/(SQR(D2*D1))
1900 RETURN
1910 PRINT LIN2
1920 PRINT "PROGRAMA CONCLUIDO"
1930 PRINT LIN4
1940 END

```

Figura 8.5.b (Continuación)

REF. CROM. 07- 22.011 FECHA: 10 10 1978 TRA. COLUMN C.: 120

P INLET (KG/HR) P INLET (MM HG) P ATH. (MM HG) J
 0.640 1176.758 706.800 0.73465

FLOW RATE (ML/MIN): 10.0446

GRAMOS RELLENO: 2.4672 % FASE: 14.3334 GRAMOS FASE: 0.3536

TRA. ANE. C.: 34.0 P. VAPOR ACUA A PEA TRACHM HG: 22.377

COEF. DE MULTIPLOC. POR (T-TI) / SEG. DE EL VG ESPECIF.: 0.309553

TI INICIAL (CH4) / SEG.: 44

H-PARAFINA	T. RET.	T. RET. ADJ.	VG. RET. ESPECIF.
5	54.0	10.0	3.0956
6	62.0	18.0	5.5721
7	78.0	34.0	10.5251
8	106.0	62.0	19.1929
9	156.0	113.0	34.6711
10	244.0	200.0	61.9126
11	392.0	355.0	109.8949
12	673.0	629.0	194.7152

PATRON	T. RET.	T. RET. ADJ.	VG. RET. ESPEC
6	114.0	70.0	21.6694
5	201.0	157.0	49.6014

PARAFINA CORRECCION 6 - LIMITE CORRECCION 1.00000E-05 FACTOR ADOPT. 3

CORRECCIONES	CORRECCION	T. MUERTO CALCULADO
11	2.8381	41.1619

PARAMETROS DE RECTA DEFINITIVA: LGT(VG)=(A1+Z)+A0

SLOPE: 0.246976 ORDENADA: -0.672251 COEF. CORR.: 1.000000

PARAF.	T ADJ CALC	VG CALCULADO	INDICE DE RECTA
5	12.8381	3.9742	514.827
6	20.8381	6.4507	600.000
7	36.8381	11.4037	700.187
8	64.8381	20.0715	799.603
9	114.8381	35.1497	900.121
10	202.8381	62.7212	1000.156
11	357.8381	110.7735	1099.908
12	631.8381	145.9388	1199.355

INDICES DE RETENCION DE LOS PATRONES

PAT	T ADJ	VG	I LOMATS	I COM. COE.	I FELTA
6	72.8381	27.4480	820.52	820.35	820.00
5	159.8381	49.4800	950.25	950.12	950.00

PROGRAMA CONCLUIDO

Figura 8.5.c

Programa VGI

Salida de resultados

8.5.3. Programa ESTAD

— Lenguaje: BASIC

Puesta a punto y procesado en un microordenador HP-9830A.

— Objeto del programa:

Cálculo de las medias, desviaciones estandar y varianzas de hasta diez grupos de medidas cromatográficas, almacenadas en archivos de cinta magnética, con la posibilidad de exclusión de algunos valores.

— Descripción general y estructura:

Partiendo de hasta diez grupos de medidas, el programa determina para cada grupo una serie de parámetros estadísticos. Una vez realizado esto, permite excluir en cada grupo de medidas los valores de aquellas que se deseen, actualiza cada grupo de valores y vuelve a calcular para cada uno los parámetros estadísticos. El ciclo se repite tantas veces como se desee.

La figura 8.6.a muestra el diagrama de flujo de este programa, que carece de subrutinas programadas. Su estructura es lineal y la ejecución directa. Se inicia con la entrada de datos, que fundamentalmente extrae de archivos en cinta magnética, y a continuación ejecuta para cada grupo de datos el algoritmo de cálculo de los parámetros estadísticos. Una vez calculados, consulta la posibilidad de excluir valores de los grupos de datos. Si la contestación es afirmativa, se actualizan los valores de cada grupo, y con los nuevos datos vuelve a ejecutar el mencionado algoritmo tras lo cual repite la consulta anterior. Cuando la respuesta es negativa finaliza la ejecución.

— Listado:

La figura 8.6.b presenta el listado de este programa.

— Datos de entrada:

Se introducen por consola y por lectura en archivo magnético.

Los datos requeridos quedan suficientemente descritos en los textos que se incluyen en el listado.

— Resultados finales:

Como muestra de los mismos se presenta un ejemplo en la figura 8.6.c.

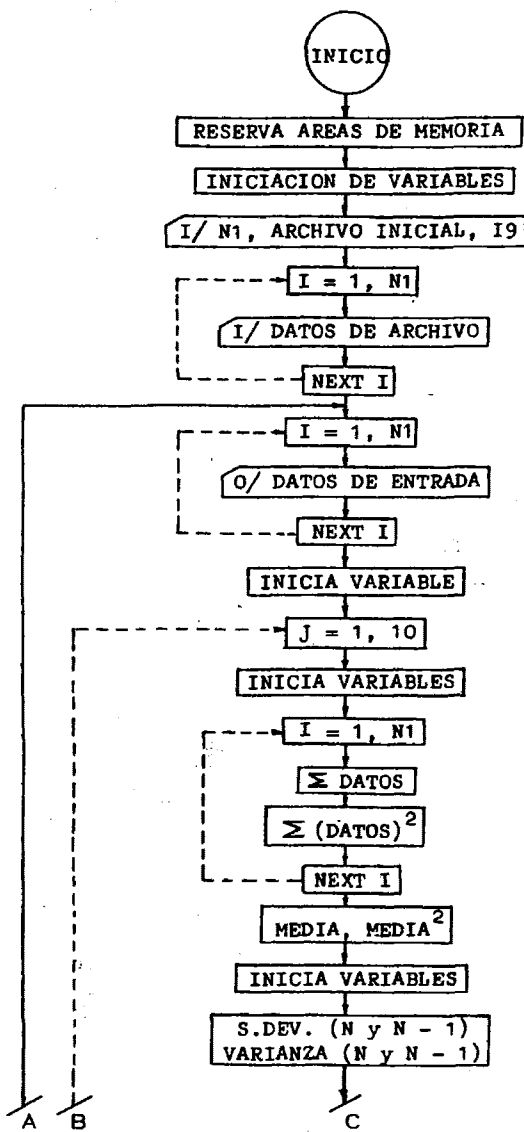


Figura 8.6.a

Programa ESTAD
Diagrama de flujo

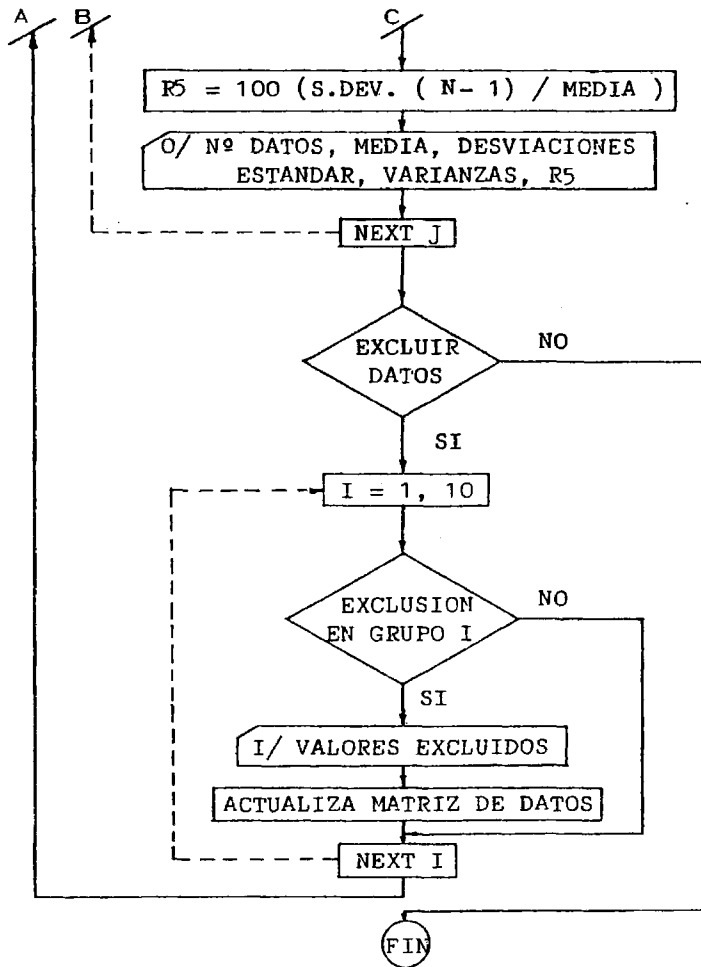


Figura 8.6.a (Continuación)

