

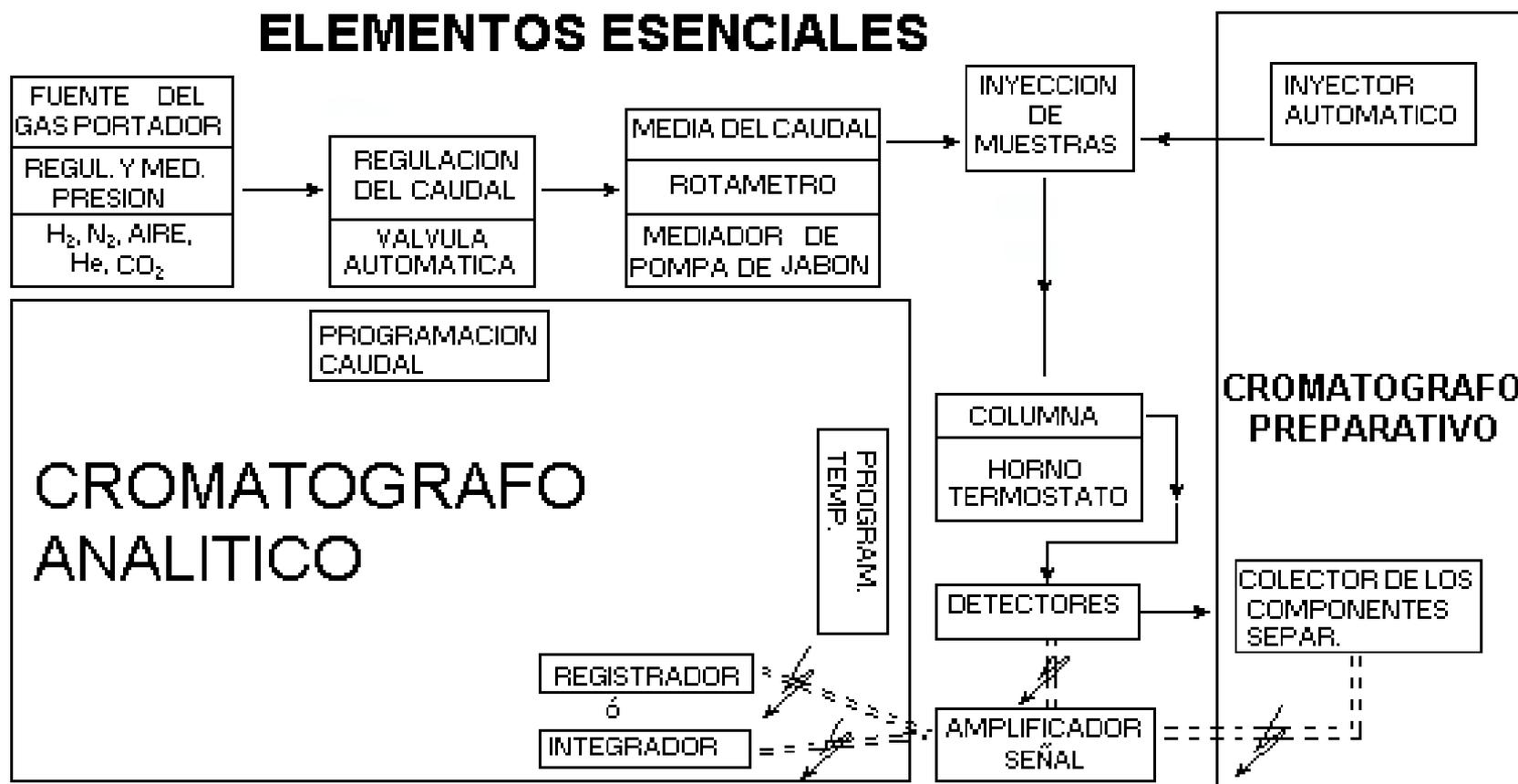
Cromatografía en fase de vapor

- Fernando de J. Amézquita L.
 - Diana Mendoza O.



