



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



345

**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

“ COLUMNAS EMPACADAS DE ALTA EFICIENCIA ”

T E S I S

MARIA DE LOURDES ALMEYDA ARTIGAS

Q U I M I C O

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

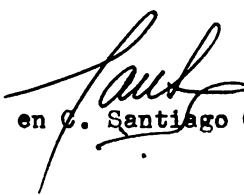
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

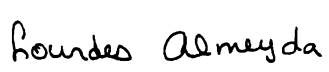
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente: Dr. Armando Manjarrez Moreno
Vocal: M. en C. Natalia de la Torre Aceves
Secretario: M. en C. Santiago Capella Vizcaino
1er Suplente: Q. Humberto Gómez Ruíz
2do Suplente: Dra. Luz Elena Vera Avila

Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de
Química Analítica, División de Estudios de Posgrado,
Facultad de Química, U.N.A.M.


M. en C. Santiago Capella Vizcaino


María de Lourdes Almeyda Artigas

A mis Padres Javier y Elvia

A mi hermano Roberto Javier

A Juan Carlos

A Santiago Capella

A mis amigos y familiares.

A TODOS , MUCHAS GRACIAS

Agradecemos de manera especial al Dr. Harold M. McNair su colaboración en la elaboración del presente trabajo.

INDICE GENERAL

INTRODUCCION	1
I.- ANTECEDENTES	3
1.- Introducción	3
2.- Generalidades	4
3.- Modelos de Eficiencia	15
4.- Soportes	33
5.- Objetivos	37
II.- PARTE EXPERIMENTAL	38
1.- Aparatos y Reactivos	38
2.- Procedimiento de Empacue	39
3.- Sistema de Evaluación	40
4.- Evaluación de las columnas	40
5.- Determinación de las Constantes	43
III.- RESULTADOS Y DISCUSION	44
1.- Eficiencia de las Columnas	44
2.- Constantes Cromatográficas	48
IV.- CONCLUSIONES	51
V.- BIBLIOGRAFIA	52
VI.- APENDICE	55
Tablas	55
Gráficas	61

INTRODUCCION

INTRODUCCION

La cromatografía es un proceso de separación de mezclas complejas que sobresale de otras técnicas gracias a su versatilidad y selectividad. Aún cuando es conocida desde hace mucho tiempo y es una técnica usual en los laboratorios continúa desarrollándose en forma acelerada. Para recordar sólo algunos de los avances recientes podemos mencionar los casos de las columnas capilares, la cromatografía líquida de alta eficiencia y el desarrollo de las fases químicamente unidas.

Dentro de las diferentes técnicas cromatográficas la cromatografía líquida de alta eficiencia y la cromatografía de gases son las que más impulso han recibido ultimamente, tanto en la parte correspondiente a instrumentación como en lo relativo a tecnología de columnas. El avance tecnológico general ha permitido la fabricación de nuevos materiales para su uso como soportes y el desarrollo de nuevos procedimientos de empaque. Este es el caso de las columnas de μ -partisorb^(1,2) aparecidas en 1979 con las que se obtienen eficiencias hasta tres veces mejores que lo usual.

El objeto de éste trabajo es verificar si la eficiencia de esas columnas se debe principalmente a -

las características de tamaño de partícula del soporte ó si, tal como lo indican los fabricantes, es el resultado de todo el proceso de preparación de la columna. Para éste estudio se comparó el comportamiento de diversas columnas preparadas con los soportes comerciales usuales con el de una columna de μ -partisorb, todas ellas empacadas con las técnicas comunes. Además se preparó y estudió un soporte de tamaño de partícula pequeño.

ANTECEDENTES

I.- ANTECEDENTES.

1.- Introducción.

La cromatografía de gases, que fué la técnica utilizada en este trabajo, se encuentra ampliamente tratada en diversos textos, algunos de los cuales se indican en la bibliografía^(3,4,5,6,7). Por lo tanto no haremos una descripción detallada de la técnica y en esta parte sólo se presentarán los términos y modelos que serán utilizados en la discusión.

El estudio que se realizó se refiere al efecto que sobre la eficiencia de las columnas tienen algunas características del soporte. La importancia de este tipo de estudios radica en que, como se verá más adelante, la eficiencia determina en buena medida la calidad de las separaciones que se pueden obtener en un sistema cromatográfico. Esta importancia se refleja en los esfuerzos que se han realizado desde hace tiempo^(7,8) para disponer de modelos que describan adecuadamente los sistemas y que permitan mejorar los diseños de las columnas. Sin embargo, aún cuando ya se conocen los principales fenómenos involucrados todavía no se dispone de un modelo que describa bajo cualquier circunstancia el comportamiento de una columna.

2.- Generalidades.

La información de un proceso cromatográfico se obtiene en forma de una gráfica de respuesta del detector en función del tiempo. A ésta gráfica se le conoce con el nombre de cromatograma y se encuentra ilustrado en la figura 1.

La línea de base es la respuesta del detector - cuando no hay soluto presente. Conforme pasa soluto a través del detector hay cambio en la respuesta en función de la concentración obteniéndose los diferentes picos. (3)

Los términos que pueden calcularse a partir del cromatograma son: tiempo de retención, factor de capacidad, coeficiente de partición, selectividad de la fase estacionaria, eficiencia y resolución.

Tiempo de retención. (3)

El volumen de retención de un soluto es el volumen de gas acarreador que ha salido de la columna desde la inyección hasta que se eluye el máximo de la concentración del compuesto. Debido a que la elución de los solutos es medida con un registrador cuyo papel presenta escala de tiempo o de distancia y no de volumen de gas acarreador la retención de los picos se puede expresar en términos de tiempo de retención en minutos, tr, o distancia de retención en cm., dr. Estos se encuentran relacionados

entre sí de la siguiente manera:

$$V_r = t_r F_o = d_r S_c F_o \quad (1)$$

donde S_c = velocidad de la carta en min/cm

F_o = flujo del gas acarreador en ml/min.

El tiempo de retención está representado en el cromatograma de la figura 1. El tiempo de retención de un gas no retenido es una medida del tiempo que tarda el gas acarreador en pasar através del cromatógrafo y se le conoce como tiempo muerto, t_m .

El tiempo de retención ajustado es el tiempo que permanece el soluto en la fase estacionaria:

$$t_r' = t_r - t_m \quad (2)$$

Factor de capacidad. (3)

El factor de capacidad k' es la relación del peso del soluto en la fase estacionaria y el peso - en la fase móvil a cualquier tiempo en la columna:

$$k' = \frac{w_e}{w_m} \quad (3)$$

A partir de la teoría de la retención puede demostrarse⁽³⁾ que corresponde a la relación del tiempo que permanece el soluto en la fase estacionaria y en la fase móvil y por lo tanto puede calcularse

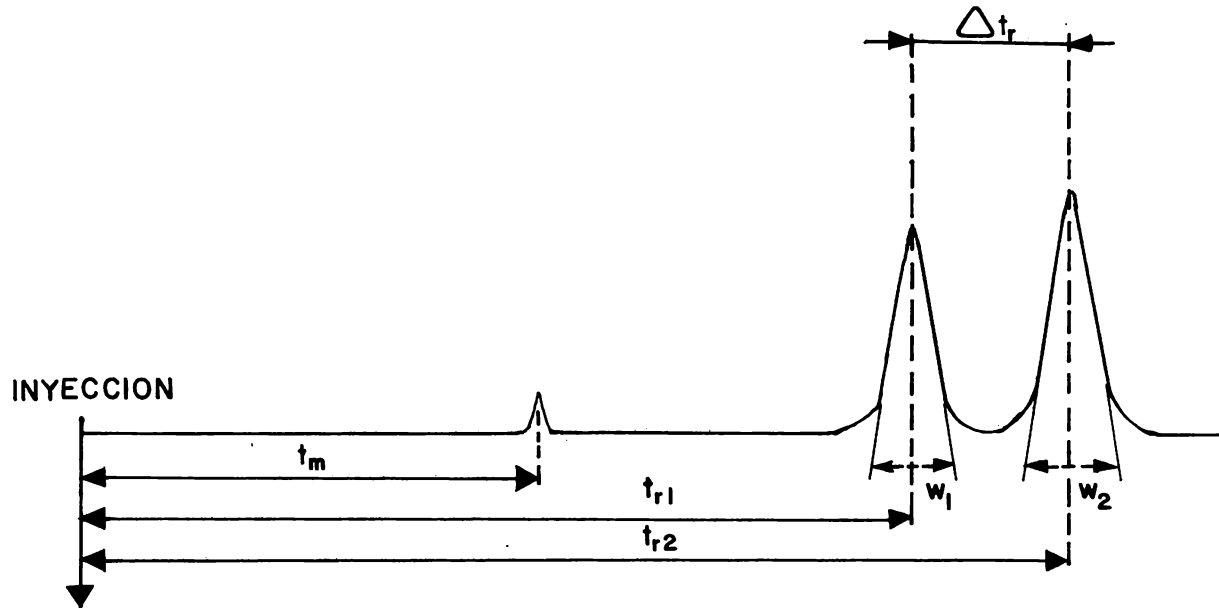


FIGURA 1.- MEDICION DE PARAMETROS CROMATOGRAFICOS.

a partir del cromatograma:

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t_r'}{t_m} \quad (4)$$

La ecuación 4 puede reorganizarse para dar la relación del tiempo de retención con la solubilidad del soluto en la fase estacionaria y el tiempo que le lleva al gas acarreador atravesar la columna:

$$t_r = t_m (1 + k') \quad (5)$$

Coefficiente de Partición. (3)

Cuando se trata de columnas para cromatografía gas-líquido la separación se lleva a cabo por medio del reparto del soluto entre la fase estacionaria y la fase móvil regido por el siguiente equilibrio:



El coeficiente de partición del soluto entre las fases móvil y estacionaria, K, es la relación de la concentración del soluto (g/ml) en la fase líquida y la concentración (g/ml) en la fase móvil.

El coeficiente de partición está relacionado con el factor de capacidad por medio de β , que es la razón de fases:

$$K = \beta k' = \frac{V_g}{V_l} k' \quad (7)$$

donde V_g = volumen de la fase gaseosa
 V_l = volumen de la fase líquida.

El valor de K es grande cuando gran cantidad de sustancia es retenida en la fase líquida. Esto significa que la sustancia se mueve lentamente a lo largo de la columna pues sólo una pequeña fracción será transportada en la fase gaseosa. La separación de dos compuestos solo es posible si sus coeficientes de partición son diferentes.

El coeficiente de partición depende de la temperatura, normalmente disminuye al aumentar ésta y como la fracción del soluto en fase gaseosa aumenta, el tiempo de retención disminuirá.

Como el grado de separación entre dos sustancias depende de las diferencias de interacción con la fase estacionaria, un aumento de temperatura provoca una disminución en las diferencias de retención de los solutos. Esta es la razón por la que la temperatura es una de las variables de operación más importantes. (3,7)

Selectividad. (7)

La selectividad de la fase estacionaria depende de su interacción con los solutos y se mide por α , la retención relativa. Es la razón de los tiempos de retención ajustados, de los coeficientes de partición o de los factores de capacidad. Se puede calcular directamente del cromatograma, figura 1:

$$\alpha = \frac{tr'_2}{tr'_1} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (8)$$

siendo $\alpha \geq 1$.

Cuando $\alpha = 1$ los tiempos de retención son iguales, por lo que la fase estacionaria no es selectiva. Si $\alpha > 1$ los tiempos de retención son diferentes y la fase estacionaria es selectiva.

Eficiencia. (3,7,9)

En 1941 Martin y Synge proponen una teoría en la que el proceso cromatográfico es análogo a la destilación y puede describirse como una sucesión discreta de equilibrios. Así, la columna puede representarse como constituida por una serie de pasos de igual volumen donde ocurren dichos equilibrios. A cada una de estas porciones se les llame plato teórico. Mientras menor sea el volumen, el equilibrio se alcanzará más fácilmente, ensanchándose menos las bandas y lográndose una mejor separación.

La eficiencia de las columnas se mide experimentalmente con el número de platos teóricos N . Este valor nos da una medida del ensanchamiento de una

banda compacta que pasa através de una columna. El ensanchamiento depende del diseño de la columna y de las condiciones de operación. El número de platos teóricos puede ser determinado directamente del cromatograma por medio de la siguiente expresión:

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{w} \right)^2 \quad (9)$$

donde t_r = tiempo de retención del compuesto de interés

w = ancho del pico a la altura de la base.