```
10 REM CALCULO DE LA MEDIA, S.DEV. Y VAR. DE VG. E IR. DE CROMATOGRAMAS
20 DIM A(3,10)
30 DIM B(10,10),X(10),K(10)
40 MAT B=ZER
50 PRINT LIN3
60 DISP "MONTAR CINTA DATOS, CONT EXECUTE"
70 STOP
80 DISP "NUMERO TOTAL DE CROMATOGRAMAS":
90 INPUT N1
100 DISP "PRIMER CROMATOGRAMA Y FILE":
110 INPUT C1,C3
120 DISP "CALCULO: VG PARAFINAS INPUT:1, VG PATRONES:2, IA PATRONES:3":
130 INPUT I9
140 FOR I=1 TO N1
150 LOAD DATA C3,A
160 C2=C3+1
170 FOR J=1 TO 10
180 B(I,J)=A(I9,J)
190 NEXT J
200 NEXT I
210 REMIND
220 IF I9>1 THEN 270
230 FOR L=1 TO 10
240 K(L)=L+4
250 NEXT L
260 GOTO 330
270 FOR L=1 TO 10
280 K(L)=L
290 NEXT L
300 IF I9=3 THEN 360
310 WRITE (15,1180)
320 GOTO 370
330 WRITE (15,1140)
340 WRITE (15,1130)K(1),K(2),K(3),K(4),K(5),K(6),K(7),K(8),K(9),K(10)
350 GOTO 380
360 WRITE (15,1170)
370 GOTO 340
380 FOR I=1 TO N1
390 B1=B(I,1)
400 B2=B(I,2)
410 B3=B(I,3)
420 B4=B(I,4)
430 B5=B(I,5)
440 B6=B(I,6)
450 B7=B(I,7)
460 B8=B(I,8)
470 B9=B(I,9)
480 B0=B(I,10)
490 IF I9=3 THEN 520
500 WRITE (15,1150)I+C1-1,B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7,B8,B9,B0
510 GOTO 530
520 WRITE (15,1160)I+C1-1,B1,B2,B3,B4,B5,B6,B7,B8,B9,B0
530 NEXT I
540 PRINT LIN2
550 REM CALCULO DE LA MEDIA, S.DEV. Y VAR.
560 MAT X=ZER
```

Figura 8.6.b

Programa ESTAD

Listado

```
570 FOR J=1 TO 10
580 I1=X1-X2+X3=0
590 FOR I=1 TO N1
600 IF B(I,J)=0 THEN 640
610 X(I,J)=X(I,J)+B(I,J)
620 X2=X2+(B(I,J)*I)
630 I1=I1+1
640 NEXT I
650 IF I1=0 THEN 690
660 X1=X(I,J)/I1
670 X3=X(I,J)*I
680 R1=R2=R3=R4=R5=0
690 IF I1=0 THEN 730
700 R2=((X2/I1)-(X1*2))+(1/2)
710 IF I1<2 THEN 730
720 R4=((X2-(X3/I1))/(I1-1))+(1/2)
730 R3=R1*2
740 R4=R2*2
750 IF X1=0 THEN 770
760 R5=1000*(R4/X1)
770 IF I2=1 THEN 810
780 IF I2=3 THEN 840
790 WRITE (15,1210)J,I1
800 GOTO 850
810 J4=J+4
820 WRITE (15,1200)J4,I1
830 GOTO 850
840 WRITE (15,1210)J,I1
850 WRITE (15,1220)X1
860 WRITE (15,1230)R1,R3
870 WRITE (15,1240)R2,R4
880 WRITE (15,1250)R5
890 NEXT J
900 DISP "SE EXCLUYEN CROMATOGRAFAS SI=1, NO=0";
910 INPUT H1
920 IF H1=0 THEN 1200
930 PRINT LIN2
940 FOR J=1 TO 10
950 DISP "SOLUTO":J;"CUANTOS SE EXCLUYEN?";
960 INPUT H2
970 IF H2=0 THEN 1030
980 WRITE (15,1260)J,H2
990 P=1
1000 PRINT
1010 DISP P;"CROMATOGR. EXCLUIDO NUMERO?";
1020 INPUT H3
1030 PRINT TAB(15);"CROMATOGRAMA NUMERO: ";H3
1040 B((H3-C1+1),I)=0
1050 P=P+1
1060 IF P <= H2 THEN 1010
1070 PRINT
1080 GOTO 1100
1090 WRITE (15,1270)I
1100 NEXT I
1110 PRINT LIN3
1120 GOTO 220
1130 FORMAT "OV=1,30,10FT,0,/"
1140 FORMAT "30% VC. EXPERIMENTALES N-PREP/INS";2/
1150 FORMAT "F4,0,6X;10FT,2
1160 FORMAT "F4,0,6X;10FT,1
1170 FORMAT "26X; INDICES EXPERIMENTALES PATRONES HOREYVALD";3/
1180 FORMAT "26X; VC. EXPERIMENTALES PATRONES HOREYVALD";2/
1190 FORMAT "F3,0,10FT,0,/"
1200 FORMAT "/; N-PREP/INS";F10,0,10;"NUMERO DE DATOS: ";F10,0/
1210 FORMAT "/; PATRON HOREYVALD";F10,0,10;"NUMERO DE DATOS: ";F10,0/
1220 FORMAT "VARIOF MEDIO: ";F10,F15,4
1230 FORMAT "S DEV. (N-1)";F10,5,10;"VAR. (N-1)";F10,6
1240 FORMAT "S DEV. (N)";F20,6,10;"VAR. (N)";F20,6
1250 FORMAT "1000*(S DEV. (N-1)/MEDIA)";F10,3/
1260 FORMAT "X,"SOLUTO";F3,0,2X;"SE EXCLUYEN";F4,0,2;" CROMATOGRAFAS:"
1270 FORMAT "X,"SOLUTO";F3,0,2X;"NO SE EXCLUYEN NINGUNA DE CROMATOGRAFAS";/
1280 PRINT LIN2
1290 PRINT "FIN IS RUN"
1300 PRINT LIN4
1310 END
```

Figura 8.6.b (Continuación)

VG. EXPERIMENTALES N-PARAFINAS

OV-	5	6	7	8	9	10.	11	12	13
1	4.43	7.74	13.60	24.29	42.87	75.97	133.75	235.07	0.00
2	4.76	8.06	14.17	24.87	43.70	77.05	135.09	236.92	0.00
3	4.97	7.60	13.41	24.81	42.93	76.24	134.53	237.23	0.00
4	4.35	7.63	13.43	24.03	42.95	76.51	134.55	236.49	0.00
5	4.10	7.63	13.44	24.04	43.21	76.52	134.56	237.26	0.00
6	4.41	7.94	14.00	24.59	43.52	76.83	134.86	237.56	0.00
7	4.39	7.92	13.98	24.58	43.50	76.81	135.46	238.05	0.00
8	4.05	7.58	13.39	23.99	42.91	76.47	134.76	237.96	0.00
9	4.09	7.62	13.43	24.02	43.20	76.76	134.80	237.75	0.00
10	4.65	7.93	13.59	24.58	43.51	77.07	135.10	238.05	0.00
11	4.68	7.96	14.02	24.61	43.54	77.10	135.13	236.82	0.00
12	4.40	7.93	13.99	24.58	0.00	77.07	135.10	237.80	0.00
13	4.40	7.94	13.99	24.59	0.00	76.82	134.86	237.31	0.00
14	4.04	7.57	13.39	23.98	0.00	76.46	134.50	236.94	0.00
15	4.05	7.58	13.39	23.98	0.00	76.22	134.25	236.45	0.00
16	4.64	7.92	13.97	24.57	0.00	76.80	135.69	238.04	0.00
17	4.06	7.59	13.39	23.99	0.00	76.23	134.01	236.20	0.00
18	4.65	7.93	13.99	24.59	0.00	76.82	134.85	237.55	0.00
19	4.08	7.61	13.42	24.01	0.00	76.25	133.78	235.47	0.00
20	4.41	7.95	14.00	0.00	43.27	76.56	134.62	236.81	0.00
21	4.45	7.98	14.04	0.00	43.31	76.61	134.40	235.84	0.00
22	4.11	7.64	13.45	0.00	42.97	76.28	134.06	236.00	0.00
23	4.73	8.01	14.07	0.00	43.59	76.90	134.68	236.62	0.00
24	4.69	7.97	14.03	0.00	43.55	76.36	134.65	237.09	0.00
25	4.71	7.99	14.05	0.00	43.32	76.38	133.91	235.35	0.00
26	4.69	7.98	14.03	24.63	0.00	75.85	133.64	235.33	0.00
27	4.64	7.92	13.97	24.57	0.00	76.30	134.84	237.54	0.00
28	4.08	7.61	13.42	24.01	0.00	75.49	133.53	234.71	0.00
29	4.68	7.96	14.02	24.61	0.00	76.34	134.38	236.07	0.00
30	4.67	7.95	14.00	24.60	0.00	76.33	134.37	236.56	0.00
31	4.66	7.94	14.00	24.60	0.00	76.33	134.62	236.56	0.00

N-PARAFINA:	5	NUMERO DE DATOS:		31
VALOR MEDIO:	4.4135			
S.DEV. (N-1):	0.265481	VAR. (N-1):	0.070480	
S.DEV. (N):	0.261154	VAR. (N):	0.068206	
1000*(S.DEV. (N-1)/MEDIA):	60.152			
N-PARAFINA:	6	NUMERO DE DATOS:		31
VALOR MEDIO:	7.8259			
S.DEV. (N-1):	0.171887	VAR. (N-1):	0.029545	
S.DEV. (N):	0.169091	VAR. (N):	0.028592	
1000*(S.DEV. (N-1)/MEDIA):	21.964			

Figura 8.6.c

Programa ESTAD

Salida de resultados

8.5.4. Programa MBINAR

— Lenguaje: BASIC

Puesta a punto y procesado en un microordenador HP-9830A.

— Objeto del programa:

La caracterización de fases mixtas binarias obtenidas por mezcla de dos fases determinadas, y la localización de cuál de estas fases mixtas reproduce mejor a una fase dada.

— Descripción general y estructura:

Partiendo de los datos de retención precisos de las dos fases que se van a mezclar, se realiza la mezcla sistemática de las mismas, entre unos límites de composición establecidos, a un intervalo de composición determinado. Se caracteriza cada fase mixta generada, y se calcula su desviación cuadrática respecto de una fase tomada como problema, magnitud que se utilizará para la elección de la fase mixta que mejor la reproduce.

La figura 8.7.a muestra el diagrama de flujo de este programa, que como se observa consta de un programa principal y una subrutina.

a) Programa principal.