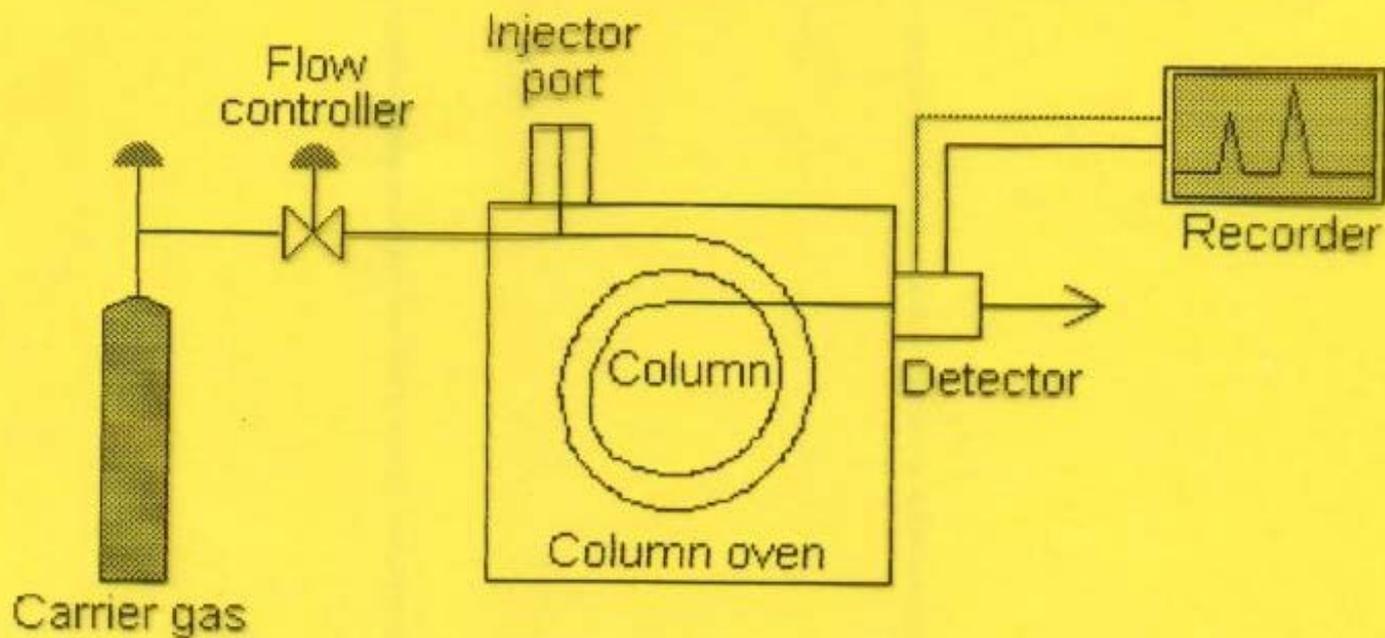
Universidad de Guanajuato

ELEMENTOS ESENCIALES

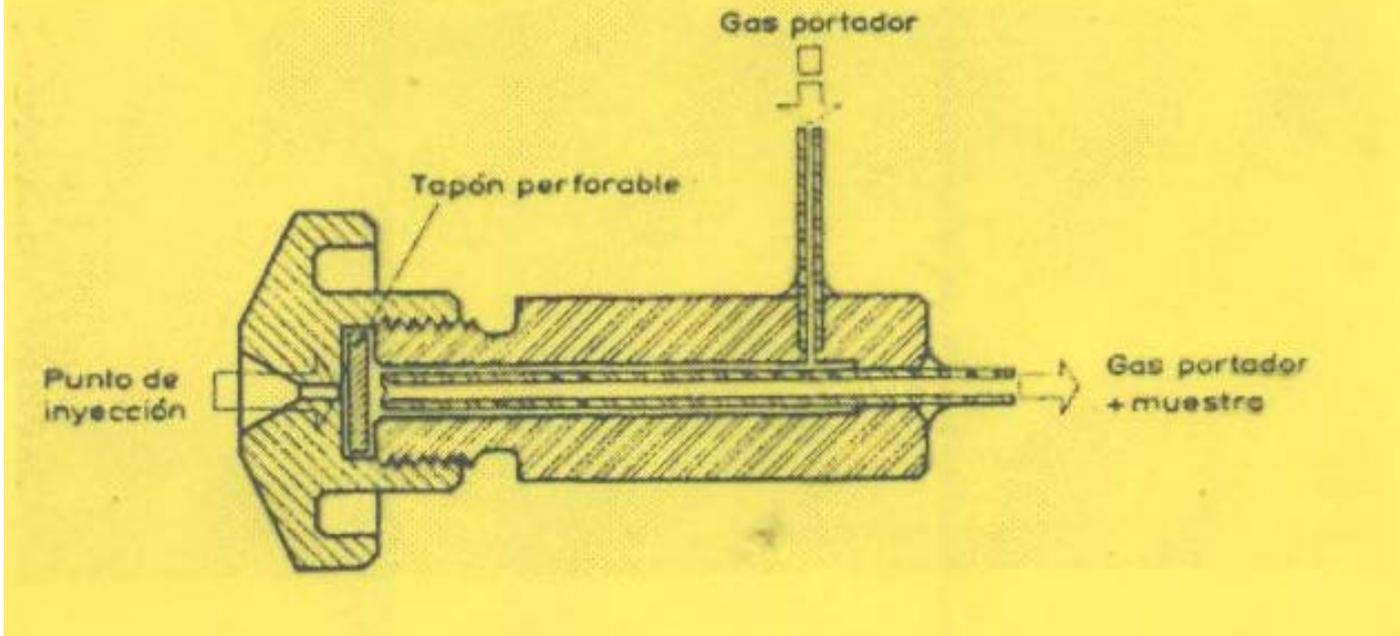


CROMATOGRAFIA DE GASES

DESCRIPCION DE UN CROMATOGRAFO DE GASES



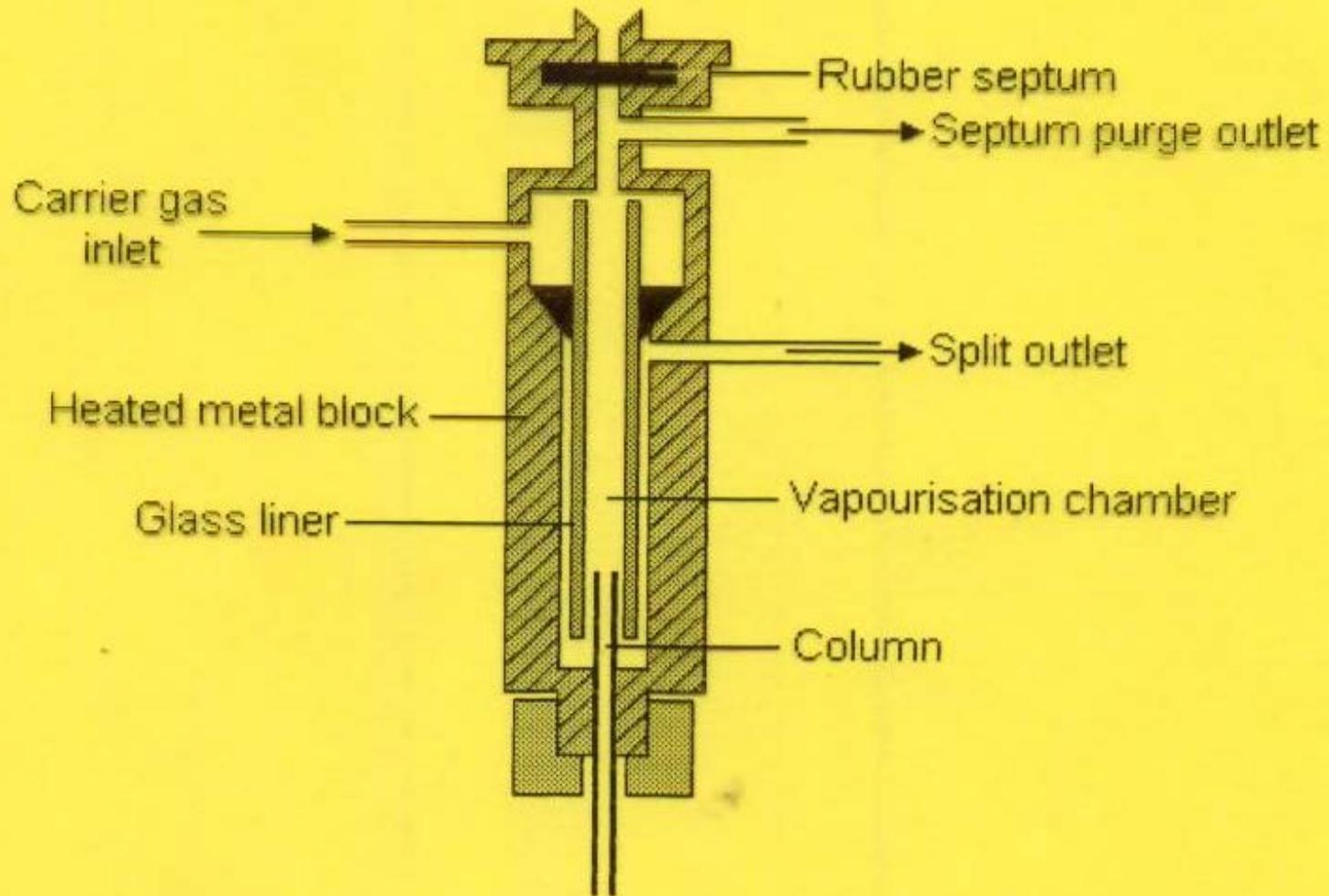
Corte transversal de la Cámara de inyección



Códigos

Teflón Silicón 250 °C (150 inyecciones)
Teflón Silicón 300 °C (200 inyecciones)
Silicón premium 350 °C (200 inyecciones)
Siendo el silicón de diferente cadena

The split / splitless injector



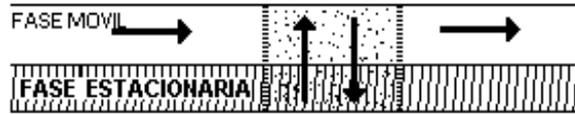
TEORÍA CROMATOGRÁFICA

EQUILIBRIO DE DISTRIBUCIÓN

$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

En donde: K = coeficiente de distribución ó coeficiente de partición.
 C_s = concentración del soluto en fase estacionaria.
 C_m = concentración del soluto en fase móvil

SECCION DE UNA COLUMNA CROMATOGRAFICA.



$$\begin{aligned} \text{Fracción del tiempo que paso en la fase movil} &= \frac{\text{No. de moléculas en la fase móvil}}{\text{No. total de moléculas}} \\ &= \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_S V_S} = \frac{1}{1 + \frac{K V_S}{V_M}} = \frac{1}{1 + k'} \end{aligned}$$

k' es una nueva variable llamada: *Factor de capacidad* y es igual a:

$$\frac{C_S V_S}{C_M V_M}$$

VELOCIDAD DE RECORRIDO:

$$V = u \frac{1}{1 + k'}$$

Por tanto: la velocidad de transporte de un promedio de moléculas esta determinado por:

- 1.- La velocidad de arrastre: igual para todos los componentes.
- 2.- Relación de volumen de la fase estacionaria a volumen de fase móvil: igual para todos los componentes.
- 3.- Coeficiente de Distribución: **UNICO** para cada componente.