Con el número de platos teóricos N y el largo de la columna en cm. L , se obtiene H :

$$H = \frac{L}{N} \quad (10)$$

donde H es la altura equivalente a un plato teórico.

Este valor es más usado que N ya que permite comparar columnas de diferentes largos.

Resolución. (7)

El grado de separación entre dos compuestos se mide con la resolución, R , que relaciona el ensanchamiento de las bandas y la separación entre los máximos. Se calcula con la siguiente expresión:

$$R = \frac{2 (t_{r_2} - t_{r_1})}{w_1 + w_2} \quad (11)$$

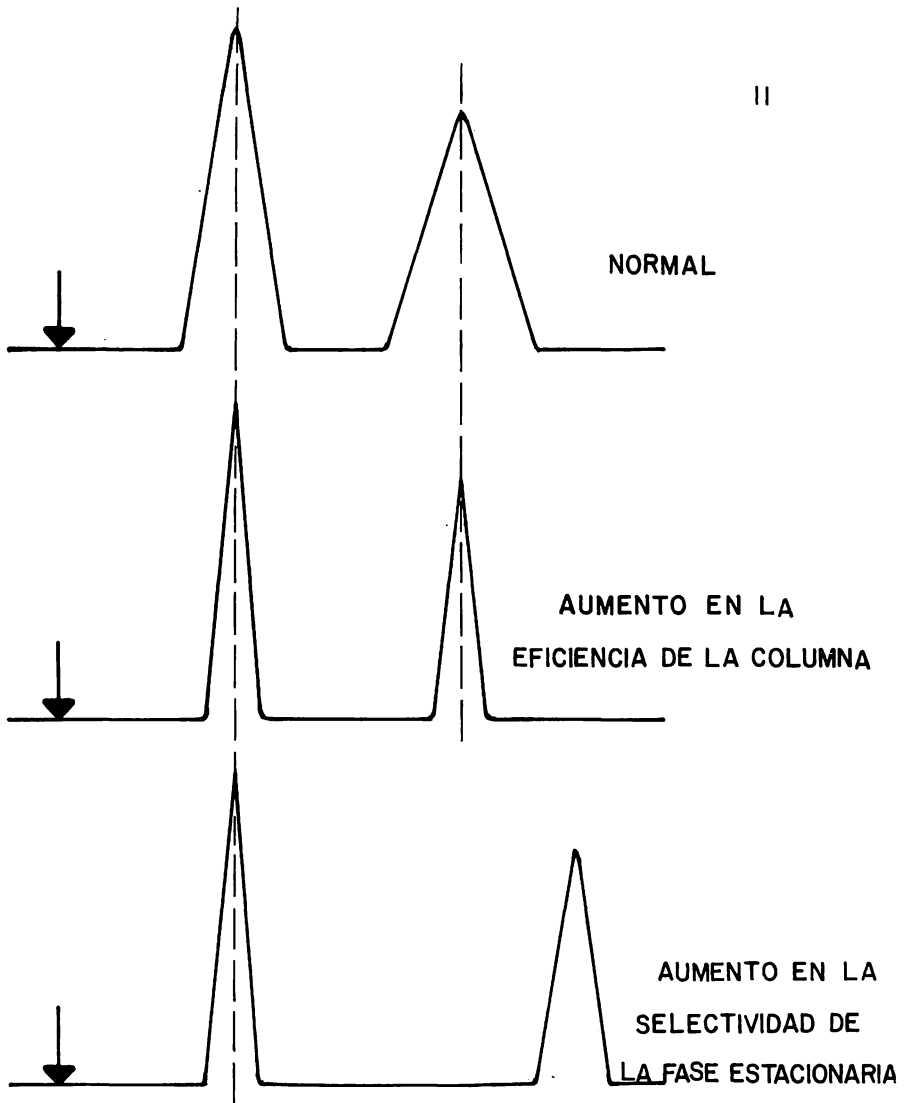


FIGURA 2.- ILUSTRACION DE LA EFICIENCIA DE LA COLUMNA Y LA SELECTIVIDAD DE LA FASE ESTACIONARIA.

donde tr_1 y tr_2 son los tiempos de retención de dos picos consecutivos, y

w_1 y w_2 son los anchos de los picos a la altura de la base, figura 1.

Si $R=1.0$ la separación de dos picos de igual área es aproximadamente de 98%. Si $R=1.5$ la separación es del 99.7%

Una ecuación derivada de todas las anteriores es la siguiente:

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{N'} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'}{1+k'} \right) \quad (12)$$

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{L'}{H}} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'}{1+k'} \right) \quad (13)$$

Se puede observar la influencia que tienen las tres características que determinan el grado de separación: eficiencia, selectividad y capacidad.

Como se ve las expresiones $(\alpha - 1)/\alpha$ y $k'/(1+k')$ tienden a 1 al aumentar α y k' , mientras que el término de eficiencia N , es una función continuamente creciente, figura 3.

Cuando se realiza una separación en una fase estacionaria dada, los valores de α y k' son constantes en las condiciones de operación por lo que si se quiere mejorar la resolución es necesario aumen-

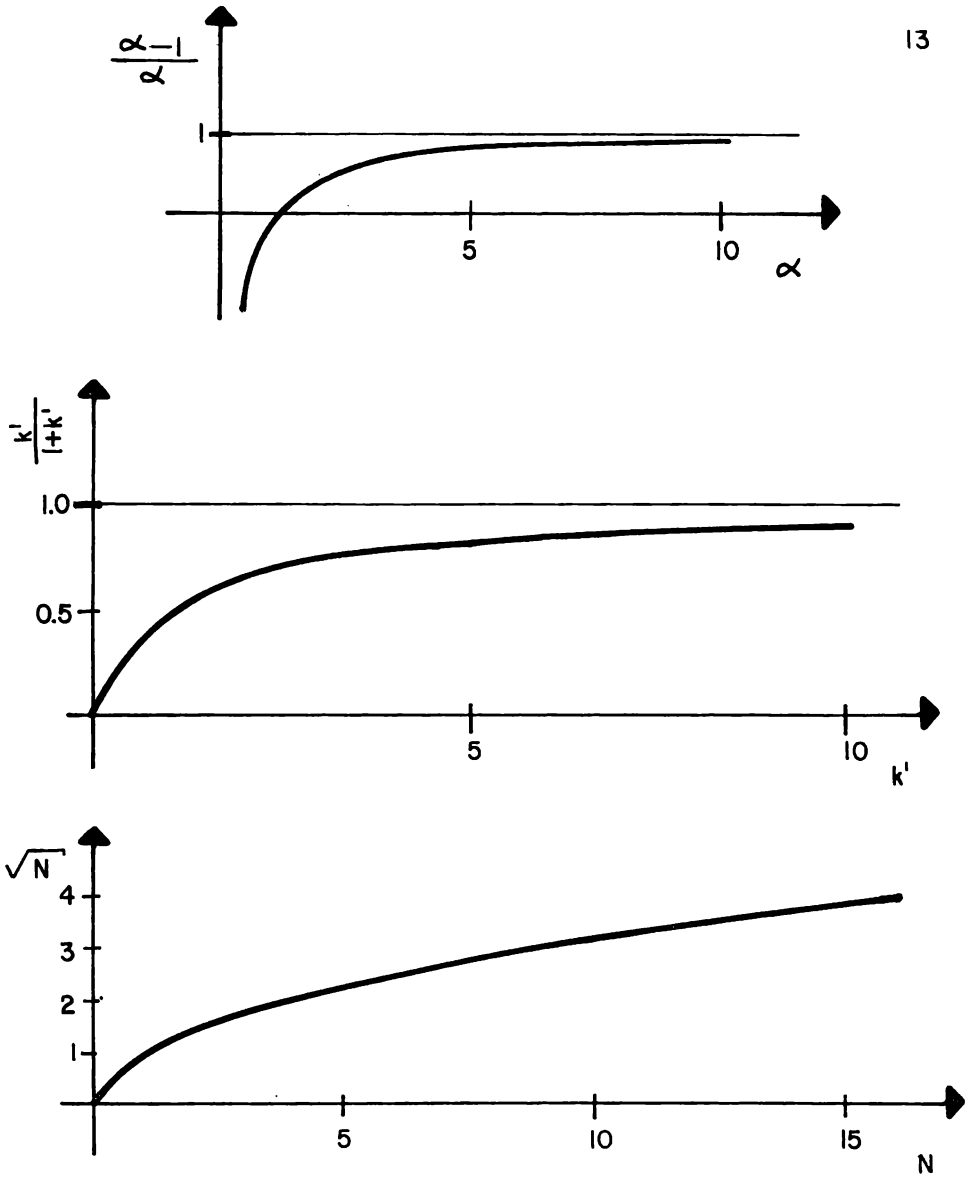


FIGURA 3.- CARACTERISTICAS DE LA RESOLUCION.

tar el número de platos teóricos, aumentando el lar go o la eficiencia de la columna. Los cambios sobre el largo de la columna afectan en proporción direc- ta los tiempos de retención. Por este motivo desde hace muchos años se ha tratado de determinar los pa rámetros más importantes que contribuyen al ensan- chamiento de las bandas para mejorar así la eficien- cia de las columnas empacadas y obtener mejores se- paraciones en menos tiempo.

3.- Modelos de Eficiencia. (3)

Desde 1940 se han hecho esfuerzos por establecer modelos para columnas empacadas que relacionen el ensanchamiento de las bandas con parámetros de la columna y moleculares, sin embargo el número y complejidad de los fenómenos que ocurren dentro de la columna han dificultado la obtención de modelos adecuados que describan las columnas actualmente.

La teoría cromatográfica concierne con diferentes fenómenos que provocan la dispersión de las moléculas del soluto en el gas acarreador conforme pasan a través de la columna.

La mayoría de los modelos consideran estos procesos independientes y presentan una distribución -- Gaussiana, por lo que sus varianzas son aditivas. La contribución total a H está dada por:

$$H = \sum_i H_i \quad (14)$$

Actualmente todos los procesos que causan el ensanchamiento de las bandas ya han sido identificados, pero no ha sido posible el obtener ecuaciones exactas que describan la teoría pues no se ha encontrado el modelo físico adecuado.

Este modelo debe de tomar en cuenta la forma y estructura exactas del soporte, así como la distribución y espesor de la película líquida. Si consideramos que cada partícula del soporte es diferente a las demás tendremos una idea de la magnitud del problema.

A pesar de todo se han logrado grandes avances y ha sido posible establecer ecuaciones aproximadas. Para llegar a esto es necesario reconocer los fenómenos más importantes que contribuyen al ensanchamiento de las bandas.

La difusión de las moléculas de soluto en la fase móvil contribuye al ensanchamiento de las bandas por diferentes mecanismos:

1) Fenómenos de flujo⁽³⁾:

Las columnas al ser empaçadas con el soporte sólido quedan de una manera irregular. El gas acarreador conforme pasa através de la columna se divide en un gran número de líneas de flujo que viajan por diferentes canales entre las partículas del soporte. Debido a las irregularidades del empaçado, las líneas de flujo serán de diferente longitud.

Un cierto elemento del fluido sigue una línea de flujo con una velocidad que fluctúa entre límites amplios debido al acomodamiento de las partículas del soporte. Una molécula de soluto que viaja por ésta línea de flujo sufrirá cambios irregulares en su velocidad desde valores altos hasta valores bajos. Estos cambios en la velocidad son aleatorios debido a que la estructura del material granular que controla los patrones del flujo se puede considerar que ocurre al azar.

Algunas moléculas pueden seguir caminos relativamente abiertos y adquirir velocidades superiores al

promedio, mientras que otras pueden retrasarse. El resultado neto es la dispersión de la zona.

El ensanchamiento de las bandas depende del tamaño de las partículas del soporte, de la forma y de la irregularidad del empaçado. Comúnmente se expresa como:

$$A = 2 \lambda d_p \quad (15)$$

siendo d_p = diámetro de partícula

λ = constante que depende del empaçado.

Esta contribución en H es independiente de la velocidad lineal del gas acarreador y de la naturaleza del gas y del soluto.

Como se puede observar el término A se ve disminuido al utilizar partículas pequeñas. (3,8)

Este fenómeno se encuentra esquematizado en la figura 4.