Se inicia con la entrada de datos, para pasar a continuación al algoritmo de mezcla. En éste se generan las composiciones de las fases mixtas binarias, y para cada una de ellas realiza la combinación lineal de los volúmenes de retención específicos de las n-parafinas y transmite el control de flujo a la subrutina de ajuste por mínimos cuadrados. De vuelta al programa principal efectúa la combinación lineal del volumen de retención específico de los patrones, el cál

culo de sus índices de retención a partir de la recta ajustada, y la desviación cuadrática de la fase mixta actual respecto de la fase problema.

El programa finaliza cuando se completa el barrido de composición dentro del rango establecido.

b) Subrutina de ajuste por mínimos cuadrados.

Es llamada desde el programa principal.

La descripción es análoga a la presentada en el programa TM6FA.

— Listado:

La figura 8.7.b presenta el listado de este programa.

— Datos de entrada:

Se introducen por consola.

Quedan suficientemente descritos con los textos que aparecen en pantalla.

— Resultados finales:

La figura 8.7.c presenta un ejemplo de salida de los mismos, siendo los textos incluidos de suficiente información para su comprensión.

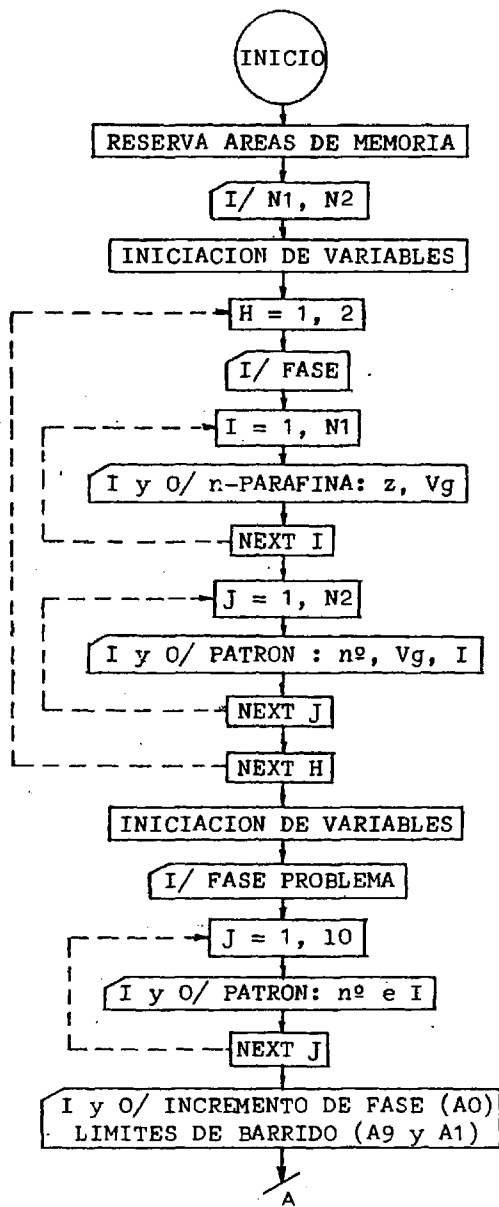


Figura 8.7.a

Programa MBINAR

Diagrama de flujo del programa principal

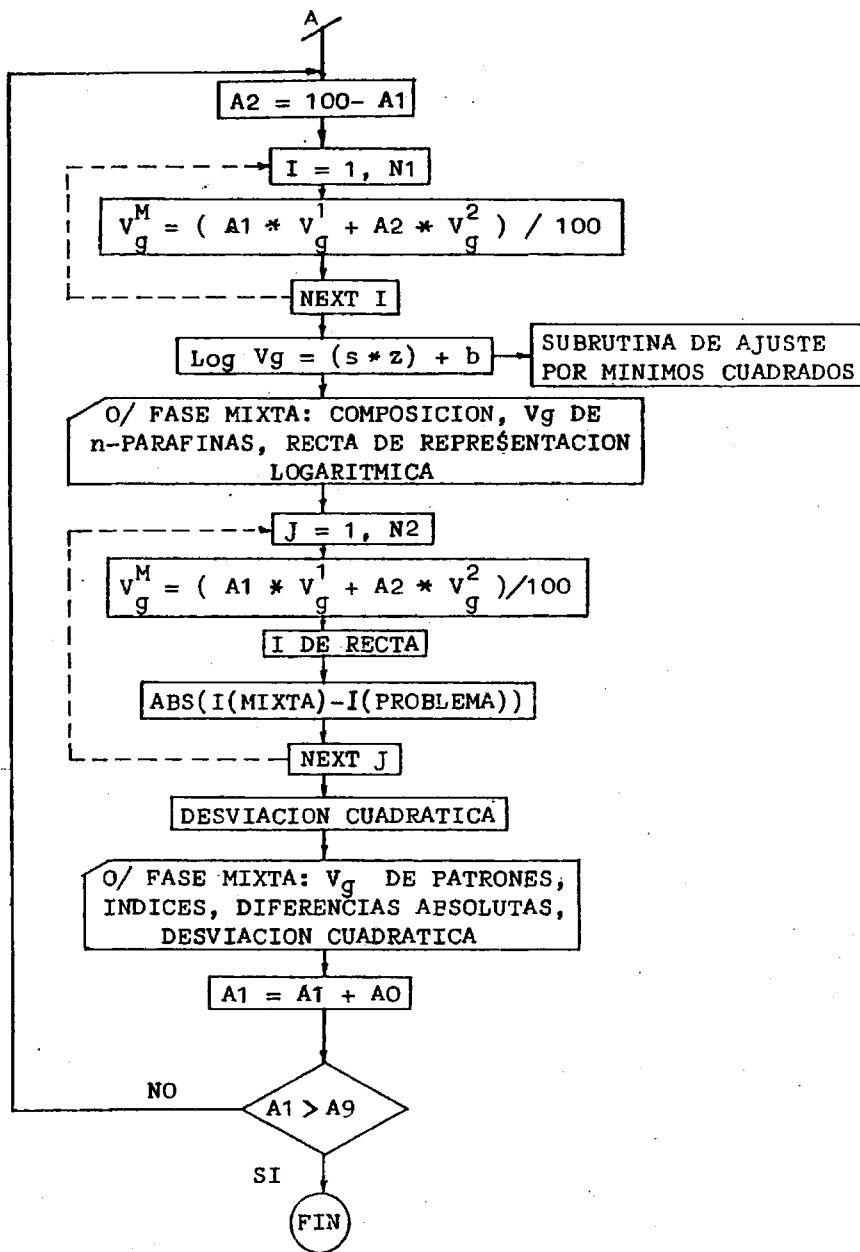


Figura 8.7.a (Continuación)

```
10 REM PROGRAMA MEZCLAS BINARIAS A PARTIR DE VG. EXPERIMENTALES
20 PRINT LIN4
30 PRINT TAB5; "MEZCLAS BINARIAS A PARTIR DE VG. EXPERIMENTALES"
40 PRINT LIN2
50 DIM FI(2),GI(10)
60 DIM XI(8),VS(2,8),YI(8),AI(8),FI(8)
70 DIM PI(10),NS(2,10),IS(2,10),EI(10),CI(10),DSI(10),ESI(10),GSI(10)
80 DISP "NUMEROS DE N-PARAFINAS Y PATRONES":
90 INPUT N1,N2
100 MAT R=ZER
110 MAT P=ZER
120 FOR H=1 TO 2
130 DISP HI;"SILICONA":
140 INPUT FI(H)
150 PRINT TAB5;"FASE":H;TAB20;"SILICONA OV-":FI(H)
160 PRINT
170 FOR I=1 TO HI
180 DISP I;"N-PARAFINA: Z. VG.":
190 INPUT XI(I),VH,I
200 WRITE (15,1160)XI(I),VH,I
210 NEXT I
220 PRINT
230 FOR J=1 TO N2
240 DISP J;"PATRON: NO. VG. INDICE":
250 INPUT PI(J),MLH,J,I(H,J)
260 WRITE (15,1170)PI(J),MLH,J,I(H,J)
270 NEXT J
280 PRINT LIN2
290 NEXT H
300 DISP "FASE PROBLEMA":
310 INPUT N9
320 WRITE (15,1180)N9
330 MAT A=ZER
340 MAT C=ZER
350 MAT E=ZER
360 MAT B=ZER
370 MAT D=ZER
380 MAT K=ZER
390 MAT L=ZER
400 MAT M=ZER
410 MAT N=ZER
420 FOR J=1 TO 10
430 CI(J)=J
440 NEXT J
450 FOR J=1 TO N2
460 DISP "PATRON: PI(J): INDICE":
470 INPUT SI(J)
480 EI(PI(J))=SI(J)
490 NEXT J
500 WRITE (15,1190)CI(1),CI(2),CI(3),CI(4),CI(5),CI(6),CI(7),CI(8),CI(9),CI(10)
510 WRITE (15,1240)EI(1),EI(2),EI(3),EI(4),EI(5),EI(6),EI(7),EI(8),EI(9),EI(10)
520 PRINT LIN3
530 DISP "% INCREMENTO DE FASE":
540 INPUT A0
550 PRINT "% INCREMENTO DE FASE";A0
```

Figura 8.7.b

Programa MBINAR

Listado

```
550 PRINT LIN2
570 FOR I=1 TO 8
580 H(I)=4*I
590 NEXT I
600 DISP "LIMITE SUPERIOR DE BARRIDO"
610 INPUT A1
620 PRINT "LIMITE SUPERIOR DE BARRIDO":A1;"LIMITE INFERIOR DE BARRIDO":A1
630 PRINT LIN3
640 A2=100-A1
650 FOR I=1 TO N1
660 R(I)=(A1+VE(1,1)+A2+VE(2,1))/100
670 Y(I)=LGTR(I)
680 NEXT I
690 GOSUB 1010
700 FOR I=1 TO 8
710 IF I=N1 THEN 740
720 R(I)-4)=R(I)
730 NEXT I
740 WRITE (15,1200)R(1),R(2),R(3),R(4),R(5),R(6),R(7),R(8)
750 WRITE (15,1210)H(1),H(2),H(3),H(4),H(5),H(6),H(7),H(8)
760 WRITE (15,1220)R(1),R(2),R(3),R(4),R(5),R(6),R(7),R(8)
770 WRITE (15,1230)S,O,R
780 O=0
790 FOR J=1 TO N2
800 B(J)=(A1+H(1,1)+A2+H(2,1))/100
810 C(J)=LGTR(J)
820 D(J)=100*((C(J)-O)/S)
830 K(J)=ABS(D(J)-B(J))
840 O=O+K(J)*2
850 NEXT J
860 O=SQR(O)
870 WRITE (15,1190)C(1),C(2),C(3),C(4),C(5),C(6),C(7),C(8),C(9),C(10)
880 FOR J=1 TO 10
890 IF J=N2 THEN 940
900 L(J)=B(J)
910 M(J)=D(J)
920 N(J)=K(J)
930 NEXT J
940 WRITE (15,1220)L(1),L(2),L(3),L(4),L(5),L(6),L(7),L(8),L(9),L(10)
950 WRITE (15,1240)M(1),M(2),M(3),M(4),M(5),M(6),M(7),M(8),M(9),M(10)
960 WRITE (15,1250)N(1),N(2),N(3),N(4),N(5),N(6),N(7),N(8),N(9),N(10)