TIEMPO DE RETENCION (tr).

Tiempo que toma un componente en recorrer la longitud de la columna L,

$$tr = \frac{\text{longitud}}{\text{velocidad}} = \frac{L}{u} (1 + k') = t_M (1 + k')$$

t_M = tiempo **requerido para** arrastrar una molécula en la columna transversal.

VOLUMEN DE RETENCIÓN (V_r).

$$V_r = t_r F$$

El volumen de fase móvil necesario para transportar una banda de soluto desde el punto de inyección a través de la columna hasta el detector.

Por tanto: t_r = tiempo

F = velocidad de flujo.

Sustituyendo: $V_r = V_M (1 + k') = V_M + KV_s$

En donde: V_M = volumen fase móvil contenida en la columna.

V_s = en caso de columnas de adsorción, puede reemplazarse por el área superficial del adsorbente.

RETENCION RELATIVA (α).

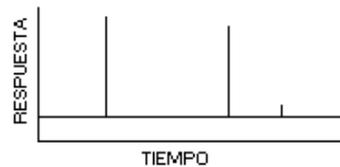
$$\alpha = \frac{t_r - t_M}{t_r^* - t_M} = \frac{V_r - V_M}{V_r^* - V_M} = \frac{K}{K^*}$$

* = corresponde a una sustancia estándar.

α = depende de dos condiciones: a) naturaleza de las dos fases.
b) temperatura de la columna.

La fase estacionaria es la selección más importante intentándose escoger siempre una fase tan selectiva como sea posible para el par de solutos más difíciles de separar.

Para que **una separación sea factible**, la retención relativa debe ser *superior a la unidad*.



IDEAL



NO IDEAL

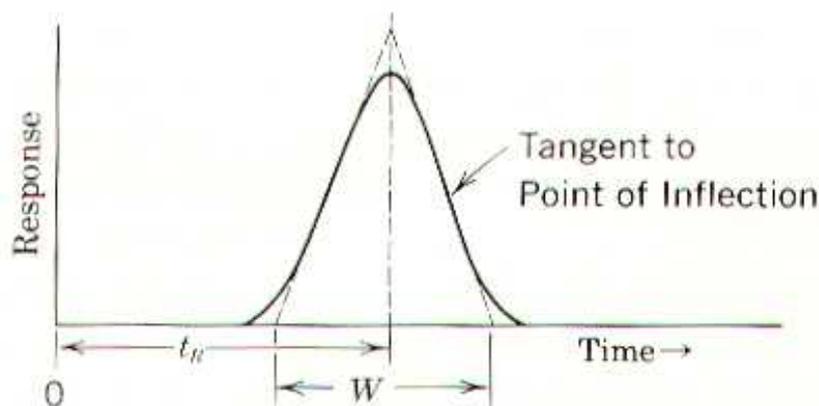
PLATOS TEORICOS

El **número de platos teóricos**, (n), en una columna es función de cómo esta construida la columna y de la naturaleza del soluto, velocidad de flujo, temperatura, método de introducción de la muestra y otras variables. Por tanto n es únicamente un número aproximado útil para propósitos comparativos como una descripción de la eficiencia de la columna.

El número de platos teóricos en una columna es determinado al observar el cromatograma, de la siguiente manera.

$$n = \left(\frac{4t_r}{W} \right)^2$$

en donde: n = platos teóricos.
 t_r = tiempo de retención.
 W = anchura del pico en la base.



Hay dos formas de incrementar el número de platos teóricos en una columna:

Primero: El número de platos teóricos es directamente proporcional a la longitud de la columna.

Por tanto si se duplica el valor de L duplicaremos el valor de n y esto también duplicará el valor de t_r . Sin embargo, los picos se volverán más anchos, en este caso, por un factor de $\sqrt{2}$

Segundo: Aumentar el número de platos teóricos por unidad de longitud de la columna, para aumentar el número de equilibrios dentro del mismo tiempo de barrido.

ALTURA DE PLATO TEORICO (H)

Es más útil medir, para determinar la calidad de la columna, el espacio ocupado por cada plato teórico, esto es la longitud de la columna dividido por el número total de platos que contiene; lo que se denomina *ALTURA EQUIVALENTE A UN PLATO TEORICO*, HETP, o simplemente H. Que también se puede definir como la cantidad que mide la eficiencia de la columna y que está relacionada con la anchura de los picos.