2) Difusión longitudinal. (3)

Esta ocurre constantemente en la dirección del flujo. Cuando se tiene difusión lenta de las moléculas de soluto, el proceso de ensanchamiento será menor.

La expresión matemática que describe este fenómeno es la siguiente:

$$\frac{B}{\mu} = \frac{2 \sigma D_0}{\mu} \quad (16)$$

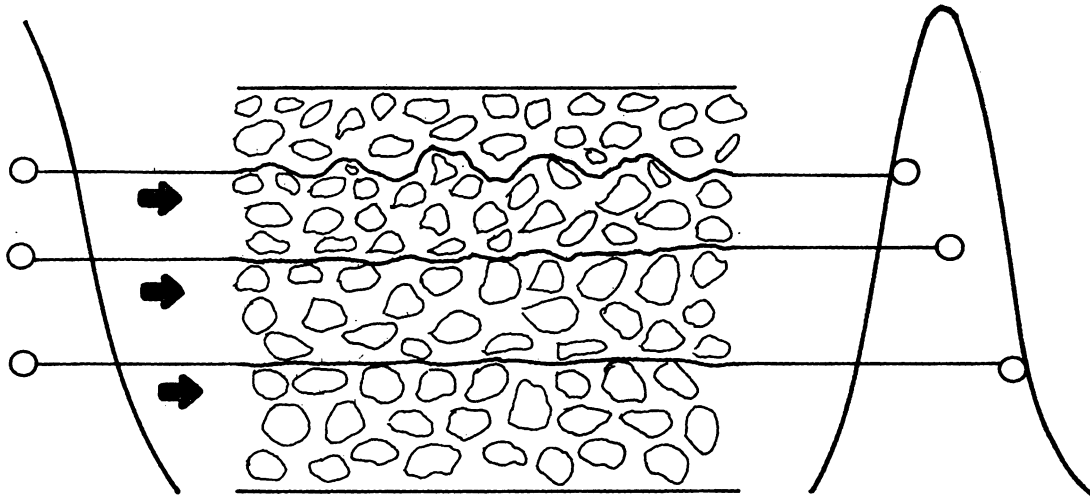


FIGURA 4.- DIFUSION POR FENOMENOS DE FLUJO.

donde δ = factor de tortuosidad

D_g = coeficiente de difusión del soluto en el gas acarreador.

El coeficiente de difusión D_g es inversamente - proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del gas y proporcional a la temperatura.

una manera práctica de reducir el término B, es el usar un gas acarreador de peso molecular elevado disminuyéndose la difusión gaseosa y con esto H. El fenómeno se encuentra ilustrado en la figura 5.

3) Transferencia de masa.⁽³⁾

La difusión del soluto en la fase gaseosa ocurre de áreas de alta concentración hacia áreas de - baja concentración. La rapidez de la difusión está gobernada por el tamaño de las moléculas del soluto y del gas acarreador, las moléculas pequeñas se difundirán rápidamente.

La difusión lateral de las moléculas de soluto - en diferentes líneas de flujo ocurre cuando existen diferencias de concentración evitando la dispersión del soluto. Este proceso difusional puede ocurrir - entre líneas de flujo comunicadas o en líneas de - flujo independientes. Mientras mayor sea éste efecto menor será el ensanchamiento de las bandas.

La expresión matemática de ésta contribución es la siguiente:

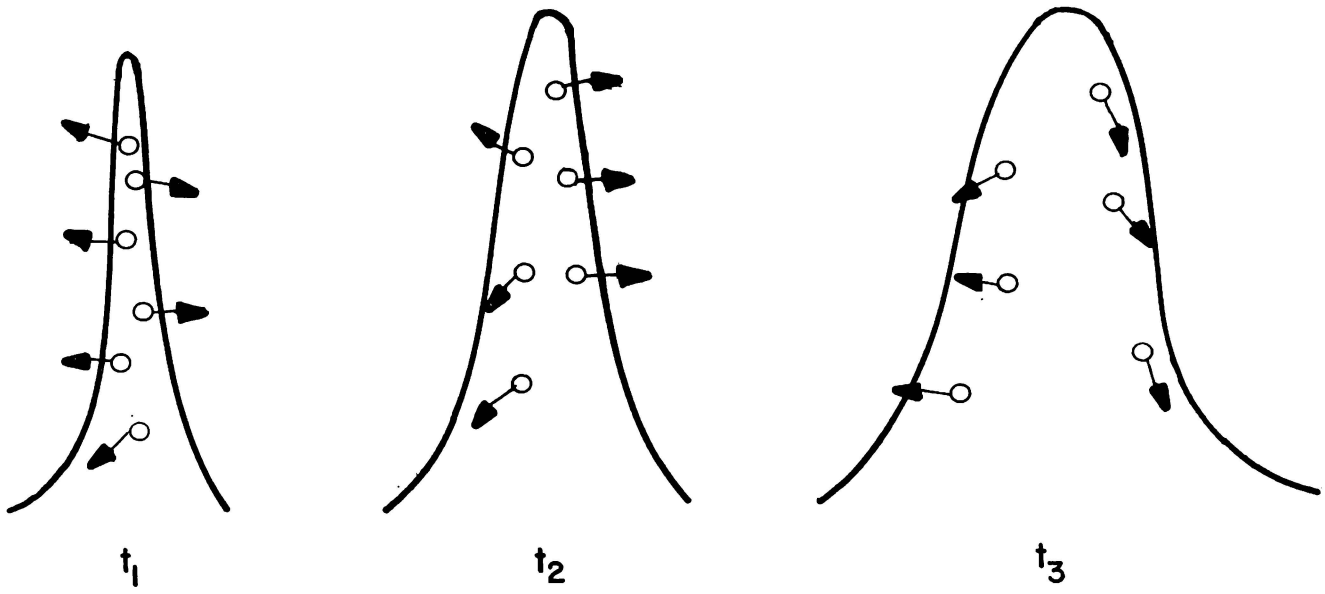


FIGURA 5.- DIFUSION MOLECULAR.

$$C_g = w \frac{dp^2}{D_g} \quad (17)$$

donde w = factor estructural que describe los diferentes caminos de flujo

dp = diámetro de las partículas del soporte

D_g = coeficiente de difusión gaseosa.

La difusión del soluto en la fase líquida contribuye al ensanchamiento de las bandas de dos maneras: cuando es paralela a la dirección del flujo de la fase móvil y cuando es perpendicular al flujo.

La difusión paralela a la dirección del flujo es despreciable debido a la lentitud de la difusión del soluto en el líquido. La difusión perpendicular al flujo es la contribución importante.

Debido a la irregularidades de las partículas del soporte la distribución de la fase estacionaria sobre ésta será poco homogénea. Las partículas del soporte presentan poros de diferentes tamaños los cuales son llenados primero por el líquido. Las moléculas de soluto al disolverse en la fase estacionaria tenderán a distribuirse uniformemente, lo cual no es posible debido a que la difusión en el líquido es lenta. Al regresar las partículas de soluto a la fase móvil, algunas quedarán rezagadas en la fase estacionaria ensanchándose así las bandas.

La expresión matemática que describe la contribución al ensanchamiento de las bandas debido a la transferencia de masa lenta en la fase estacionaria es la siguiente:

$$C_1 = \frac{8 k' d_f^2}{\pi^2 (1+k')^2 D_1} \quad (18)$$

donde k' = factor de capacidad

d_f = espesor efectivo de la película líquida que recubre el soporte

D_1 = coeficiente de difusión en la fase estacionaria.

El término C_1 depende del cuadrado del espesor efectivo de la película líquida, por lo que es deseable obtener películas delgadas y uniformes, lo cual se obtiene al reducir la cantidad de fase estacionaria.

Aun al reducir la cantidad de fase estacionaria los poros capilares existentes en el soporte son llenados aumentando considerablemente el espesor efectivo de la película líquida. Los poros capilares llenos de fase estacionaria contribuyen mucho más en H que la película líquida. Giddings⁽⁸⁾ ha sugerido que la contribución de la película líquida es despreciable y que el factor predominante es la profundidad del poro. Mientras mayor sea el porcentaje de fase estacionaria formando la película líquida menor será la cantidad de fase estacionaria llenando los poros y la contribución de la fase estacio-

naría al ensanchamiento de las bandas será menor.
 (3,7) El fenómeno se ilustra en la figura 6.

El término C_1 es inversamente proporcional al coeficiente de difusión del soluto en la fase líquida. El coeficiente de difusión es a su vez inversamente proporcional a la viscosidad del líquido, los valores menores de C_1 se obtienen con líquidos de baja viscosidad.

El efecto del tiempo de retención del soluto se refleja sobre el término $k'/(1+k')^2$. Los valores de éste término varían entre 0 y 0.24. El mínimo se obtiene cuando $k'=0$ y $k'=\infty$ y el máximo para $k'=1$. La gráfica de $k'/(1+k')^2$ se encuentra en la figura 7. Para valores mayores de 1, la expresión se acerca asintóticamente a cero.

La mayoría de los solutos presentan valores de k' mayores de 1, por lo que el valor de $k'/(1+k')^2$ caerá sobre la porción asintótica.

Mientras mayor sea el tiempo de retención, menor será la contribución del término C_1 en H . Esto refleja el hecho de que el soluto se mueve con una velocidad menor a la del gas acarreador, mientras menor sea su velocidad mayor será la probabilidad de que se establezca el equilibrio entre las dos fases.

La contribución del término C_1 al ensanchamiento de las bandas no depende únicamente de las características del empaque sino también de las condiciones de operación y del soluto mismo. (3,7)

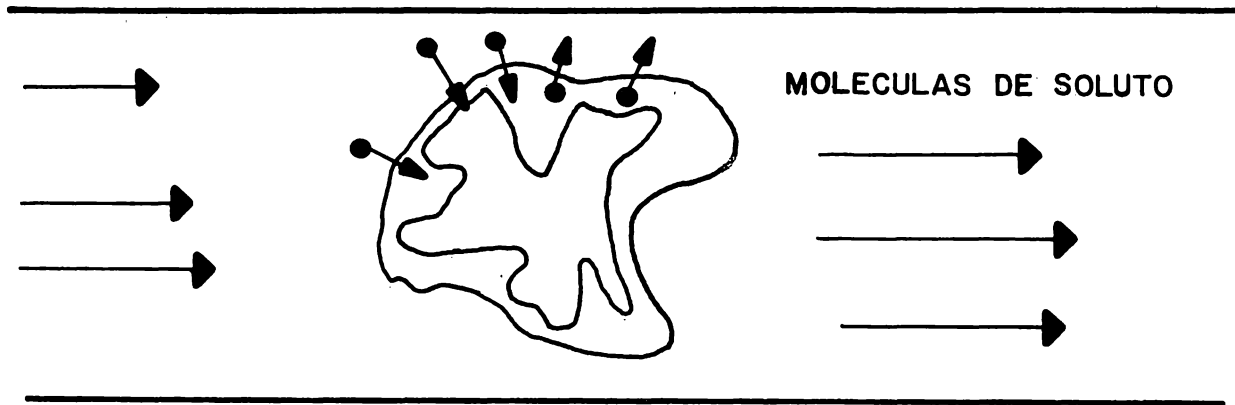


FIGURA 6.- TRANSFERENCIA DE MASA EN LOS LIQUIDOS.