970 WRITE (15,1260)O
980 A1=A1+O
990 IF A1>A2 THEN 1270
1000 GOTO 640
1010 REM L.S.F., Y=(S*X)+O, LINEA DE REGRESION DE Y SOBRE X
1020 X1=X2=Y1=Y2=Y3=0
1030 FOR I=1 TO N1
1040 X1=X1+X(I)
1050 X2=X2+X(I)*2
1060 Y1=Y1+Y(I)
1070 Y2=Y2+X(I)*Y(I)
1080 Y3=Y3+Y(I)*2
1090 NEXT I
1100 S=(N1*Y2-X1*Y1)/(N1*N2-X1*2)
1110 O=(Y1-S*X1)/N1
1120 D1=N1*Y3-Y1*2
1130 D2=N1*X2-X1*2
1140 R=(N1*Y2-X1*Y1)/(SQR(D2*D1))
1150 RETURN
1160 FORMAT "N-PARAFINA:",F5.0,5X,"VS. EXPERIMENTAL:",F10.3
1170 FORMAT "PATRON:",F5.0,5X,"VS. EXP.:",F10.3,5X,"INDICE EXP.:",F10.2
1180 FORMAT 5X,"FASE PROBLEMA: SILICONA OV-",F4.0,/,
1190 FORMAT "PATRON",4X,10F7.0
1200 FORMAT "OV-",F4.0,5X,"X",F6.1,5X,"OV-",F4.0,5X,"X",F6.1,/,
1210 FORMAT "PARAFINA",8F7.0
1220 FORMAT "VS MIXTO",2X,10F7.0
1230 FORMAT "SLOPE:",F12.8,3X,"ORDENADA:",F12.8,3X,"COEF. COR.",F13.8,/,
1240 FORMAT "INDICES",3X,10F7.4
1250 FORMPT "DIF. ABS",2X,10F7.4,/,
1260 FORMPT "DIF. CUADRATICA",F6.1,/,/
1270 PRINT LIN2
1280 PRINT "FIN DE RUN"
1290 PRINT LIN2
1300 END
```

Figura 8.7.b(Continuación)

OV- 101 % 54.0 OV- 25 % 46.0

PARAFINA 5 6 7 8 9 10 11 12
VG MIXTO 0.00 9.32 16.38 29.16 51.65 91.52 161.51 285.11
SLOPE: 0.24789614 ORDENADA: -0.51872886 COEF. CORR.: 0.99999754

PATRON 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
VG MIXTO 19.24 17.22 20.74 31.99 40.26 24.03 45.97 53.65 27.35 115.57
INDICES 727.3 707.8 740.4 816.4 856.7 766.2 879.9 906.9 788.9 1041.4
DIF. ABS 11.2 9.3 3.2 2.7 30.9 3.0 0.1 3.5 19.2 3.6

DIF. CUADRATICA 39.9

OV- 101 % 56.0 OV- 25 % 44.0

PARAFINA 5 6 7 8 9 10 11 12
VG MIXTO 0.00 9.47 16.65 29.64 52.51 93.08 164.28 290.05
SLOPE: 0.24798263 ORDENADA: -0.51228317 COEF. CORR.: 0.99999746

PATRON 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
VG MIXTO 19.25 17.27 20.75 31.74 40.05 24.19 45.97 53.91 27.25 116.26
INDICES 724.5 705.5 737.7 812.1 852.0 764.6 877.0 904.9 785.4 1039.5
DIF. ABS 8.3 7.0 0.5 1.5 27.1 1.4 3.0 1.5 15.7 1.7

DIF. CUADRATICA 33.4

-427-

Figura 8.7.c

Programa MBINAR
Salida de resultados

8.5.5. Programa INPOL

— Lenguaje: BASIC

Puesta a punto y procesado en un microordenador HP-9830A.

— Objeto del programa:

Cálculo de magnitudes de retención de una serie de sustancias en diferentes fases estacionarias a distintas temperaturas, obtenidas mediante interpolación lineal.

La figura 8.8.a presenta el diagrama de flujo de este programa.

La figura 8.8.b muestra el listado.

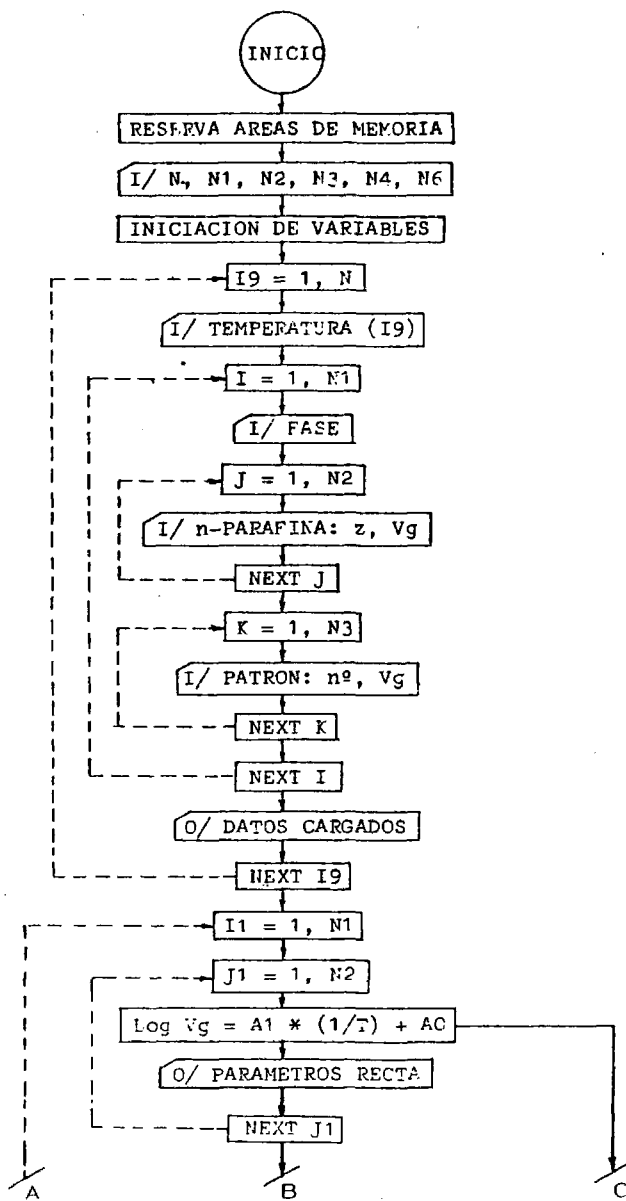


Figura 8.8.a

Programa INPOL Diagrama de flujo

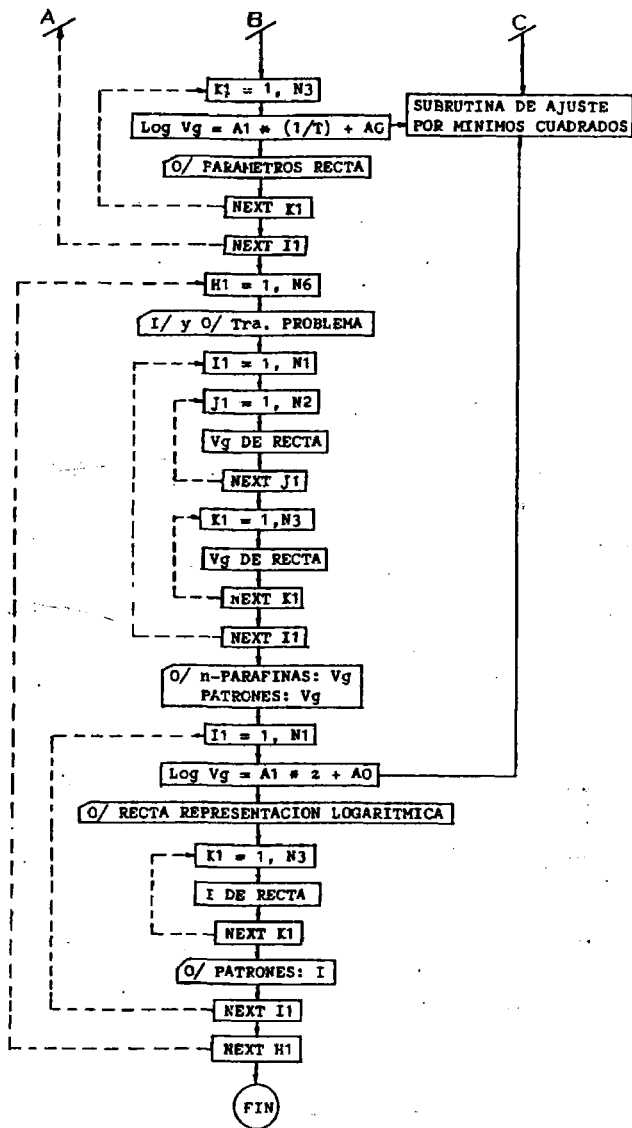


Figura 8.8.a (Continuación)

```
10 DIM Z(4),H(6),P(8),T(6),Y(4)
20 DIM US(8,4),PS(8,6),VS(8,4),XS(8,6),MS(8,4),AS(8,6)
30 DIM HS(8,4),GS(8,6),MS(6)
40 DIM CE(4),N(8,4),E(8,6),F(8,6)
50 PRINT LIN4
60 DISP "NO. FASES, NO. PARAF, NO. PATRONES":
70 INPUT N1,NC,N3
80 DISP "NO. DE TRAS. DATOS(N4)":
90 INPUT N4
100 DISP "PRIMERA TRA. EN CM":
110 INPUT T(1)
120 PRINT "TRA C. T(1)"
130 PRINT LIN3
140 T(1)=1/(T(1)+273.16)
150 MAT P=ZER
160 MAT Z=ZER
170 MAT U=ZER
180 MAT H=ZER
190 MAT PS=ZER
200 FOR I=1 TO N1
210 DISP "FASE I: % SUSTITUCION FENILO?":
220 INPUT P(I)
230 FOR J=1 TO N3
240 DISP "FASE I: N-PARAF. (%J): Z, VS":
250 INPUT Z(J),U(I,J)
260 NEXT J
270 FOR K=1 TO N3
280 DISP "FASE I: PATRON (%K): V":
290 INPUT H(K),P(I,K)
300 NEXT K
310 NEXT I
320 WRITE (15,1600)P(1),P(2),P(3),P(4),P(5),P(6),P(7),P(8)
330 WRITE (15,1650)Z(1),Z(2),Z(3),Z(4)
340 WRITE (15,1660)
350 MAT PRINT U
360 WRITE (15,1670)H(1),H(2),H(3),H(4),H(5),H(6)
370 WRITE (15,1680)
380 MAT PRINT P
390 DISP "SEGUNDA TRA. EN CM":
400 INPUT T(2)
410 PRINT "TRA C. T(2)"
420 PRINT LIN2
430 T(2)=1/(T(2)+273.16)
440 MAT V=ZER
450 MAT X=ZER
460 FOR I=1 TO N1
470 DISP "FASE I: % SUSTITUCION FENILO?":
480 INPUT P(I)
490 FOR J=1 TO N3
500 DISP "FASE I: N-PARAF (%J): Z, VS":
```

Figura 8.8.b

Programa INPOL

Listado

```
510 INPUT Z(J),V(I,J)
520 NEXT J
530 FOR K=1 TO N3
540 DISP "FASE";I;"PATRON";K;"2, VG";