$$H = \frac{L}{n} = \frac{L}{16} \left(\frac{W}{t_r} \right)^2$$

en donde: H = altura de plato teórico

L = longitud de columna

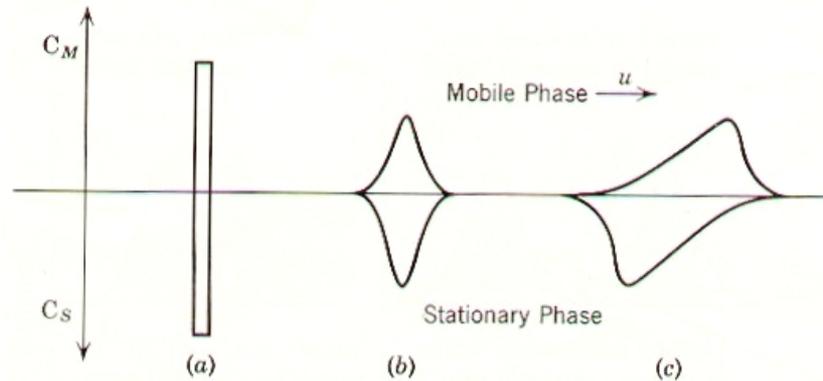
W = anchura de pico en la base (las intersecciones de las tangentes en los puntos de inflexión con la línea base).

n = número de platos teóricos.

t_r = tiempo de retención corregido con respecto al tiempo de tránsito de un soluto no absorbido o no retenido. Son deseables los valores de H pequeños.

TEORIA DE LA VELOCIDAD

El comportamiento de un grupo de moléculas en una columna cromatográfica es verdaderamente caótico; no obstante reconocemos tres desviaciones importantes de la idealidad las cuales causan que sea mayor que el valor ideal, cero.



Perfiles de concentración a través de una zona en una columna cromatográfica (a) cromatografía ideal. (b) Ensanchamiento de banda causada por difusión de la zona. (c) ensanchamiento de banda causada por equilibrio lento entre fases.

La expresión $\left(H = \frac{L}{n} \right)$ es una suma de tres términos:

$H =$

 Contribución de
 sendas
 diferentes.
 (difusión turbulenta)

 $+$

 Contribución de
 la difusión a lo
 largo de la columna
 (difusión longitudinal)

 $+$

 contribución de
 no equilibrio
 (Transferencia de masa)

•

Un grupo de Químicos de la *Deutch Petroleum* derivaron una expresión matemática para relacionar lo anterior, conocida como la ecuación de *Van Deemter*.

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

El término A es una función del tamaño y uniformidad de las partículas del empaque de la columna.

El término B está relacionado a la difusión a lo largo de la columna. La difusión en los líquidos es aproximadamente 10^5 veces más pequeño que en los gases, así el término B es menos importante con una fase móvil líquida

El término C representa el ensanchamiento debido a la falta de equilibrio.

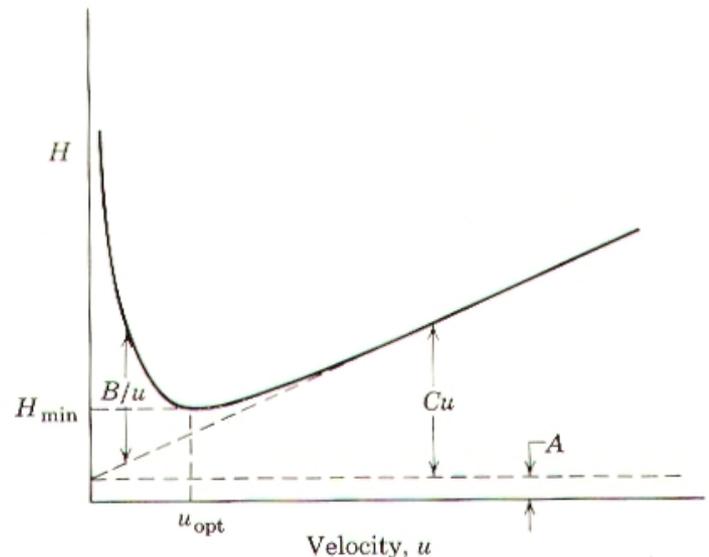


Gráfico de Van Deemter, que muestra las contribuciones relativas de cada término como una función de la velocidad de la fase móvil.

Para obtener mejores separaciones, H sería minimizada al disminuir n y daría picos más agudos.

Para reducir la H más efectivamente, se debe determinar cual de los tres términos es mayor y tratar de reducir su primer valor. Los valores de A, B y C son determinados como sigue:

- a) Corra un cromatograma para un pico en particular a tres velocidades de flujo diferentes, razonablemente separados.
- b) Determine H para cada velocidad de flujo del cromatograma y la ecuación 2

$$H = \frac{L}{n} = \frac{L}{16} \left(\frac{w}{T_R} \right)^2 \quad 2$$

- c) Ponga tres ecuaciones simultaneas similares a la ecuación 1 sustituyendo la velocidad de flujo por velocidad si es conveniente.
- d) Resuelva las ecuaciones para A, B y C.

Las contribuciones relativas de los tres términos para un cromatograma gas-líquido está graficado como una función de la velocidad.