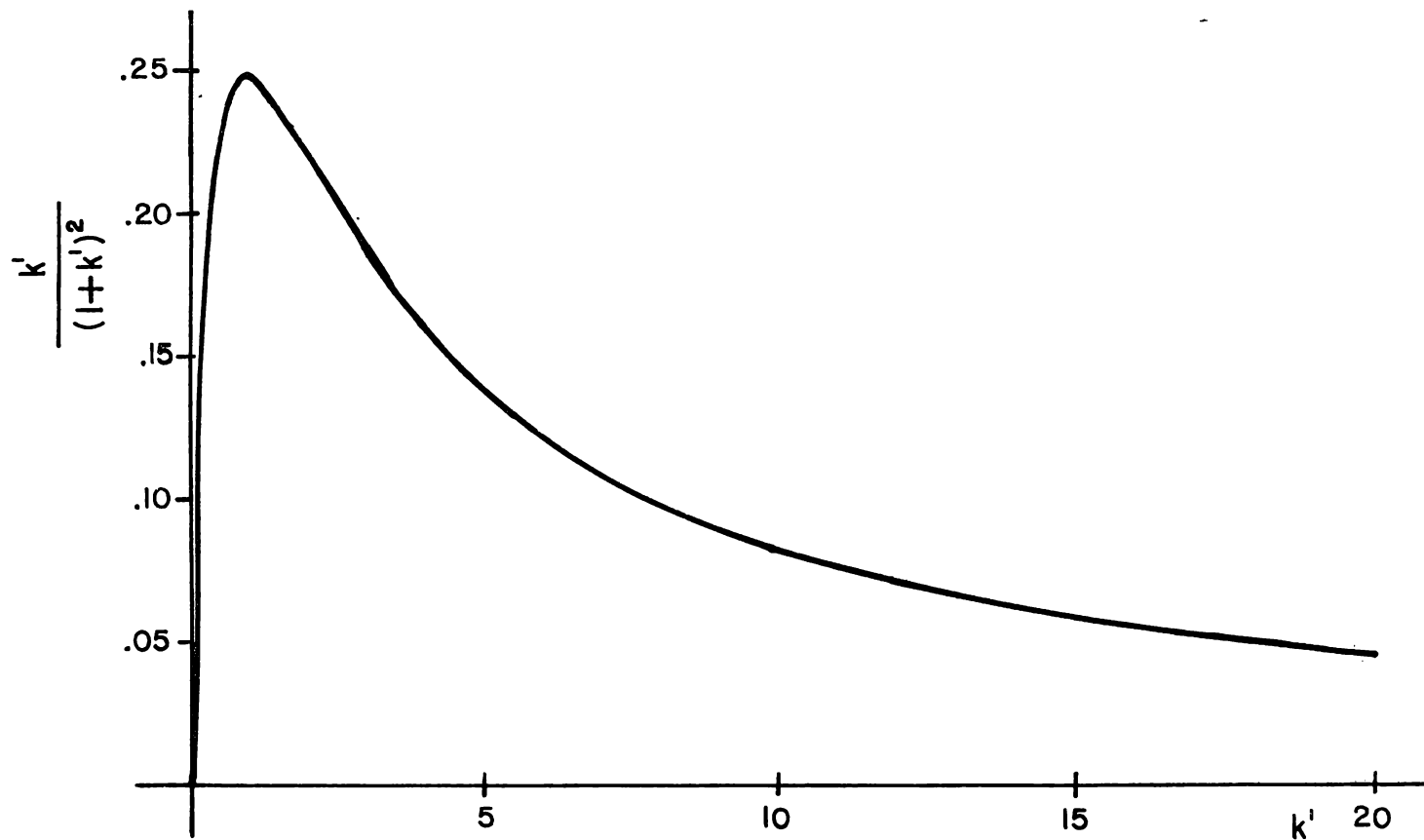


FIGURA 7.- GRAFICA DE k' vs. $k'/(1+k')^2$,
EL FACTOR DE RETENCION PARA EL TERMINO C_l .

MODELOS CROMATOGRÁFICOS.

Existen ecuaciones cromatográficas que tratan de relacionar H con la velocidad lineal del gas a-carreador. Todas incluyen los cuatro fenómenos descritos.

Las dos ecuaciones cromatográficas más importantes son la van Deemter y la de Giddings.

En 1956 J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg y A. Klinkenberg^(7,9) proponen la primera ecuación considerando que los cuatro fenómenos que contribuyen al ensanchamiento de las bandas son aditivos:

$$H = A + \frac{B}{\mu} + C_1 \mu + C_2 \mu^2 \quad (19)$$

Experimentalmente se ha visto que al graficar H como función de μ se obtiene una hipérbola con un mínimo para H . Comúnmente se le conoce como curva de van Deemter y se encuentra ilustrada en la figura 8.

En 1960 J.C. Giddings^(8,10) propone su teoría sobre la difusión por fenómenos de flujo acoplada, donde propone que las moléculas de soluto no están fijas a una sola línea de flujo y que pueden difundir hacia otras regiones de la fase móvil donde existen diferentes velocidades de flujo.

Este proceso se ilustra en las figuras 9a y 9b.

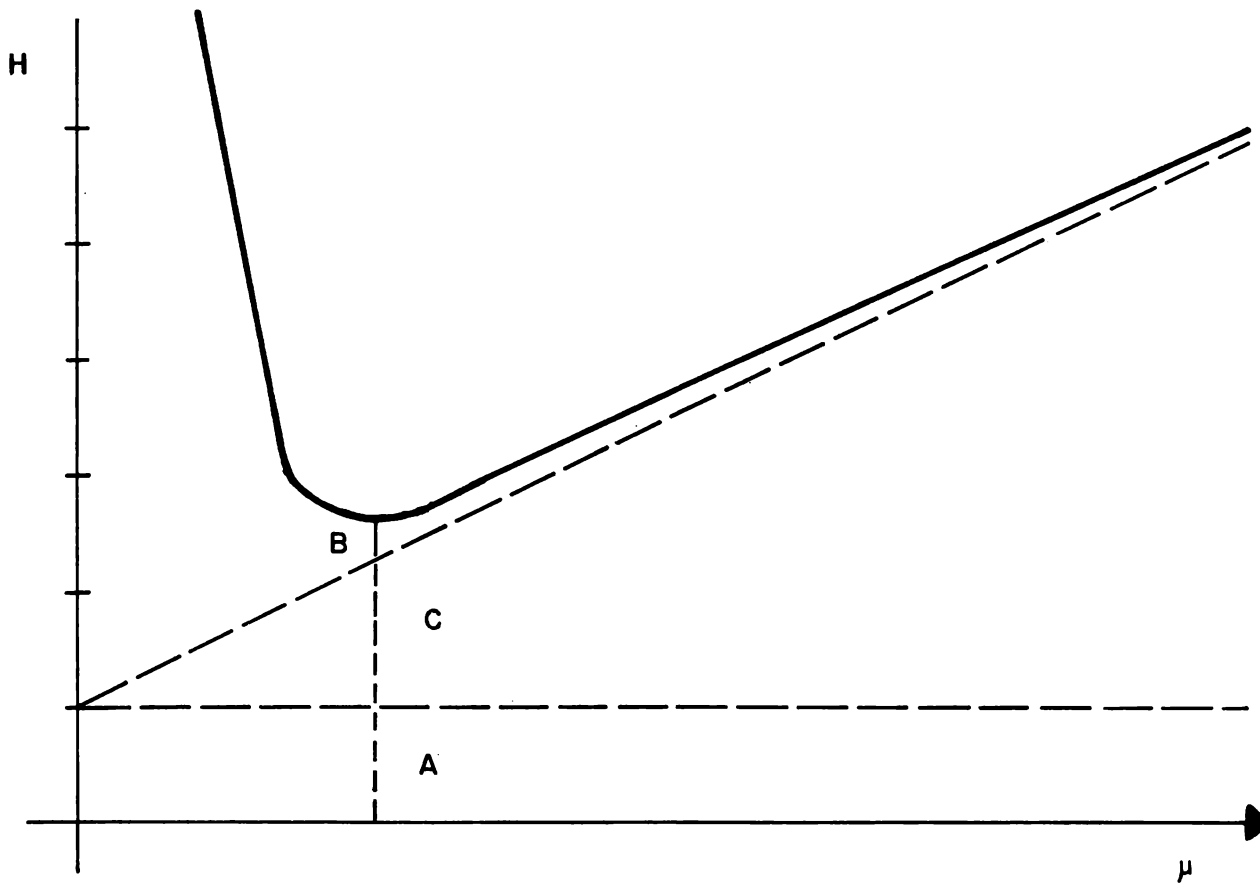


FIGURA 8.- CURVA DE van Deemter.

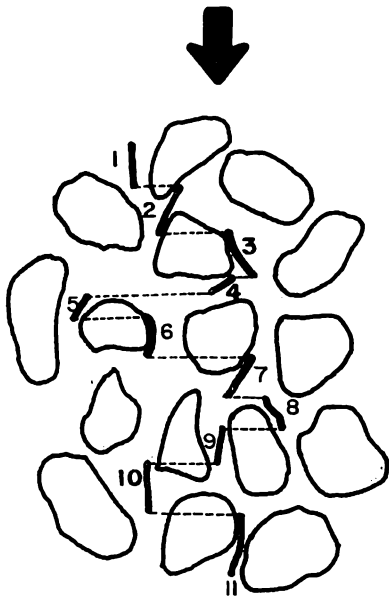


FIGURA 9a.-DIFUSION POR FENOMENOS DE FLUJO ACOPLADA.



FIGURA 9b.- DIFUSION POR FENOMENOS DE FLUJO.

En la figura 9a los caminos normales de flujo (líneas continuas) son continuamente interrumpidos por medio de la difusión lateral (líneas punteadas) que conduce a las moléculas hacia nuevos canales. Como consecuencia las moléculas viajan distancias muy cortas en cada canal, segmentando continuamente su camino. En la figura 9b no existe la difusión lateral, ocurren menos desplazamientos pero su largo es proporcionalmente mayor.

Giddings propone que éstos dos mecanismos flujo-difusividad se acoplan:

$$H = \frac{l}{\frac{l}{H_f} + \frac{l}{H_d}} \quad (20)$$

donde H_f = mecanismo de flujo

H_d = mecanismo de difusividad.

$$H_f = 2 \lambda d p \quad (21)$$

$$H_d = \frac{w d p^2 \mu}{D_g} \quad (22)$$

El mecanismo de intercambio más rápido es el que nos da el valor menor de H . El valor de H es menor que H_f o H_d y como lo muestra la figura 10, se acerca al menor de los dos términos conforme aumenta la distancia entre ellos. A velocidades altas H se aproxima al valor constante de H_f . A velocidades bajas se aproxima a H_d y es proporcional a la velocidad.

En la figura 10 se muestra la dependencia de H con la velocidad y la naturaleza del mecanismo domi

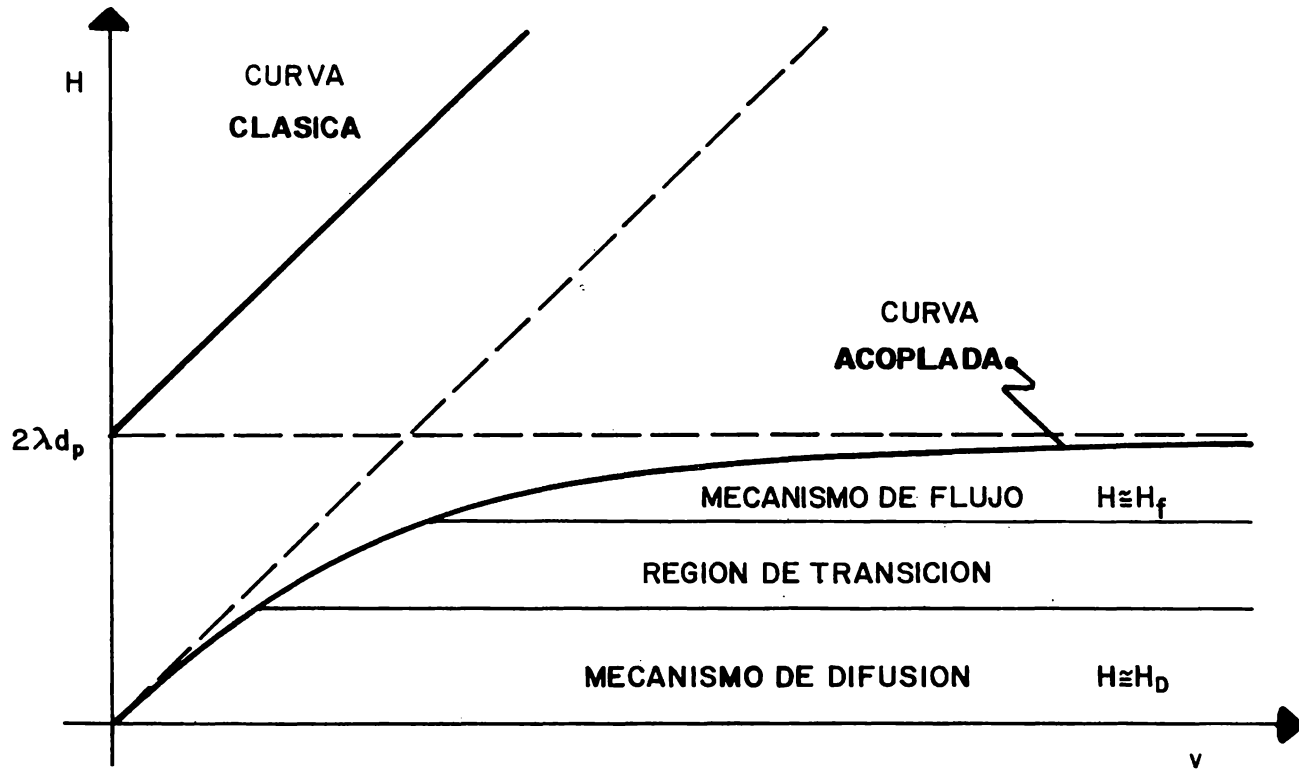


FIGURA 10.- DEPENDENCIA DE H CON LA VELOCIDAD.

nante de intercambio. (8,10)

Al considerar los demás fenómenos que provocan el ensanchamiento de las bandas la expresión final de H es:

$$H = \frac{l}{\frac{l}{A} + \frac{l}{C_0 \mu}} + \frac{B}{\mu} + C_1 \mu \quad (23)$$

Una vez establecidos los parámetros más importantes de los cuales depende H, se han hecho un sin número de esfuerzos para tratar de obtener columnas empacadas más eficientes.