550 INPUT N(K),X(I,K)
560 NEXT K
570 NEXT I
580 WRITE (15,1640)P(1),P(2),P(3),P(4),P(5),P(6),P(7),P(8)
590 WRITE (15,1650)Z(1),Z(2),Z(3),Z(4)
600 WRITE (15,1660)
610 MAT PRINT V
620 WRITE (15,1670)N(1),N(2),N(3),N(4),N(5),N(6)
630 WRITE (15,1680)
640 MAT PRINT X
650 DISP "TERCERA TRA. EN C.";
660 INPUT T(3)
670 PRINT "TRA C.":T(3)
680 PRINT LIN2
690 T(3)=1/(T(3)+273.16)
700 MAT W=ZER
710 MAT A=ZER
720 FOR I=1 TO N1
730 DISP "FASE";I;"% SUSTITUCION FENILO";
740 INPUT P(I)
750 FOR J=1 TO N2
760 DISP "FASE";I;"N-PARAFINA";J;"Z, VG";
770 INPUT Z(J),N(I,J)
780 NEXT J
790 FOR K=1 TO N3
800 DISP "FASE";I;"PATRON";K;"N, VG";
810 INPUT N(K),A(I,K)
820 NEXT K
830 NEXT I
840 WRITE (15,1640)P(1),P(2),P(3),P(4),P(5),P(6),P(7),P(8)
850 WRITE (15,1650)Z(1),Z(2),Z(3),Z(4)
860 WRITE (15,1660)
870 MAT PRINT W
880 WRITE (15,1670)N(1),N(2),N(3),N(4),N(5),N(6)
890 WRITE (15,1680)
900 MAT PRINT A
910 PRINT "CALCULO RECTA LGT(VG), (1/T) PARA CADA SOLUTO EN CADA FASE";
920 N5=N4
930 FOR I1=1 TO N1
940 PRINT LIN2
950 WRITE (15,1690)I1,P(I1)
960 FOR J1=1 TO N2
970 Y(1)=LGT(V(I1,J1))
980 Y(2)=LGT(V(I1,J1))
990 Y(3)=LGT(W(I1,J1))
1000 GOSUB 1750
1010 WRITE (15,1700)Z(J1),A1,A0,R
1020 C(I1,J1)=A1
1030 D(I1,J1)=A0
1040 NEXT J1
1050 PRINT
1060 FOR K1=1 TO N3
1070 Y(1)=LGT(X(I1,K1))
1080 Y(2)=LGT(X(I1,K1))
1090 Y(3)=LGT(A(I1,K1))
1100 GOSUB 1750
1110 WRITE (15,1710)N(K1),A1,A0,R
1120 E(I1,K1)=A1
1130 F(I1,K1)=A0
1140 NEXT K1
1150 NEXT I1
1160 PRINT LIN2
1170 N5=N2
1180 DISP "NO. TRAS. PROBLEMA (N6)";
1190 INPUT N6
1200 FOR M1=1 TO N6
```

Figura 8.8.b(Continuación)

```
1210 DISP HI: TRA. PROBLEMA EN C.?"
1220 INPUT T9
1230 PRINT "TRA. PROBLEMA C.?"T9
1240 PRINT
1250 MAT H=ZER
1260 MAT G=ZER
1270 FOR I1=1 TO N1
1280 FOR J1=1 TO N2
1290 HI(I1,J1)=CI(I1,J1)*(1/(T9+273.16))+DI(I1,J1)
1300 MI(I1,J1)=10*HI(I1,J1)
1310 NEXT J1
1320 FOR K1=1 TO N3
1330 GI(I1,K1)=EI(I1,K1)-(1/(T9+273.16))+FI(I1,K1)
1340 LI(I1,K1)=10*GI(I1,K1)
1350 NEXT K1
1360 NEXT I1
1370 PRINT
1380 WRITE (15,1690)
1390 MAT PRINT H
1400 WRITE (15,1699)
1410 MAT PRINT G
1420 PRINT
1430 MAT H=ZER
1440 FOR I1=1 TO N1
1450 WRITE (15,1690)I1,PE(I1)
1460 FOR J1=1 TO N2
1470 TI(J1)=ZL(J1)
1480 YI(J1)=LGTMI(I1,J1)
1490 NEXT J1
1500 GO SUB 1750
1510 WRITE (15,1730)P1,A0,R
1520 FOR K1=1 TO N3
1530 HI(K1)=LGTGI(I1,K1)A0/R1
1540 HK(K1)=100*HI(K1)
1550 NEXT K1
1560 WRITE (15,1730)
1570 WRITE (15,1670)H(1),H(2),H(3),H(4),H(5),H(6)
1580 WRITE (15,1740)HI(1),HI(2),HI(3),HI(4),HI(5),HI(6)
1590 NEXT I1
1600 NEXT N1
1610 PRINT "PROGRAMA CONCLUIDO"
1620 PRINT LN3
1630 GOTO 1900
1640 FORMAT "X SUSTITUCION DE FENILO",SF6.1,/,
1650 FORMAT "CARBON NUMBER OF H-PARAFFINS",4F6.0,/,
1660 FORMAT "VG DE H-PARAFINAS (X SUSTITUCION FENILO-CARBON NUMBER)",/,
1670 FORMAT "PATRONES",6F9.0,/,
1680 FORMAT "VG DE LOS PATRONES (X SUSTITUCION FENILO-NO. PATRON)",/,
1690 FORMAT "FASE:",F6.0,3X,"X SUSTITUCION FENILO",F10.1,/,
1700 FORMAT "FAT:",F3.0,3X,"SLOPE:",F12.6,3X,"ORD:",F12.6,3X,"CORR:",F9.6,/,
1710 FORMAT "FAT:",F3.0,3X,"SLOPE:",F12.6,3X,"ORD:",F12.6,3X,"CORR:",F9.6,/,
1720 FORMAT "LOG-PLOT",3X,"SLOPE:",F10.6,3X,"ORD:",F10.6,3X,"CORR:",F10.6,/,
1730 FORMAT "INDICES RETENCION PATRONES DE LOG-PLOT DE PARAFINAS",/,
1740 FORMAT "INDICES",2X,6F9.2,/,
1750 REN SUBROUTINA L.S.F.
1760 T1=T2-Y1+Y2+Y0=0
1770 FOR I=1 TO N5
1780 T1=T1+TI(I)
1790 T2=T2+TI(I)*2
1800 Y1=Y1+YI(I)
1810 Y2=Y2+YI(I)*2
1820 Y3=Y3+YI(I)*YI(I)
1830 NEXT I
1840 A1=(N5*Y2-T1-T1)/(N5-T2-T1)*2
1850 A0=(Y1-A1-T1)/N5
1860 D1=(N5*Y3-Y1*2)
1870 D2=(N5*T2-T1*2)
1880 R=(N5*Y2-T1+Y1)/(SQR(D2-D1))
1890 RETURN
1900 END
```

Figura 8.8.b (continuación)

IX. CONCLUSIONES

IX. CONCLUSIONES

- 1.- Se proponen cuatro nuevos métodos para la obtención de las magnitudes de retención ajustadas correctas y, por consiguiente, de los correspondientes índices de retención, de los solutos eluidos en un cromatograma, los cuales utilizan la recta de la representación logarítmica obtenida con términos de una serie homóloga.