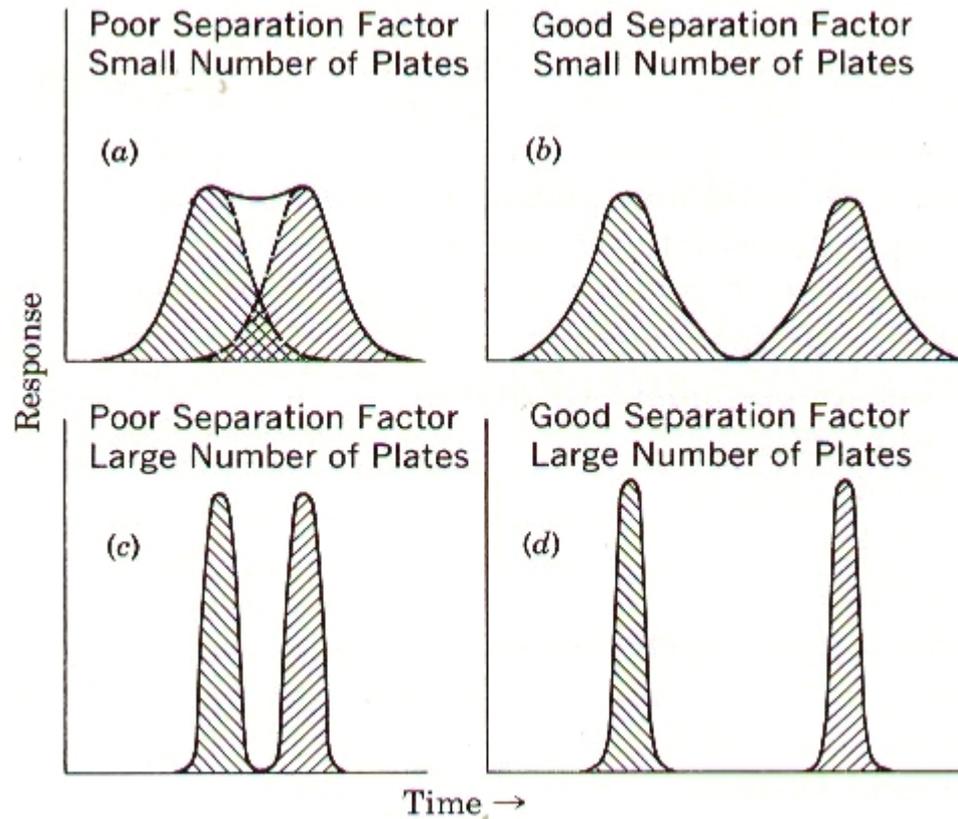
La única variable que afecta a la H, que es más fácilmente controlable por el operador es la velocidad de transporte. A bajas velocidades el término B es muy grande y controla el valor de H. A altas velocidades, predomina el término C. Ambos extremos deben de evitarse. Hay una velocidad intermedia óptima que puede ser obtenida diferenciando la ecuación de *Van Deemter*. Si los valores para A, B y C son conocidos ó determinados gráficamente como se muestra en el Gráfico.

La velocidad óptima como se determino anteriormente puede ser muy pequeña, dando tiempos de retención largos. Observe que la gráfica de Van Deemter sube lentamente justo a la derecha del valor mínimo, de tal manera que las velocidades aumentan al doble el valor óptimo hasta dar separaciones razonables en tiempos más cortos.

La ecuación de Van Deemter, como se vio en la ecuación está basa en muchas aproximaciones.

RESOLUCION.

En la práctica, el objetivo más importante de la cromatografía, es la capacidad para separar los componentes de la muestra no necesariamente construir la columna más eficiente del mundo. Generalmente nos importa el grado de separación, o *resolución*, de los compuestos de carácter similar.



Efecto del factor de separación, y numero de platos teóricos en la Columna sobre la resolución de dos picos.

Los dos componentes de la figura.....3a.....son pobremente resueltos y se sobreponen en un grado que hace imposible de identificar o determinar la cantidad de cada uno. Para aumentar la resolución, podemos: **(a)** cambiar la temperatura o la naturaleza de las fases para dar una mayor separación entre nos picos como se muestra en la figura 3b, o **(b)** reducir la anchura de los picos mejorando la eficiencia de la columna (disminuyendo H, aumentando n), como en la figura 3c, o **(c)** una combinación de (a) y (b) como en la figura 3d, donde la resolución es más satisfactoria. Cuantitativamente, la resolución, R de dos picos que tienen tiempos de retención t_1 , t_2 ,y anchura de picos W_1 y W_2 , es:

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$

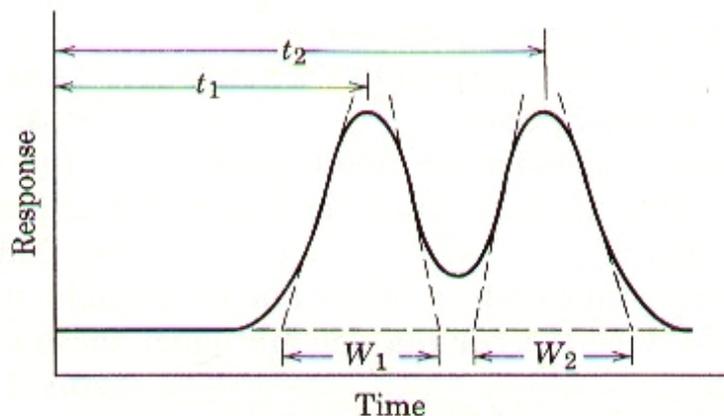


Fig. 4 Mediciones usadas en el cálculo de resolución de dos picos.