Experimentalmente se ha visto que existen dos maneras de mejorar la eficiencia de las columnas em pacadas. Una de éstas maneras es el disminuir al - diámetro de las partículas del soporte y el diámetro de las columnas. La otra manera es el disminuir el rango de malla y eliminar los finos para lograr un empacado más homogéneo.

Los mejores valores de H⁽¹⁾ en columnas cromatográficas empacadas se han obtenido al usar empa ques con partículas pequeñas y se acepta que H es - directamente proporcional al diámetro de las partículas.

Se ha encontrado que la eficiencia de las columnas empacadas es sorprendentemente buena cuando se utilizan empaques cuya relación de diámetros partícula/columna es 1/5 a 1/2, las columnas normales

usan empacues con diámetro de partícula de $1/10$ o -
menos de la columna.

4.- Soportes.

Como se ha visto en el capítulo anterior. los soporte tienen gran importancia en la eficiencia de las columnas. Estos contribuyen al ensanchamiento de las bandas en dos términos: difusión por fenómenos de flujo y transferencia de masa en fase gaseosa.

$$A = 2 \lambda d_p \quad (15)$$

$$C_g = w \frac{d_p^2}{D_g} \quad (17)$$

Al disminuir el tamaño de partícula se tienen empaques más regulares por lo que las líneas de flujo existentes tendrán longitudes semejantes ensanchándose menos las bandas. La transferencia de masa en fase gaseosa se lleva a cabo en dirección perpendicular al flujo cuando existen diferencias de concentración, evitando la dispersión del soluto. Mientras mayor sea éste efecto menor será el ensanchamiento de las bandas.

Comercialmente existen diferentes soportes para cromatografía entre los cuales se encuentran los basados en tierras de diatomeas, la sílica y la alumina, elaborados por diferentes casa comerciales. Se encuentran en diferentes graduaciones siendo las más usuales 80/100 y 100/120 mallas cuyo tamaño promedio de partícula es de 163 y 137 μ respectivamente.

Existen dos maneras para graduar los soportes:

- 1) Cribación mecánica
- 2) elutriación

Con el cribado mecánico se logran separar las partículas de acuerdo a su diámetro teniendo éste - método varios inconvenientes como la producción de finos y en algunos casos los intervalos de malla - son amplios.

La elutriación⁽¹²⁾ es un método para separar - partículas por diámetro y peso basado en la flota- ción. Se deja pasar la corriente de algún fluido a- través de las partículas arrastrando las partículas pequeñas y ligeras más fácilmente que las grandes y pesadas. Con éste método es posible tener diferen- tes graduaciones cuyo rango de malla sea estrecho.

La fuerza operante tiene dos componentes:

- 1) la velocidad del fluido y 2) la velocidad termi- nal de las partículas que se opone a la velocidad - del fluido.

La fuerza neta es la diferencia entre las dos ve- locidades.

Si se considera una partícula moviéndose através de un fluido en una dimensión dentro de un cilindro vertical, ésta alcanzará una velocidad límite cuando estén en equilibrio las dos fuerzas que actúan - sobre ella. La velocidad límite se denomina veloci-

dad terminal de la partícula en el fluido.

En el caso de que se tengan partículas esféricas en un flujo laminar, su velocidad terminal se podrá calcular a partir de la siguiente expresión:

$$V_t = \frac{(\rho_s - \rho_f) g d_p^2}{18 \mu} \quad (24)$$

donde ρ_s = densidad de las partículas

ρ_f = densidad del fluido

d_p = diámetro de las partículas

μ = viscosidad del fluido

g = aceleración de la gravedad.

En la actualidad las partículas utilizadas en cromatografía de gases son pequeñas, ya que se ha encontrado que la eficiencia de las columnas cromatográficas aumenta al disminuir el diámetro y aumentar la homogeneidad de las partículas del soporte.

Los soportes comerciales siempre contienen una cierta porción de partículas más pequeñas y más grandes de lo indicado. Durante el cribado mecánico se producen partículas pequeñas que se adhieren a las grandes. En estos casos es conveniente realizar una segunda selección para disminuir el intervalo de malla y eliminar los finos que provocan un empaquetado no-homogéneo y alta caída de presión. Con esto es posible aumentar la eficiencia de las columnas empaquetadas.

También⁽¹⁴⁾ es recomendable realizar otra selección una vez que el soporte esté recubierto con la fase estacionaria.

En 1979 aparecieron en el mercado unas nuevas columnas^(1,2) que presentan eficiencias excelentes, en ocasiones hasta del triple de las que se obtienen con las columnas empacadas convencionales. De acuerdo a la información de los fabricantes estas eficiencias se logran gracias a una tecnología de columnas totalmente nueva⁽²⁾ que incluye la "integración soporte-fase estacionaria" y el procedimiento de empacado de la columna que se realiza bajo presión y con vibración ultrasónica. En la fabricación de éstas columnas se utiliza un soporte, también de sarrollado por el fabricante, que se conoce como μ -Partisorb. Este material es una tierra de diatomeas del tipo de Chromosorb G con diámetro de partícula de 80 μ y un rango de distribución estrecha.

(9)

5.- Objetivos.

Uno de los programas de investigación del laboratorio de Cromatografía del Departamento de Química Analítica de la División de Estudios de Posgrado se refiere al desarrollo de sistemas de cromatografía de alta eficiencia. Una parte importante es el desarrollo de tecnología a nivel laboratorio para preparación de columnas empacadas y en este trabajo se estudian los efectos del diámetro promedio de partícula y de las características del soporte sobre la eficiencia máxima y sobre los fenómenos de transferencia de masa en el sistema.

Para este estudio se utilizarán diversos soportes comerciales, incluyendo el μ -partisorb, y un soporte de partículas pequeñas preparado en el laboratorio. Comparando nuestros resultados con los reportados para las columnas comerciales de μ -partisorb podremos estimar la importancia que tienen las características del soporte frente a las técnicas de preparación del empaque y de empacado en la eficiencia total del sistema.

PARTE EXPERIMENTAL

II.- PARTE EXPERIMENTAL.

1.- Aparatos y Reactivos.

- Cromatógrafo de gases Sigma 2B de Perkin Elmer.
- Integrador SP 4100 de Spectra Physics.
- Jeringa Hamilton 801N de 10 μ l.
- Vibrador.
- Columnas de vidrio de 1.5 mm de diámetro interior, 0.25 pulg de diámetro exterior y 60 cm de largo.
- Chromosorb P 60/80 de Analabs Inc.
- Chromosorb P 35/80 de Analabs Inc.
- Anachrom C-22 90/100 de John Mansville.#
- μ -partisorb 80 μ de Whatman.#
- Escualano de Perkin Elmer.#
- Cloroformo para análisis Merck.
- Estándares analíticos de Polyscience Corporation:
 - + n-octano
 - + n-nonano
 - + n-decano
 - + n-undecano.
- Nitrógeno INFRA.
- Aire INFRA.
- Hidrógeno INFRA.
- Columna de Chromosorb W-HP 100/120 con OV-17 3% de Perkin Elmer.

Proporcionado por el Dr. Harold M. McNair.

2.- Procedimiento de empaque.

Para observar la variación de la eficiencia de las columnas empacadas con respecto al diámetro de partícula del soporte se empacaron cuatro columnas, siguiendo los procedimientos usuales.⁽⁷⁾ Se utilizaron columnas de vidrio de 1.5 mm de diámetro interior, 0.25 pulg de diámetro exterior y 60 cm de largo.

En todos los casos se usó escualano como fase estacionaria al 5% en peso recubriéndose el soporte antes de empacar las columnas por el método tradicional. Las columnas se empacaron por medio de vibración prolongada con el objeto de que quedaran -bién acomodadas las partículas del soporte a lo largo de la columna asegurando de ésta manera una den-sidad de empaque homogénea.

Se probaron los siguientes soportes:

- 1) Chromosorb P 60/80
- 2) Anachrom C-22 90/100
- 3) μ -partisorb 80 μ
- 4) Chromosorb P 230/270, empaque preparado a partir de Chromosorb P 35/80 por medio de molienda manual al cual se le quitaron los finos por medio de elutriación.

3.- Sistema de Evaluación.

Todas las columnas fueron probadas en el cromatógrafo de gases Sigma 2B de Perkin Elmer utilizando el detector de ionización de flama.

La presión del aire y del hidrógeno fueron 30 y 20 lb/pulg² respectivamente. El gas acarreador utilizado fué el nitrógeno.

Para obtener los tiempos de retención y las eficiencias de los picos de interés se utilizó el integrador SP 4100 de Spectra Physics.

Todas las inyecciones se hicieron con una jeringa Hamilton de 10 μ l .

4.- Evaluación de las columnas.

Las columnas evaluadas fueron cinco:

Columna

1	Chromosorb P 60/80
2	Anschrom C-22 90/100
3	μ -partisorb 80 μ
4	Chromosorb P 230/270
5	Chromosorb W-HP 100/120

La columna 5 es comercial de Perkin Elmer recubierta con OV-17 al 3% y es de 6 pies de largo.

Las condiciones cromatográficas en todos los casos fueron:

temperatura del inyector	100 ° C
temperatura de la columna	95 ° C
temperatura del detector	100 ° C

Para la evaluación de las columnas son necesarios dos tipos de datos a diferentes flujos:

- 1) la velocidad lineal del gas acarreador μ , y
- 2) la altura equivalente a un plato teórico H para el pico de interés.

La velocidad lineal del gas acarreador se determinó con la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{L}{t_m} \quad (25)$$

El tiempo muerto para todas las columnas se determinó de la siguiente manera:

Se inyectó 1 μ l de una muestra que consistía de una mezcla de n-octano , n-nonano, n-decano y n-undecano, cada una al 1% (v/v) en cloroformo.

Se construyó la gráfica de $\log t_r = f(\#C)$ para diferentes valores de tiempo muerto hasta obtener la recta que presentara el mejor coeficiente de correlación, considerando el valor de t_m utilizado como el real.⁽³⁾ Se realizó a diferentes flujos calculándose el valor de k' que está relacionado con el t_m por medio de la expresión 5:

$$t_m = \frac{t_r}{1 + k'}$$

De ésta manera se determinó el tiempo muerto para cada inyección y con este la velocidad lineal del gas acarreador.

Los valores de H se obtuvieron inyectando 1 μ l de una muestra que consistía en una mezcla de n-octano y n-nonano al 1% (v/v) en cloroformo, el valor se calculó con el integrador por medio de la siguiente expresión:

$$15) N = 2 \pi \left(\frac{ht}{A} \right)^2 \quad (26)$$

y si

$$H = \frac{L}{N} \quad (9)$$

se tiene que

$$H = \frac{LC}{2\pi} \left(\frac{A}{ht} \right)^2 \quad (27)$$

donde C = factor de corrección por unidades

A = area del pico de interés

h = altura del pico de interés

t = tiempo de retención del compuesto de interés.

Los valores de H y μ para todas las columnas se encuentran reportados en las tablas 1-5 y en las gráficas 1-6.

5.- Determinación de las Constantes.