- 2.- Se demuestra que la determinación de índices de retención a partir de la recta de la representación logarítmica, por extrapolación hacia valores más bajos que el correspondiente al homólogo más ligero utilizado, no produce resultados válidos si se lleva más allá de unas cien unidades de índice.
- 3.- La determinación de porcentajes de fase estacionaria en rellenos mediante extracción con disolventes es posible, salvo en casos excepcionales, siempre que no exista en el sólido cantidad apreciable de finos.
- 4.- El método de evaporación a temperaturas elevadas en atmósfera de aire, permite la obtención de valores correctos de porcentajes de fase estacionaria en rellenos, para el caso de fases utilizables a alta temperatura como son las siliconas, si se utiliza como referencia una muestra testigo.
- 5.- Se propone un nuevo esquema multiparamétrico para la caracterización de fases estacionarias, y un nuevo método de clasificación que permite la agrupación de las fases en función de su comportamiento cromatográfico. Este método puede aplicarse a cualquier esquema multiparamétrico de caracterización.
- 6.- Se demuestra que la elección de un grupo de fases preferentes que permita la reproducción de las características cromatográficas de las fases actualmente en uso, lleva necesariamente a grupos de fases preferentes más numerosos que los propuestos hasta la fecha.

- 7.- Se propone un nuevo método, que hace uso de la técnica de mezcla de fases, para la selección de aquellas que sean capaces de reproducir la selectividad ofrecida por un conjunto de ellas.
- 8.- Se demuestra experimentalmente que es posible la aplicación de la técnica de mezcla de fases al caso de las metil-fenil siliconas, obteniéndose columnas de comportamiento perfectamente predecible, tanto con rellenos mixtos como con fases mixtas homogéneas.
- 9.- Se demuestra que la vida útil de las columnas de fase estacionaria mixta no es menor que la de las columnas fabricadas con las fases simples que se mezclan, siendo además predecible el grado y sentido de los efectos del envejecimiento.

X. BIBLIOGRAFIA

X. BIBLIOGRAFIA

- (1) A.T. James y A. J. P. Martín, *Biochem. J.*, 50, 679 (1952).
- (2) A.T. James, A. J. P. Martin y G.H. Smith, *Biochem. J.*, 52, 238 (1952).
- (3) A.T. James, *Biochem. J.*, 52, 242 (1952).
- (4) A.T. James y A. J. P. Martín, *Analyst (London)*, 77, 915 (1952).
- (5) *Compilation of Gas Chromatographic Data* (O.E. Schupp y J. S. Lewis, Editores). ASTM Data Series Publication No. DS-25 A. Amer. Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1967.
- (6) *Gas Chromatographic Data Compilation, First Supplement* (O.E. Schupp y J.S. Lewis, Editores). ASTM Data Series Publication No. AMD-25 A-S1. Amer. Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1971.
- (7) W.O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
- (8) S.T. Preston, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (Diciembre), 18 A (1970).
- (9) J. K. Haken, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (Mayo), 14 A (1971).
- (10) O.E. Schupp III, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (Junio), 12 A (1971).
- (11) J. R. Mann y S. T. Preston, Jr., *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 216 (1973).
- (12) D.H. Desty, E. Glueckauf, A.T. James, A. I.M. Keulemans, A. J. P. Martín y C.S.G. Phillips en D.H. Desty (Editor), "Vapour Phase Chromatography" (1956 London, Symp.), Butterworths, London, 1957, p. xi.
- (13) R.P.W. Scott (Editor), "Gas Chromatography 1960" (Edinburgh Symp.), Butterworths, London, 1960, p. 423.
- (14) A. Goldup (Editor), "Gas Chromatography 1964" (Brighton Symp.), Ins. of Petroleum, London, 1965, p. 348.

- (15) S. Hawkes, D. Grossman, A. Hartkopf, T. Isenhour, J. Leary, J. Par-
cher, S. Wold y J. Yancey, *J. Chromatogr. Sci.*, 13, 115 (1975).
- (16) A.B. Richmond, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (Mayo), 12 A (1971).
- (17) S.J. Hawkes, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (Junio), 12 A (1971).
- (18) D.W. Clutton, *J. Chromatogr. Sci.*, 10 (Junio), 14 A (1972).
- (19) E. Kováts (Editor), "Column Chromatography", Swiss Chemists'
Association, Aarau, 1970, p. 9.
- (20) R. S. Henly, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 221 (1973).
- (21) L. Rohrschneider, *Z. Anal. Chem.*, 170, 256 (1959).
- (22) G.P. Hildebrand y C.M. Reitley, *Anal. Chem.*, 36, 47 (1964).
- (23) J. C. Touchstone, Ch. - H. Wu, A. Nikolski y T. Murawec, *J. Chromatog.*,
29, 235 (1967).
- (24) J. C. Touchstone, T. Murawec y A. Nikolski, *J. Chromatogr. Sci.*, 8,
221 (1970).
- (25) J. C. Touchstone y T. Murawec, *J. Chromatogr. Sci.*, 9, 446 (1971).
- (26) R. J. Laub y J. H. Purnell, *J. Chromatogr.*, 112, 71 (1975).
- (27) R. J. Laub y J. H. Purnell, *Anal. Chem.*, 48, 799 (1976).
- (28) R. J. Laub y J. H. Purnell, *Anal. Chem.*, 48, 1720 (1976).
- (29) R. J. Laub, J. H. Purnell y P.S. Williams, *J. Chromatogr.*, 134, 249
(1977).
- (30) R. J. Laub, J. H. Purnell y P.S. Williams, *Anal. Chim. Acta*, 95, 135
(1977).
- (31) D.F. Lynch, F. A. Palocsay y J. J. Leary, *J. Chromatogr. Sci.*, 13,
533 (1975).

- (32) M. J. Molera, J. A. García Domínguez y J. F. Biarge, *J. Chromatogr. Sci.*, 7, 305 (1969).
- (33) M. J. Molera, J. A. García Domínguez y J. F. Biarge, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 538 (1973).
- (34) M. J. Molera, J. A. García Domínguez y J. F. Biarge, *J. Chromatogr. Sci.*, 14, 299 (1976).
- (35) M. D. Cabezudo, E. F. Gorostiza, M. Herranz, J. F. Biarge, J. A. García Domínguez y M. J. Molera, *J. Chromatogr. Sci.*, 16, 61 (1978).
- (36) L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 22, 6 (1966).
- (37) L. Rohrschneider, "The Polarity of Stationary Liquid Phases in Gas Chromatography", in J. C. Guiddings, R.A. Keller (Editores), *Advances in Chromatography*, Vol. 4, N.Y. (1967), p.333.
- (38) W. R. Supina y L. P. Rose, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 214 (1970).
- (39) Z. Szentirmay, G. Tarján y J. Takács, *J. Chromatogr.*, 73, 11 (1972).
- (40) J. Novák, J. Ruzicková, S. Wicar y J. Janak, *Anal. Chem.*, 45, 1365 (1973).
- (41) S. Wold y K. Andersson, *J. Chromatogr.*, 80, 43 (1973).
- (42) S. Wold, *J. Chromatogr. Sci.*, 13, 525 (1975).
- (43) D.L. Massart, P. Lenders y M. Lauwereys, *J. Chromatogr. Sci.*, 12, 617 (1974).
- (44) D. H. McCloskey y S. J. Hawkes, *J. Chromatogr. Sci.*, 13, 1 (1975).
- (45) J. J. Leary, J. B. Justice, S. Tsuge, S. R. Lowry y T. L. Isenhour, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 201 (1973).

- (46) S.R. Lowry, S. Tsuge, J. J. Leary y T. L. Isenhour, *J. Chromatogr. Sci.*, 12, 124 (1974).
- (47) J. K. Haken, M. S. Wainwright y N. DO Phuong, *J. Chromatogr.*, 117, 23 (1976).
- (48) B. L. Reinbold y T. H. Risby, *J. Chromatogr. Sci.*, 13, 372 (1975).
- (49) C. E. Figgins, T. H. Risby y P.C. Jurs, *J. Chromatogr. Sci.*, 14, 453 (1976).
- (50) C. E. Figgins, B. L. Reinbold y T. H. Risby, *J. Chromatogr. Sci.*, 15, 208 (1977).
- (51) E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1915 (1958).
- (52) A. Wehrli y E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2709 (1959).
- (53) E. Kováts, "Gas Chromatographic Characterization of Organic Substances in the Retention Index System", en J. C. Giddings y R. A. Keller (Editores), *Advances in Chromatography*, Vol. 1, N. Y. (1965), p. 229.
- (54) M. L. Peterson y J. Hirsch, *J. Lipid Research*, 1, 132 (1959).
- (55) H. J. Gold, *Anal. Chem.*, 34, 174 (1962).
- (56) R. Kaiser, *Chromatographia*, 2, 126 (1962).