La resolución de los dos picos mostrado en la figura 4, es cercana a 1,05. Una resolución de $R > 1,5$ da la llamada *resolución de línea base* o esencialmente separación completa de los dos picos de igual tamaño. Una resolución de $R = 1,0$, con una superposición de picos de aproximadamente el 2%, generalmente se considera adecuada para propósitos analíticos.

Una resolución adecuada para muestras complejas que contienen muchos compuestos de propiedades similares o a nivel estrato, puede ser difícil de obtener. Los mejores procedimientos para optimizar la resolución varían con el tipo de cromatografía; sin embargo, podemos dar algunas generalidades.

- Para aumentar la resolución:
- 1. aumente: $\Delta t_R = t_2 - t_1$
- a. aumente la longitud de la columna, L
- b. aumente la cantidad de fase estacionaria, $V_s - V_L$
- c. emplee un mejor factor de separación, $\alpha = t'_s/t'_1$
- i. disminuya la temperatura, T
- ii. Seleccione una fase estacionaria diferente.
- iii. Seleccione una fase móvil diferente (si es líquido)
- 2. disminuya el ancho de banda, W
- a. emplee un empaque más uniforme
- i. empaque la columna más cuidadosamente
- ii. Use partículas más pequeñas
- b. aumente el área entre las dos fases
- c. optimice la velocidad de flujo
- d. reduzca el tamaño de muestra
- e. reduzca el espacio muerto en el sistema
- f. reduzca la constante de tiempo del detector
- g. disminuya el diámetro de la columna

- Al desarrollar o mejorar un procedimiento cromatográfico, puede ser importante uno o más de los siguientes objetivos:
- 1. Alta resolución: para mezclas complejas
- 2. Tiempo de análisis rápido
- 3. Gran trayectoria: para trabajos preparativos o concentración de componente a nivel de estrato.
-
- Los tres objetivos anteriores no pueden alcanzarse simultáneamente; por ejemplo, muestras grandes y/o velocidades de flujo altos dan pobre resolución. Inevitablemente, el operador debe decidir sobre el mejor compromiso para alcanzar estos requerimientos. Pero para hacer la mejor elección, puede ser de gran ayuda la teoría cromatográfica.

VOLUMEN DE RETENCION (V_R).

$$V_R = V_M + KV_S$$

$$F_c = F_a \frac{T_c}{T_a}$$

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \left(\frac{p_i^3 - p_o^3}{p_i^2 - p_o^2} \right) \text{ ó } \frac{p_o}{\bar{p}} = j = \frac{3}{2} \left[\frac{\left(\frac{p_i}{p_o} \right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o} \right)^3 - 1} \right]$$

EL VOLUMEN DE RETENCIÓN CORREGIDO V_R^o

$$V_R^o = \frac{p_o}{\bar{p}} V_R = jV_R = jF_c t_r$$

VOLUMEN DE RETENCION AJUSTADO. (V'_R).

Para una fase móvil no compresible:

$$V'_R = KV_S = V_R - V_M$$

En Cromatografía de gases el volumen de retención ajustado también requiere corrección y el volumen de retención neto (V_N) está dado por:

$$V_N = j V'_R = KV_S \quad (\text{fase móvil compresible})$$

Variación del volumen de retención en función de la temperatura de columna:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$K = \frac{V_N}{V_S} = j \frac{V'_R}{V_S} = j \frac{t'_R F_c}{V_S}$$

$$V_S \text{ es constante; } \ln K = \ln V_N + (c)_1 = \ln V'_R + (c)_2 = \ln t'_R + (c)_3$$

$$\text{o más preciso: } \log t'_R = \frac{A}{T} + B$$

$$\log p_n^\circ = K_1 + K_2 n$$

p_n° es la presión de vapor saturado del compuesto con n átomos de carbono y donde K_1 y K_2 son constantes empíricas. Si consideramos un comportamiento de solución ideal tal que, para cualquier compuesto, $p_M = X_S p_n^\circ$ donde p_M es la presión parcial del soluto en la fase móvil y X_S la fracción mole de soluto en fase estacionaria, entonces encontramos que K es inversamente proporcional a la presión de vapor saturado.

Variación del volumen de retención en función de la presión de vapor para series homólogas de compuestos

Cada compuesto en una serie homóloga difiere de su predecesor por un grupo $-CH_2-$. En cualquier serie homóloga hay una regularidad en la presión de vapor tal que para una T determinada:

$$\text{Log } p_n^o = K_1 + K_2 n$$

p_n^o es la presión de vapor saturado del compuesto con n átomos de carbono y donde K_1 y K_2 son constantes empíricas. Si consideramos un comportamiento de solución ideal tal que, para cualquier compuesto, $p_M = X_S p_n^o$ donde p_M es la presión parcial del soluto en la fase móvil y X_S la fracción mole de soluto en fase estacionaria, entonces encontramos que K es inversamente proporcional a la presión de vapor saturado.

$$K = \frac{C_S}{C_M} \propto \frac{X_S}{p_M} = \frac{1}{p_n^o}$$

$$\log K \propto -\log p_n^o \propto n$$

$$\log t'_R = A_n + B$$

1. Estudio del comportamiento cromatográfico de la serie homóloga de alcoholes. Se inyectó cada muestra por separado. Analiza los datos de tR.