Con los valores de H y μ de cada columna se calcularon las constantes de dos ecuaciones cromatográficas con el método de mínimos cuadrados para polinomios. (16)

Las ecuaciones cromatográficas utilizadas son:

$$H = A + \frac{B}{\mu} + C\mu \quad (28)$$

$$H = \frac{B}{\mu} + C\mu \quad (29)$$

Los valores de las constantes se encuentran reportados en las tablas 6 y 7.

III.- RESULTADOS Y DISCUSION.

1.- Eficiencia de las columnas.

Los resultados de todas las columnas para determinar la máxima eficiencia se encuentran tabulados en las tablas 1-5.

Como se puede observar en la gráfica 6 y como se esperaba^(3,7), el valor de H_{min} disminuye al disminuir el diámetro de partícula.

La máxima eficiencia obtenida estuvo en el intervalo de 5800 platos/metro que corresponden a un valor de H_{min} de 0.17 mm siendo casi el triple de las columnas comerciales. Este H_{min} corresponde a la columna de Chromosorb P 230/270 que es la de diámetro de partícula más pequeño. La rama ascendente de la hipérbola tiene una pendiente muy pequeña, - por lo que es posible aumentar la velocidad lineal del gas acarreador disminuyendo el tiempo de análisis sin perder eficiencia. La curva de van Deemter para ésta columna se encuentra en la gráfica 4.

Este empaque fué preparado a partir de Chromosorb P 35/80 por medio de molienda manual y criba en agua para evitar que las partículas se aglomerasen. El rendimiento de la molienda es muy bajo, como del 15%, ya que se producen muchos finos que en ocasiones no se pueden eliminar.

Una vez obtenido el soporte se le eliminaron los finos por medio de elutriación en agua disminuyendo el intervalo de malla.

El soporte se dejó secar en la estufa para eliminar el agua y una vez seco fué recubierto con escualano al 5% en peso por el método tradicional.⁽³⁾

La caída de presión dentro de la columna es muy grande debido al tamaño de partícula tan pequeño y la dispersión en el tamaño de las partículas. Por este motivo no es posible trabajar a velocidades lineales altas.

La pendiente de la rama ascendente de la curva de van Deemter para esta columna es pequeña debido probablemente a que con partículas pequeñas se obtienen empacados más homogéneos.

La columna de μ -partisorb presenta una eficiencia buena, de 3225 platos/metro, pero menos a la obtenida por Borgerding^(9, columna 4) que es de 3600 platos/metro, gráficas 3 y 6. La columna de μ -partisorb preparada en el laboratorio presenta una eficiencia del 90% con respecto a la evaluada por Borgerding. La velocidad lineal óptima es parecida en ambas columnas, pero la pendiente de la rama ascendente de la hipérbola para la columna preparada por Whatman es mucho menor. Cuando la columna de Whatman opera con la misma eficiencia que la nuestra ($H_{min}=0.31$) su velocidad lineal es de casi el doble, con lo que el tiempo de análisis disminuye a la mitad.

Estas diferencias nos llevan a pensar que las técnicas desarrolladas por Whatman para la preparación del empaque y relleno de la columna influyen, sobre todo, en los fenómenos de transferencia de masa y permiten obtener columnas más rápidas.

La columna de Anachrom C-22 presenta una buena eficiencia, de 2700 platos/metro. El hecho de que el flujo lineal óptimo de esta columna sea mayor - que en las otras, permite análisis cortos en las - condiciones óptimas, gráfica 6.

Como se puede observar en la misma gráfica, la rama ascendente de la hipérbola para la columna de Anachrom C-22 es menor que para la de μ -partisorb. A pesar de que su eficiencia es menor, el hecho anterior permite aumentar la velocidad lineal del gas acarreador sin perder eficiencia considerablemente, esto indica diferencias apreciables en las características estructurales de éstos soportes.

La columna de Chromosorb P 60/80 tiene una eficiencia menor, como era de esperarse por su tamaño de partícula, con solo 2325 platos/metro, gráfica - 1. La rama ascendente de la curva es pronunciada - por lo que al aumentar la velocidad lineal del gas acarreador se pierde rápidamente la eficiencia.

A pesar de que los soportes Chromosorb P y Anachrom C-22 están preparados a partir del mismo material, tierra de diatomeas, el proceso de fabrica--ción es diferente y esto se refleja en la pendiente

de la rama ascendente de la curva de van Deenter, siendo menor para Anschrom C-22, con el cual se obtienen empacados más homogéneos. Es posible que el intervalo de malla esté mejor controlado para el Anachrom C-22.

También se evaluó una columna comercial de Chromosorb W-HP 100/120 recubierto con OV-17 al 3% en peso, que presenta unicamente 2000 platos/metro, gráfica 5. Su Hmin lo presenta a una velocidad lineal baja y además la pendiente de la rama ascendente de la hipérbola es muy grande. Si se aumenta la velocidad lineal del gas acarreador para disminuir el tiempo de análisis se pierde eficiencia. El funcionamiento general de esta columna, contra lo que debía esperarse, es mucho peor que el de las columnas preparadas en el laboratorio.

2.- Constantes Cromatográficas.

Se determinaron las constantes A, B y C de la ecuación de van Deemter. Como se puede observar en la tabla 6, se obtuvieron valores de A negativos lo que carece de significado físico.

En la literatura se encuentran diferentes explicaciones para la aparición de valores de A negativos que frecuentemente se han reportado. (17,18,19)

La existencia de ésta anomalía llevó a Giddings a estudiar los fenómenos de flujo proponiendo su teoría acoplada. Se ha encontrado evidencia de que los términos que contienen a A y C_g son generalmente pequeños y en algunos casos despreciables frente a los otros términos. También se han encontrado valores de H, en ocasiones menores a d_p , lo cual confirmaría dicha teoría. (10,17)

En un principio se consideraba que la difusión por fenómenos de flujo dependía únicamente del empacado de la columna, pero actualmente se cree que depende de la velocidad. Con ésta teoría, A se puede aproximar a cero a velocidades bajas, y tiende a $2\lambda d_p$ cuando la velocidad es alta.

Los valores de A son despreciables por debajo de un cierto valor de velocidad estimado por Giddings que depende de las condiciones de operación. (10,18,19)

Si las columnas empacadadas en el laboratorio cumplen con la teoría de Giddings, al considerar A como constante se obtiene un valor negativo para A.

Por otro lado, si se está trabajando a velocida-

des menores a la estimada por Giddings, se puede - considerar que $A=0$, por lo que es necesario calcular las constantes de una ecuación cromatográfica que carezca del término A.

$$H = \frac{B}{\mu} + C\mu \quad (29)$$

Se calculó el valor del término C que involucra la transferencia de masa en ambas fases. Existe evidencia de que ésta ecuación satisface algunas columnas. Los valores de las constantes se encuentran en la tabla 7.

D.D.DeFord, R.J. Loyd y B.O. Ayers plantearon una ecuación de tres términos, que no incluye a A. No han encontrado evidencia de que la difusión por fenómenos de Flujo tenga efecto significativo sobre H para columnas de diámetro pequeño.⁽¹⁷⁾ Otros autores también reportan valores de cero para A.⁽¹⁹⁾

Si el término A es realmente cero, los valores de las constantes B y C no deben variar mucho para ambas ecuaciones.

Como se observa en las tablas 6 y 7 esto sólo ocurre para las columnas de μ -partisorb 80 μ y Chromosorb P 230/270. En éstos casos se puede considerar que $A=0$.

Para las otras columnas los valores de B y C varían mucho, por lo que la única explicación para va

lores de A negativos es que las columnas cumplen - con la ecuación de la difusión por fenómenos de flujo acoplada de Giddings y hay que calcular los valores de las constantes A, B, Cg y Cl. Para poder calucular dichas constantes es necesario conocer con buena precisión las presiones de entrada y salida, las cuales no fueron determinadas en el transcurso de - este trabajo.

CONCLUSIONES

IV.- CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos muestran que es posible mejorar apreciablemente las características de la columna, tanto en eficiencia máxima como en velocidad (resistencia a la transferencia) utilizando - tamaños de partícula mucho menores de los usuales.

El compromiso entre buena eficiencia y baja presión a la entrada de la columna parece que se cumple con partículas de diámetro promedio de 80 μ y con poco porcentaje de finos (μ -partisorb). Para hacer factible la preparación de estos soportes en el laboratorio se debe aumentar el rendimiento en la molienda y mejorar el proceso para la eliminación de finos. Las características del Anachrom lo convierte en un material de base llamativo para la preparación de soportes de partículas pequeñas.

Los resultados también muestran que el proceso de relleno de la columna y la interacción de fase líquida al soporte no influyen tanto en las eficiencias máximas como en la variación de eficiencia a flujos altos.

Los resultados obtenidos con la columna comercial de Perkin Elmer hablan por si mismos. Si este comportamiento es general en las columnas que se compran ya empacadas, no se está adquiriendo un producto con calidad correspondiente al precio.

BIBLIOGRAFIA

V.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- μ -partisorb GLC Columns. Whatman Inc. Chemical Division. New Jersey, 1979.
- 2.- We'd like to introduce you ta a new invention: the GLC column. Whatman Inc. Chemical Separation Division. New Jersey, 1979.
- 3.- Schupp, O.E. Gas Chromatography. Technique of Organic Chemistry. Volume XIII. Interscience Publishers. New York, 1968.
- 4.- Keulmans, A.I.M. Gas Chromatography. Reinhold Publishing Corporation. New York, 1957.
- 5.- Littlewood, A.E. Gas Chromatography. Principles, Techniques and Applications. Academic Press. New York, 1970.
- 6.- Purnell, H. Gas Chromatography. John Wiley and Sons. New York, 1976.
- 7.- McNair, H.M. and Bonelli E.J. Basic Gas Chromatography. Varian Aerograph. Walnut Creek, California, 1969.
- 8.- Giddings, J.C. Dynamics of Chromatography. - Part 1. Principles and Theory. Marcel Dek-

ker, Inc New York, 1965.

- 9.- Borgerding, M.F. New High Efficiency Gas - Chromatography Columns. Master Thesis. VPI & SU. Blacksburg, VA. (1980).
- 10.- Giddings, J.C., Seager, S.L., Stucki, L.R. - and Stewart, G.H. Plate Height in Gas Chromatography. Anal. Chem. 32, [7], 867-70, -- (1960).
- 11.- Sternberg, J.C. and Poulson, R.E. Particle-to-Column Diameter Ratio Effect on Band -- Spreading. Anal. Chem. 36, [8], 1492-1502, (1964).
- 12.- Leva, M. Fluidization. Chapter 5. Elutria-tion. Mc. Graw Hill Book Company, Inc. New York, 1959.
- 13.- Foust, A.S. et al. Principles of Unit Opera-tions. Chapter 22. Momentum Transfer III: - Phase Separations Based upon Fluid Mechanics. John Wiley and Sons, Inc. London, 1960.
- 14.- Tesarik, K. and Necasová, M. Grading of Chro-matographic Supports and Packings According to Particle size by the Fluid Method. J. - Chromatogr. 75, 1-11, (1973).

- 15.- Karger, B.L., Snyder, R.L. and Horvath.
An Introduction to Separation Science. -
Wiley Interscience. New York, 1973.
- 16.- Miller, I. and Freund, J.E. Probabilidad
y Estadística para Ingenieros. Editorial
Reverté Mexicana, S.A. México, 1980.
- 17.- DeFord, D.D., Loyd, R.J. and Ayers, B.O.
Studies on the Efficiencies of Packed Gas
Chromatographic Columns. Anal. Chem 35,
[4], 426-29, (1963).
- 18.- Giddings, J.C. and Robison, R.A. Failure
of the Eddy Diffusion Concept of Gas Chromatography. Anal. Chem. 34, [8], 885-90,
(1962).
- 19.- Harper, J.M. and Hammond, E.G. Evidence -
of Coupled Eddy Diffusion in Gas Chromatography. Anal. Chem. 37, [4], 486-89, -
(1965).
- 20.- Giddings, J.C. Advances in the Theory of
Plate Height in Gas Chromatography. Anal.
Chem. 35, [4], 439-47, (1963).

APENDICE

VI.- APENDICE

Tabla 1.- Datos de eficiencia de la columna de Chromosorb P 60/80%

μ (cm/sg)	H (mm)
1.46	0.99
2.21	0.48
3.06	0.43
4.15	0.42
5.08	0.42
6.10	0.44
6.45	0.52
7.16	0.53
8.47	0.69
9.87	0.95
13.53	1.25
15.69	1.27

Tabla 2.- Datos de eficiencia de la columna de
Anachrom C-22 90/100.