- (57) M. Hafferkamp en *Chromatographia in der Gasphase*, R. Kaiser (Editor) Teil II, Bibliographisches Institut. A. G., Mannheim, pág. 93 (1966).
- (58) H. Groenendijk y A. W. C. Van Kemenade, *Chromatographia* 1, 472 (1968).
- (59) A. Grobler y G. Bálizs, *J. Chromatogr. Sci.*, 12, 57 (1974).
- (60) V. A. Ezrets y M. S. Vigdergauz, *Chromatographia*, 9, 205 (1976).
- (61) X. Guardino, J. Albaigés, G. Firpo, R. Rodríguez-Viñals y M. Gassiot, *J. Chromatogr.*, 118, 13 (1976).

- (62) F. Riedo, D. Fritz, G. Tarján y E. Sz. Kováts, *J. Chromatogr.*, 126, 63 (1976).
- (63) J. K. Haken, M. S. Wainwright y R. J. Smith, *J. Chromatog.*, 133, 1 (1977).
- (64) J. Sevcik, *J. Chromatog.*, 135, 183 (1977).
- (65) M. Gassiot, X. Guardino, J. Albaigés, G. Firpo y R. Rodríguez-Viñals, *J. Chromatog.*, 147, 540 (1978).
- (66) A. B. Littlewood, C.S.G. Phillips y D. T. Price, *J. Chem. Soc. London*, 1480 (1955).
- (67) R. L. Martin, *Anal. Chem.*, 33, 347 (1961).
- (68) R. L. Martin, *Anal. Chem.*, 35, 116 (1963).
- (69) D. E. Martire, P. Riedl, *J. Phys. Chem.*, 72, 3478 (1968).
- (70) D. F. Cadogan, J. R. Conder, D. C. Locke y J. H. Purnell, *J. Phys. Chem.*, 73, 708 (1969).
- (71) L. Rohrschneider, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 105 (1970).
- (72) O. Wicarová, J. Novák y J. Janák, *J. Chromatog.*, 51, 3 (1970).
- (73) A. N. Korol, *J. Chromatog.*, 67, 213 (1972).
- (74) M. Jernejcic, M. Kremser y L. Premru, *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 19, 19 (1972).
- (75) A. Hartkopf, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 145 (1972).
- (76) N. D. Petsev, R. N. Niklov y A. Kostova, *J. Chromatog.*, 93, 369 (1974).
- (77) N. D. Petsev, V. H. Petkov y Chr. Dimitrov, *J. Chromatogr.*, 114, 204 (1975).
- (78) A. M. Olsson, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson y L. Haraldson, *J. Chromatogr.*, 128, 35 (1976).

- (79) P. L. Fitzgerald, T. N. Gallaher, F. A. Palocsay y J. J. Leary, *J. Chromatogr. Sci.*, 15, 119 (1977).
- (80) J. K. Haken y D. K. M. Ho, *J. Chromatogr.*, 142, 203 (1977).
- (81) Proposed Recommended Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships. Committee E-19 on Gas Chromatography, A.S.T.M., *J. Gas Chromatogr.*, 6, 1 (1968).
- (82) J. Albaigés, comunicación privada.
- (83) Recommendations of the Data Sub-Committee for the Publication of Retention Data, *J. Gas Chromatogr.*, September, 298 (1965).
- (84) L.S. Ettre, *Chromatographia*, 6, 489 (1973).
- (85) E. Cremer y H.L. Gruber, *J. Gas Chromatogr.*, 3, 8 (1965).
- (86) *Pure and Applied Chemistry* 1 (1): 177 (1960).
- (87) J. F. Smith, *Chem. Ind. (London)*, 1024 (1960).
- (88) M. B. Evans y J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, 6, 293 (1961).
- (89) L. Gascó, "Cromatografía de Gases, II", M. V. Dabrio, Editorial Alhambra, Madrid (1973), p. 8.
- (90) G. Schomburg y G. Dielmann, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 151 (1973).
- (91) P. Toth, E. Kugler y E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2519 (1959).
- (92) E. Kováts, *Z. Analyt. Chemie*, 181, 351 (1961).
- (93) D. Felix, G. Ohloff y E. Kováts, *Liebigs Ann. Chem.*, 652, 126 (1962).
- (94) E. Kugler y E. Kováts, *Helv. Chim. Acta* 46, 1480 (1963).
- (95) D. Felix, G. Melera, J. Seibl y E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1513 (1963).

- (96) E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 46, 2705 (1963).
- (97) S. Preston, *J. Gas Chromatogr.*, January, 1 (1965).
- (98) L. S. Ettre y K. Billeb, *J. Chromatogr.*, 30, 1 (1967).
- (99) J. Takacs, M. Rothenbauer y I. Olacsi, *J. Chromatogr.*, 42, 19 (1959).
- (100) E. B. Molnar, P. Moritz y J. Takacs, *J. Chromatogr.*, 66, 205 (1972).
- (101) N. C. Saha y G. D. Mitra, *J. Chromatogr. Sci.*, 8, 84 (1970).
- (102) G. D. Mitra y N. C. Saha, *Technology*, 9, 334 (1973).
- (103) P. Chovin y J. Lebbe, *J. Gas Chromatogr.*, 4, 37 (1966).
- (104) P. Chovin, *J. Gas Chromatogr.*, 2, 83 (1964).
- (105) G. Schomburg, *J. Chromatogr.*, 14, 157 (1964).
- (106) G. Schomburg, *J. Chromatogr.*, 23, 1 (1966).
- (107) D. A. Tourres, *J. Chromatogr.*, 30, 357 (1967).
- (108) M. B. Evans y J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, 28, 277 (1967).
- (109) M. B. Evans y J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, 36, 489 (1968).
- (110) L. S. Ettre, *Anal. Chem.*, 36, 31 A (1964).
- (111) L. S. Ettre, *Chromatographia*, 7, 39 (1974).
- (112) J. Jonas, J. Janák y M. Kratochvíl, *J. Gas Chromatogr.*, 4, 332 (1966).
- (113) L. Soják, J. Hrivňák, A. Šimkovicová y J. Janák, *J. Chromatogr.*, 71, 243 (1972).
- (114) J. K. Haken, *J. Chromatogr.*, 50, 114 (1970).
- (115) J. K. Haken, *J. Chromatogr.*, 99, 329 (1974).
- (116) A. W. Ladon, *J. Chromatogr.*, 99, 203 (1974).

- (117) P. Souter, *J. Chromatogr. Sci.*, 12, 424 (1974).
- (118) J. Takács, C. Szita y G. Tarján, *J. Chromatogr.*, 56, 1 (1972).
- (119) T. S. Lombosi, E. R. Lombosi, I. Bernát, Zs. Sz. Bernát, E. C. Takács y J. M. Takács, *J. Chromatogr.*, 119, 307 (1976).
- (120) A. Goldup, Ed., "Gas Chromatography", Butterworths, London, 1965, p. 348.
- (121) J. K. Haken, "Retention Indices in Gas Chromatography", en J. C. Giddings, E. Grushka, J. Cazes y P. R. Brown (Editores), *Advances in Chromatography*, Vol. 14, N. Y. (1976), p. 367.
- (122) A. Gröbler, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 128 (1972).
- (123) S. J. Hawkes, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 536 (1972).
- (124) R. G. Ackman, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 535 (1972).
- (125) L. Mathiasson, J. Å. Jönsson, A. M. Olsson y L. Haraldson, *J. Chromatogr.*, 152, 11 (1978).
- (126) J. Novák y J. Ruzicková, *J. Chromatogr.*, 91, 79 (1974).
- (127) M. B. Evans, *J. Chromatogr.*, 12, 2 (1963).
- (128) T. K. Miwa, K. L. Mikolajczak, F. R. Earle y I. A. Wolff, *Anal. Chem.*, 32, 1739 (1960).
- (129) C. L. A., Abstracts of Papers of the Informal Symposium, London, March 1969, p.5.
- (130) F. P. Woodford y C. M. van Gent, *J. Lipid Res.*, 1, 188 (1960).
- (131) W. J. A. Van den Heuvel y E. C. Horning, *Biochim. Biophys. Acta*, 64, 416 (1962).
- (132) W. J. A. Van den Heuvel, W.L. Gardiner y E. C. Horning, *Anal. Chem.*, 36, 1550 (1964).

- (133) W.O. McReynolds, "Gas Chromatographic Retention Data", Preston Technical Abstracts Company, Niles, Illinois, 1966.
- (134) M. Goedert y G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 42, 962 (1970).
- (135) M. Goedert y G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 45, 1180 (1973).
- (136) M. Goedert y G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 45, 1188 (1973).
- (137) L. S. Ettre, *Chromatographia*, 6, 533 (1973).
- (138) L.J. Lorenz y L.B. Rogers, *Anal. Chem.*, 43, 1593 (1971).
- (139) G. Schomburg, *Chromatographia*, 4, 286 (1971).
- (140) E. Grushka y T.A. Goodwin, *Chromatographia*, 10, 549 (1977).
- (141) J. E. Oberholtzer y L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, 41, 1234 (1969).
- (142) H. Barth, E. Dallmeier, G. Courtols, H. E. Keller y B. L. Karger, *J. Chromatogr.*, 83, 289 (1973).
- (143) J. Å. Jönsson, *J. Chromatogr.*, 139, 156 (1977).
- (144) D. C. Locke, "Physicochemical Measurements Using Chromatography", en J. C. Giddings, E. Grushka, J. Cazes y P.R. Brown (Editores), *Advances In Chromatography*, Vol. 14, N. Y. (1976), p. 87-198.
- (145) M. B. Evans, *Chromatographia*, 6, 301 (1973).
- (146) W. E. Sharples y F. Vernon, *J. Chromatogr.*, 161, 83 (1978).
- (147) G. Castello, *J. Chromatogr.*, 66, 213 (1972).