μ (cm/sg)	H (mm)
5.02	0.39
6.47	0.37
7.02	0.38
7.59	0.40
9.32	0.46
11.91	0.53
13.34	0.65
14.39	0.79
16.58	1.10

Tabla 3.- Datos de eficiencia de la columna de μ -partisorb 80 μ .

μ (cm/sg)	H (mm)
1.41	0.46
1.96	0.37
2.40	0.32
3.25	0.31
4.38	0.31
4.85	0.34
5.59	0.37
7.15	0.41
8.48	0.50
10.28	0.60

Tabla 4.- Datos de eficiencia de la columna de Chromosorb P 230/270.

μ (cm/sg)	H (mm)
1.83	0.43
2.55	0.32
3.22	0.26
3.68	0.23
4.18	0.21
4.60	0.18
4.91	0.18
5.55	0.18
6.00	0.17
6.33	0.19
6.74	0.20
7.05	0.21
7.57	0.22
8.76	0.23
9.75	0.22
10.36	0.22

Tabla 5.- Datos de eficiencia de la columna de Chromosorb W-HP 100/120.

μ (cm/sg)	H (mm)
1.77	0.72
2.67	0.53
3.13	0.50
3.93	0.58
5.06	0.65
6.40	1.10
6.59	1.46

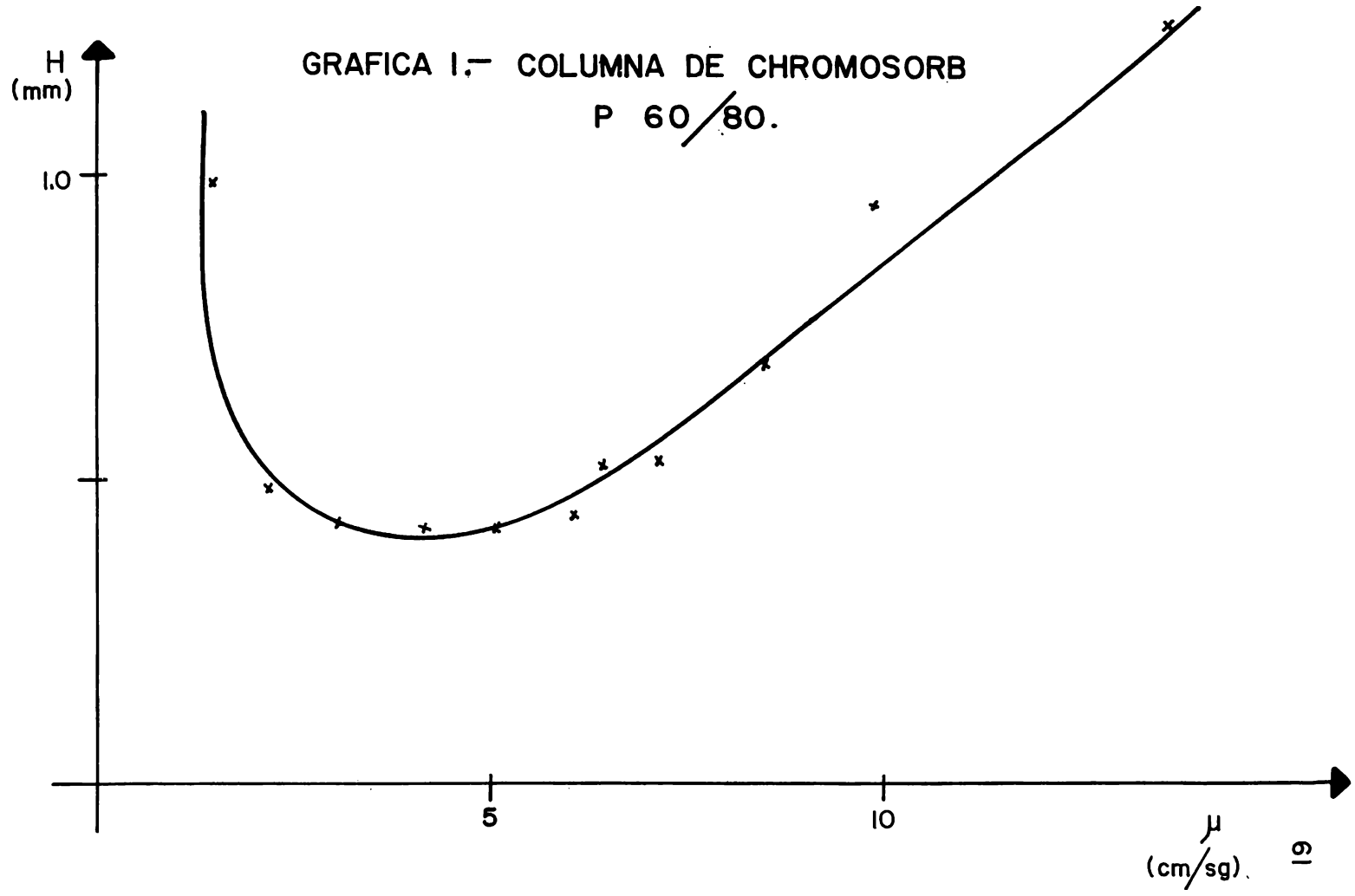
Tabla 6.- Valores de las constantes A, B y C.

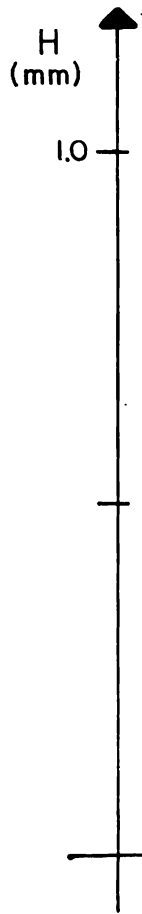
Columna	A	B	C	r
Chromosorb P 60/80	-0.6937	2.1185	0.1352	0.9850
Anachrom C-22 90/100	-1.2480	5.7720	0.1167	0.9295
μ -partisorb 80 μ	-0.1062	0.6808	0.0617	0.9950
Chromosorb P 230/270	-0.1280	0.9435	0.0264	0.9796
Chromosorb W-HP 100/120	-1.8997	3.4445	0.4021	0.9442

Tabla 7.- Valores de las constantes B y C.

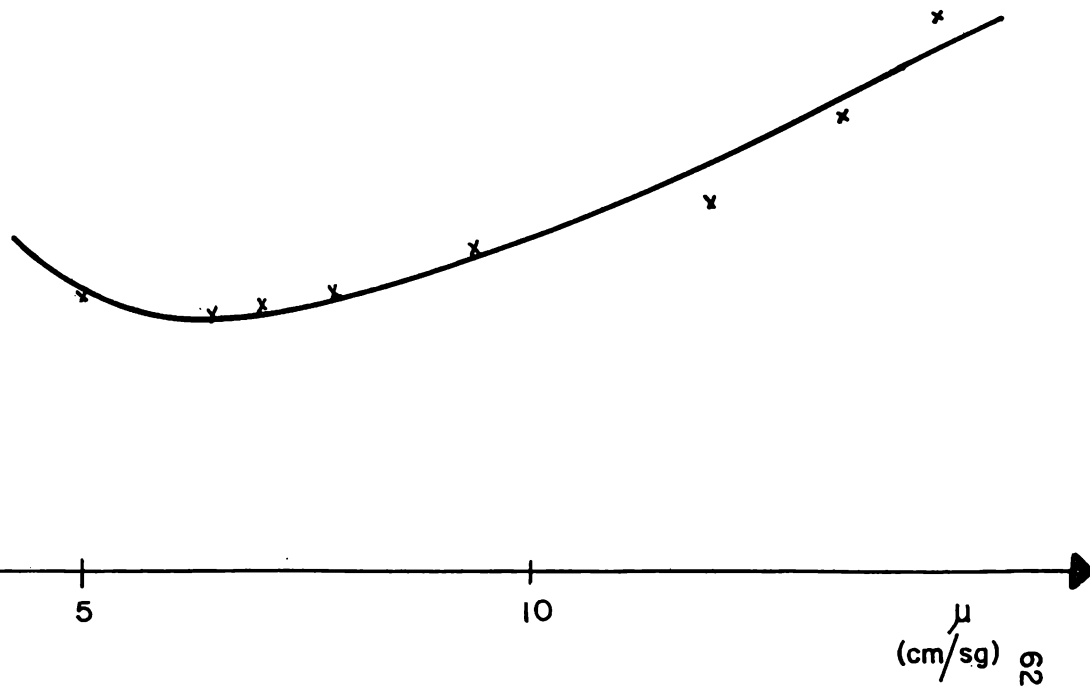
Columna	B	C	r
Chromosorb P 60/80	0.9388	0.0726	0.8592
Anachrom C-22 90/100	0.1101	0.0545	0.9215
μ -partisorb 80 μ	0.5167	0.0505	0.9777
Chromosorb P 230/270	0.6899	0.0141	0.9502
Chromosorb W-HP 100/120	0.4263	0.1615	0.8210

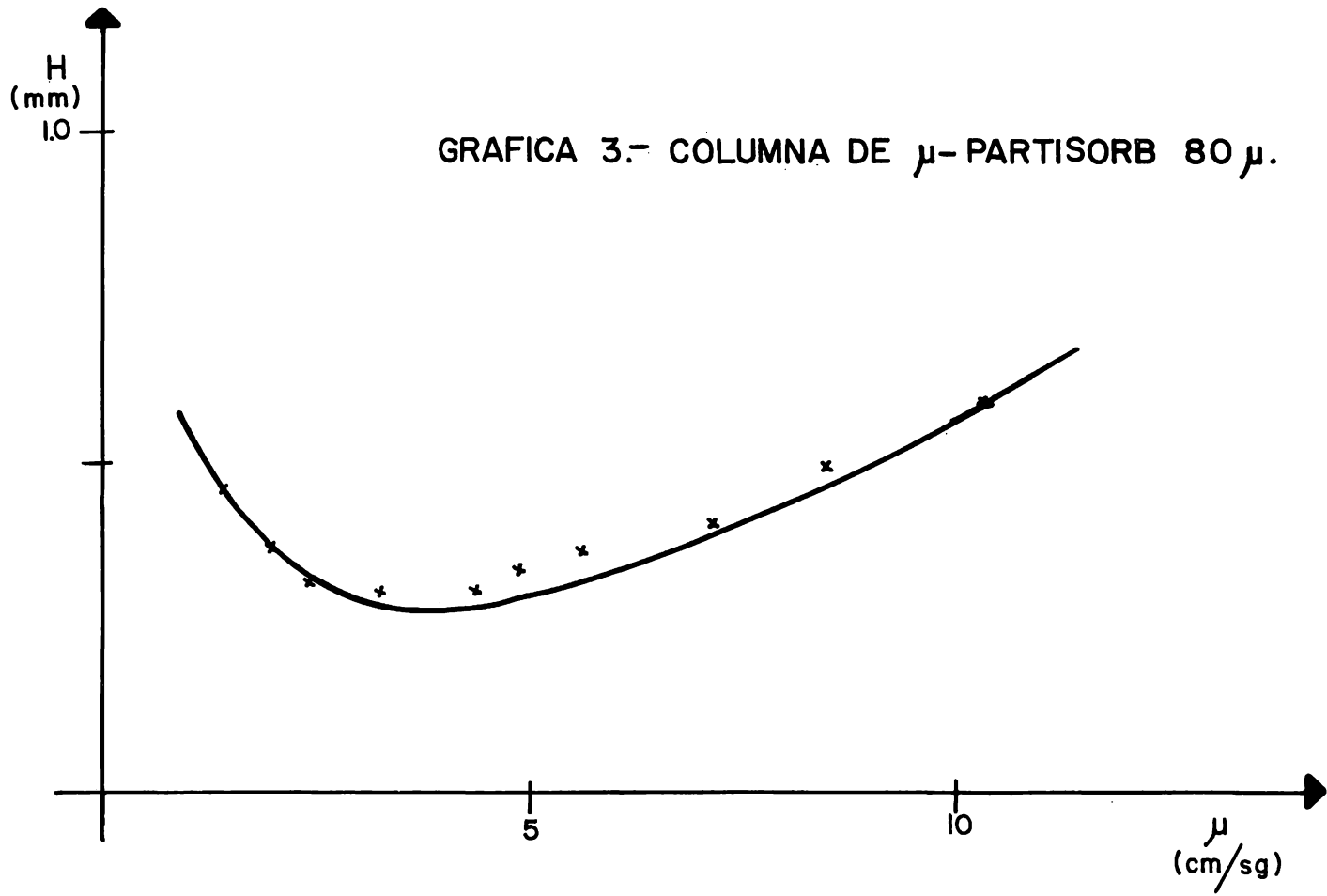
GRAFICA 1.- COLUMNA DE CHROMOSORB
P 60/80.