- (148) M. Riedmann, *Chromatographia*, 7, 59 (1974).
- (149) R. J. Smith, J. K. Haken y M. S. Wainwright, *J. Chromatogr.*, 147, 65 (1978).
- (150) M. Haferkamp, *Chromatographie in der Gasphase, Teil II*, R. Kaiser (Editor), Bibliographisches Institut A. G., Mannheim, 1966, p. 93.

- (151) M.B. Evans y J.F. Smith, *J. Chromatogr.*, 9, 147 (1962).
- (152) A.W. Ladon and S. Sandler, *J. Chromatogr.*, 160 (1969).
- (153) J.R. Ashes, S.C. Mills y J.K. Haken, *J. Chromatogr.*, 166, 391 (1978).
- (154) J. Sevcik y M.S.H. Löwentap, *J. Chromatogr.*, 147, 75 (1978).
- (155) A.B. Littlewood y F.W. Willmott, *Anal. Chem.*, 38, 1031 (1966).
- (156) G. Castello y G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 107, 1 (1975).
- (157) G. Castello, G. D'Amato y S. Munari, *J. Chromatogr.*, 150, 319 (1978).
- (158) A. N. Korol y N.V. Novorusskaya, *J. Chromatogr.*, 169, 73 (1979).
- (159) D.E. Martire, P.A. Blasco, P.F. Carone, L.C. Chow y H. Vicini, *J. Phys. Chem.*, 72, 3489 (1968).
- (160) P. Urone y Y. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, 74, 2326 (1970).
- (161) O. Wicarová, J. Novák y J. Janák, *J. Chromatogr.*, 65, 241 (1972).
- (162) S. Wicar y J. Novák, *J. Chromatogr.*, 95, 13 (1974).
- (163) J.H. Purnell y J. M. Vargas de Andrade, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3585, 3590 (1975).
- (164) J.F. Parcher, J. R. Hansbrough y A. M. Koury, *J. Chromatogr., Sci.*, 16, 183 (1978).
- (165) M. Kremser, M. Jernejcic y L. Premru, *J. Chromatogr.*, 65, 129 (1972).
- (166) J. F. Parcher, P.H. Weiner, C.L. Hussey y T.N. Westlake, *J. Chem. Eng. Data*, 20, 145 (1975).
- (167) R. N. Nikolov, N.D. Petsev y A.D. Stefanova, *Chromatographia*, 9, 81 (1976).

- (168) R.J. Laub, J.H. Purnell, P.S. Williams, M.W.P. Harbison y D.E. Martire, *J. Chromatogr.*, 155, 233 (1978).
- (169) E. Bayer, *Angew. Chem.*, 71, 299 (1959).
- (170) P. Chovin y J. Lebbe, *Separation Immediate et Chromatographie* (J. Tranchant, ed.), G.A.M.S. ed., Paris (1962), p. 90.
- (171) W. Averill in *Gas Chromatography* (N. Brenner, J.E. Callen y M. D. Weiss, eds.), Academic Press, N. Y. (1962), p. 1-5.
- (172) L.S. Ettre, *J. Gas Chromatogr.*, 1 (2), 36 (1963).
- (173) I. Brown, *J. Chromatogr.*, 10, 284 (1963).
- (174) L. Röhrschneider, *J. Chromatogr.*, 17, 1 (1965).
- (175) L. Káplár, C. Szita, J. Takács y G. Tarján, *J. Chromatogr.*, 65, 115 (1972).
- (176) J. Takács, Zs. Szentirmay, E.B. Molnár y D. Králik, *J. Chromatogr.* 65, 121 (1972).
- (177) P.H. Weiner, C. J. Dack y D.G. Howery, *J. Chromatogr.*, 69, 249 (1972).
- (178) P.H. Weiner y D.G. Howery, *Can. J. Chem.*, 50, 448 (1972).
- (179) P.H. Weiner y D. G. Howery, *Anal. Chem.*, 44, 1189 (1972).
- (180) P.H. Weiner y J. F. Parcher, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 612 (1972).
- (181) D.L. Massart y H.L.O. De Clercq, "Numerical Taxonomy in Chromatography", in J.C. Giddings, E. Grushka, J. Cazes y P. R. Brown (Editores), *Advances in Chromatography*, Vol. 16, N. Y. (1978). p.75.
- (182) A. Hartkopf, *J. Chromatogr. Sci.*, 12, 113 (1974).

- (183) J.H. Hildebrand y R.L. Scott, "The Solubility of Non-Electrolytes", 3ª edición, Dover Publications, N. Y. (1964).
- (184) J.H. Hildebrand, J. M. Pransnitz y R. L. Scott, "Regular and Related Solutions", Van-Nostrand Reinhold, N.Y. (1970).
- (185) A. Hartkopf, S. Grunfeld y R. Delumyea, J. Chromatogr. Sci., 12, 119 (1974).
- (186) S. Wold, Chemica Scripta, 5, 97 (1974).
- (187) T.H. Risby, P.C. Jurs y B.L. Reinbold, J. Chromatogr., 99, 173 (1974).
- (188) S.R. Lowry, G.L. Ritter, H.B. Woodruff y T.L. Isenhour, J. Chromatogr. Sci., 14, 126 (1976).
- (189) G. Tarján, A. Kiss, G. Kocsis, S. Mészáros y J.M. Takács, J. Chromatogr., 119, 327 (1976).
- (190) A. J. P. Martin y R.L.M. Synge, J. Biochem., 35, 1358 (1941).
- (191) M. V. Dabrio, "Cromatografía de gases. I", Ed. Alhambra, S.A., Madrid (1971), p.11.
- (192) M.R. James, J.C. Giddings y R.A. Keller, J. of Gas Chromatogr., 3, 57 (1965).
- (193) L. Gascó Sánchez, "Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa". Ed. J.E.N., Madrid (1969), p. 489.
- (194) J.H. Perry, "Manual del Ingeniero Químico, Vol. 1". Ed. UTHEA, Méjico (1974), p. 462.
- (195) D.F. Eggers, Jr., N.W. Gregory, G.D. Halsey, Jr., B.S. Rabinovitch, "Physical Chemistry", John Wiley and Sons, Inc. (Ed.), N. Y. (1964), p. 245.
- (196) Referencia (195), p. 224.

- (197) Referencia (195), p. 310.
- (198) E.F. Meyer, *J. Chem. Educ.*, 50, 191 (1973).
- (199) E.F. Meyer, K.S. Stec y R.D. Hotz, *J. Phys. Chem.*, 77, 2140 (1973).
- (200) Referencia (191), pág. 20.
- (201) A. J. P. Martin, *Biochem. Soc. Symp.*, 3, 4 (1949).
- (202) L. Alders, *Appl. Sci. Res.*, A4, 171 (1954).
- (203) P. J. G. Kramer y H. van Duln, *Rec. Trav. Chim. Pays - Bas.*, 73, 63 (1954).
- (204) L. Rohrschneider, *J. Gas Chromatogr.*, 6, 5, (1968).
- (205) G. J. Pierotti, C.H. Deal y E. L. Derr, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 95 (1952)
- (206) C. H. Deal, E.L. Derr y M. N. Papadopoulos, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1, 17 (1962).
- (207) I.A. Pullin y R.L. Werner, *Nature*, 206, 393 (1965).
- (208) Analabs, Inc., Connecticut (U.S.A.), Catálogo 18 (1976), p. 36.
- (209) Supelco, Inc., Pennsylvania (U.S.A.), Catálogo 12 (1978), p. 49.
- (210) Applied Science Europe B.V., (Holanda), Catálogo 21, p.23.
- (211) A.G. Douglas, *J. Chromatogr. Sci.*, 13, 129 (1975)
- (212) R.A. Keller, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 188 (1973)
- (213) M.S. Vigdergauz y T.R. Bankovskaya, *Chromatographia*, 9, 548 (1976)
- (214) W.H. McFadden, *Anal. Chem.*, 30, 479 (1958).
- (215) R.A. Keller y G.H. Stewart, *Anal. Chem.*, 36, 1186 (1964)
- (216) R.J. Laub y J.H. Purnell, *J. Chromatogr.*, 161, 59 (1978)

- (217) R.J. Laub, J.H. Purnell, D.M. Summers y P.S. Williams, *J. Chromatogr.*, 155, 1 (1978)
- (218) S. Dal Nogare y R.S. Juvet, Jr., "Gas Liquid Chromatography", Interscience, N.Y., (1962), p. 117.
- (218a) J.K. Haken, *J. Chromatogr.*, 73, 419 (1972)
- (218b) J.K. Haken, *J. Chromatogr.*, 141, 247 (1977)
- (218c) Johns-Manville. Boletines nº FF101D y FF133A.
- (218d) Ottenstein, "The packed Chromatographic column", en "Progress in Industrial Gas Chromatography". H.A. Szymanski (Editor), Plenum Press, N.Y. (1961).
- (218e) D.F. Fritz y E. Sz. Kováts, *Anal. Chem.*, 45, 1175 (1973)
- (218f) D.E. Martire, *Anal. Chem.*, 46, 626 (1974).
- (219) G.W. Pilgrim y R.A. Keller, *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 206 (1973).
- (220) M.J. Molera, J.A. García Domínguez y E. Pertierra Rimada, *An. Quím. (Madrid)*, 64, 1105 (1968)
- (221) R.A. Keller, R. Bate, B. Costa y P. Forman, *J. Chromatogr.*, 8, 157 (1962).
- (222) R.A. Keller y G.H. Stewart, *J. Chromatogr.*, 9, 1 (1962)
- (223) M. B. Evans, *J. Chromatogr.*, 160, 277 (1978)
- (224) N. Hayashi, S. Inoue y K. Takeuchi, *Jap. Anal.*, 19, 919 (1970).