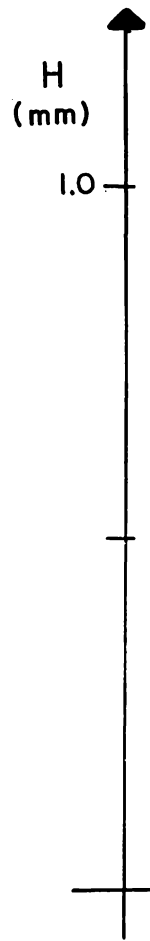




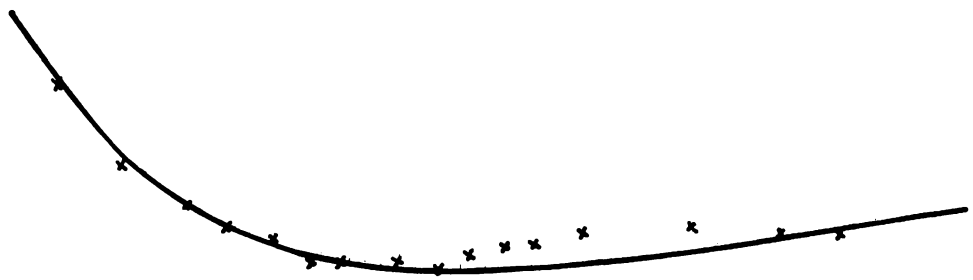
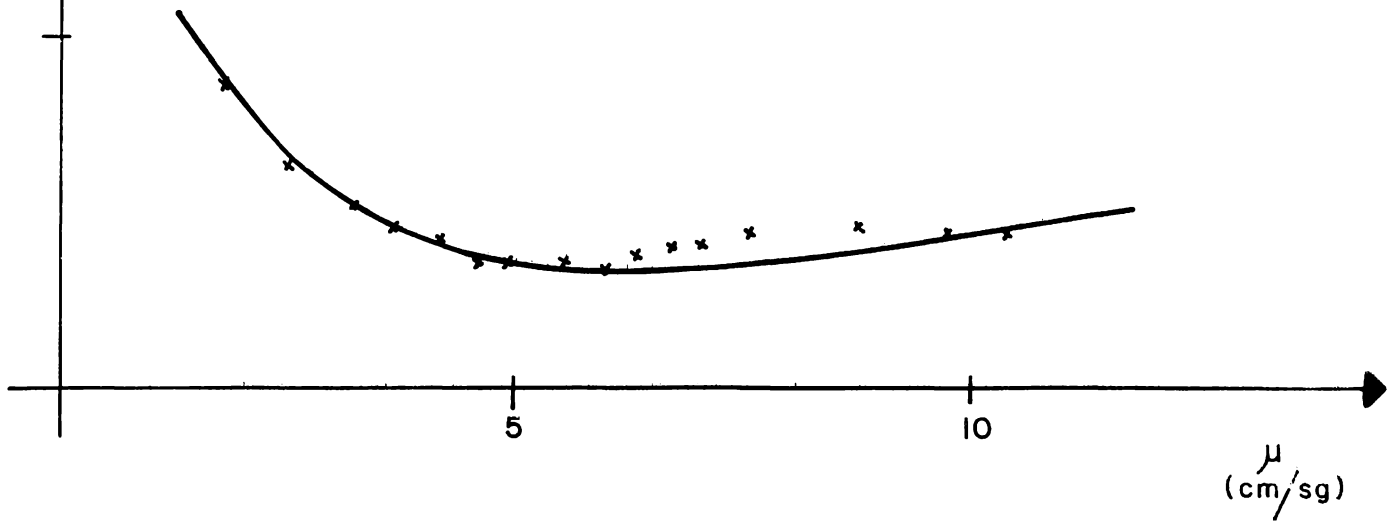
GRAFICA 2.- COLUMNA DE ANACHROM C-22 90/100.

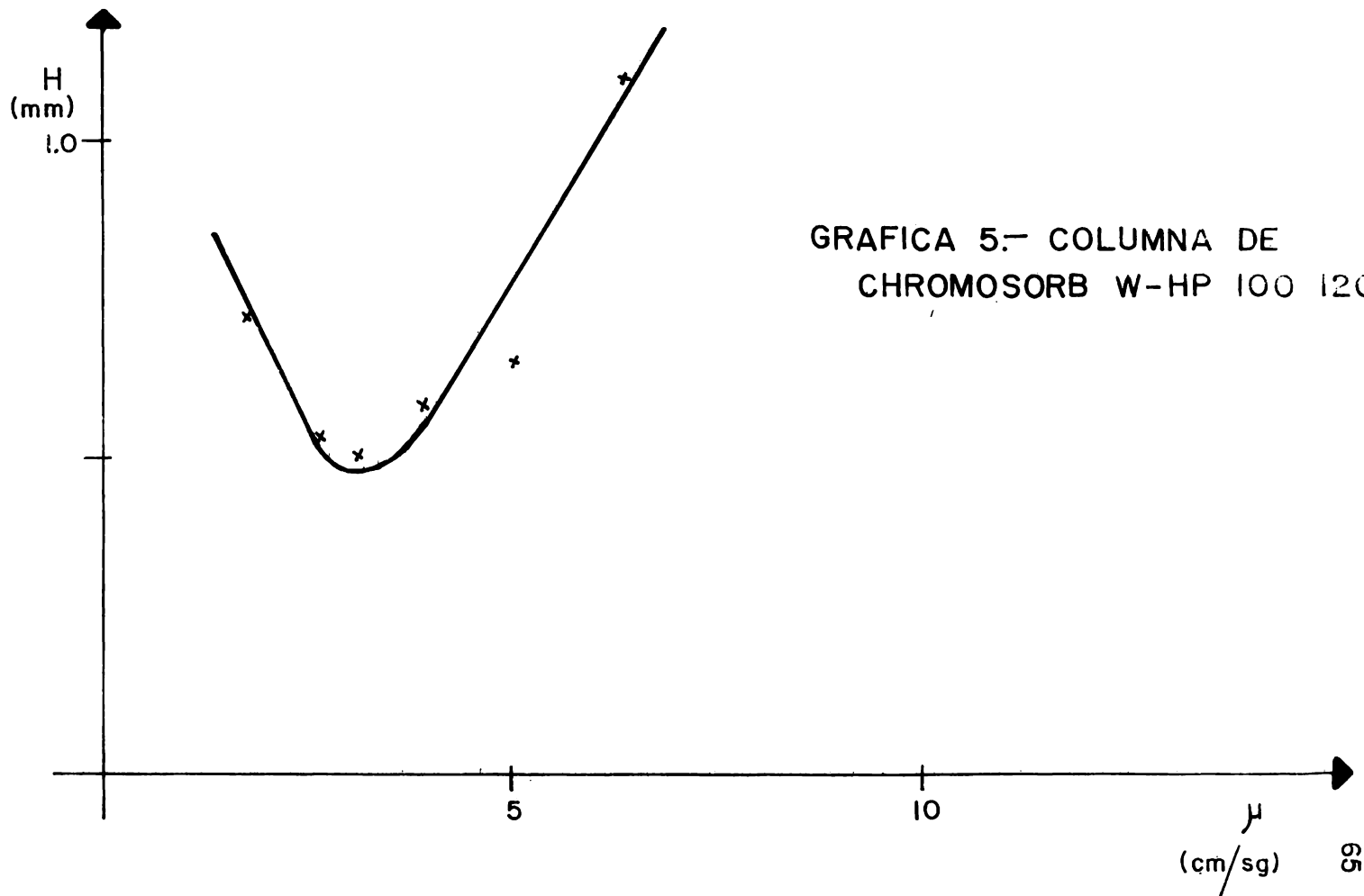




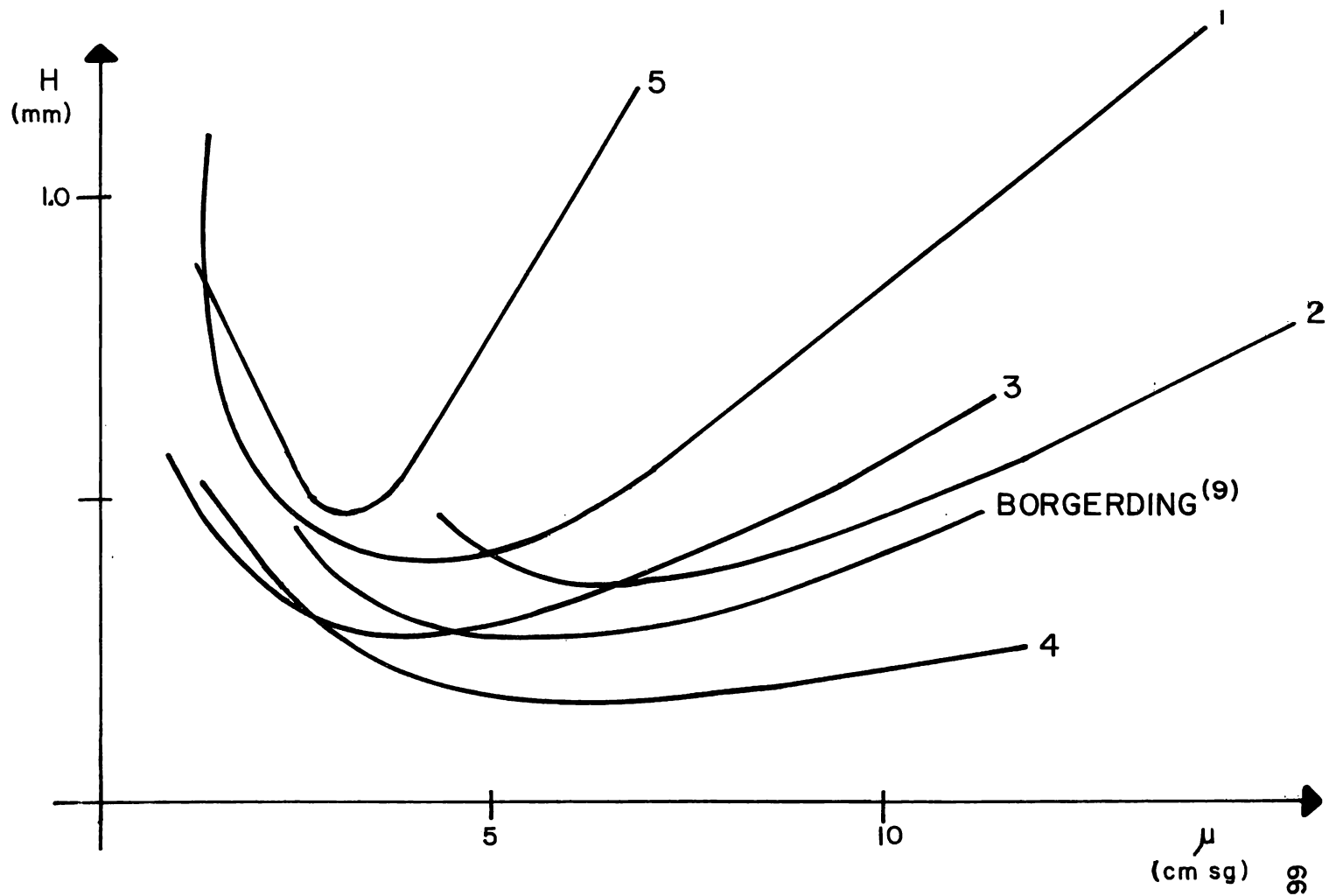


GRAFICA 4.- COLUMNA DE CHROMOSORB P 230/270.





GRAFICA 5.- COLUMNA DE
CHROMOSORB W-HP 100 120.



GRAFICA 6