Muestra	Serie Homóloga				
Atenuación	8				
Temp. (° C)	220				
Vol. µL	1				
Alcohol	Metanol	Etanol	<i>n</i> -propanol	2-propanol	<i>n</i> -butanol
tR (min)	1,515	2,273	3,975	3,143	7,373
Área	104,24412	133,846	192,678	152,739	298,581
Altura	1188,4425	893,417	651,302	581,118	588,908
% de Área	92,2913	96,176	97,639	85,189	96,746
% de Altura	97,1296	93,619	94,529	71,863	93,801

¿Qué puedes decir de la pureza de cada alcohol?

2. Identifica a quien corresponde el tiempo de retención en una muestra problema. Anota el nombre en el espacio vacío.

Muestra	Muestra problema		
Atenuación	8		
Temp. (° C)	220		
Vol. µL	1		
tR (min)	1,661	2,465	4,203
Área	58,241	64,937	135,933
Altura	727,741	346,062	353,589
% de Área	21,881	24,397	51,07
% de Altura	50,314	23,926	24,446
Alcohol			

3. En el último renglón , se anotaron los tR que se obtuvieron en mezcla. ¿Qué puedes anotar sobre efecto de las arborescencias en el tiempo de retención?

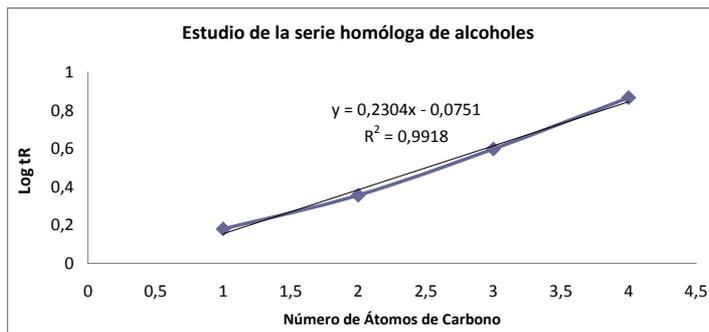
Muestra	2-propanol	<i>n</i> -propanol
Atenuación	8	8
Temp. (° C)	220	220
Vol. µL	1	1
tR (min)	3,143	3,975
Área	152,739	192,678
Altura	581,118	651,302
% de Área	85,189	97,639
% de Altura	71,863	94,529
tR en mezcla	3,273	4,171

4. Estudio del efecto de la temperatura en el tiempo de retención del metanol y etanol, Observa la suma de los tanto por ciento de área de las mezclas.

Muestra	Mezcla Metanol-Etanol		Mezcla Metanol-Etanol		Mezcla Metanol-Etanol	
Atenuación	8		8		8	
Temp. (°C)	220		235		250	
Vol. µL	1		1		1	
tR (min)	1,595	2,42	1,435	2,062	1,32	1,82
Área	78,655	83,097	72,577	76,903	66,54	75,51
Altura	1056,045	373,029	1040,058	380,337	1025,347	371,21
% de Área	48,296	51,023	47,702	50,545	46,0647	52,9358
% de Altura	73,564	25,985	72,444	26,492	72,704	26,32

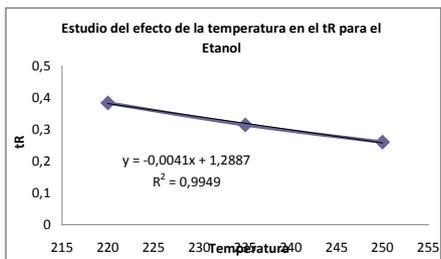
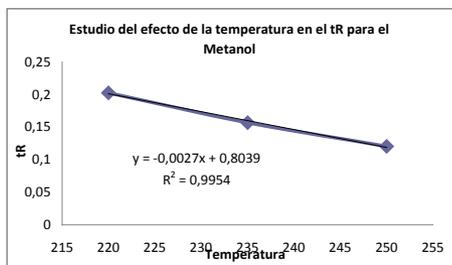
5. Estudio gráfico del efecto del número de átomos de carbono de una serie homóloga en el tiempo de retención. Completa y construye el gráfico.

Compuesto	# de átomos	log tR	tR
Metanol	1	0,18041263	1,515
Etanol	2	0,35659944	2,273
n-propanol	3	0,59933713	3,975
Butanol	4	0,86764423	7,373



6. Efecto de la temperatura de la columna en el tiempo de retención. Completa y construye el gráfico.

Temperatura °C	log tR de MeOH	tR de MeOH	Temperatura °C	log tR de EtOH	tR de EtOH
220	0,20276069	1,595	220	0,38381537	2,42
235	0,1568519	1,435	235	0,31428866	2,062
250	0,12057393	1,32	250	0,26007139	1,82

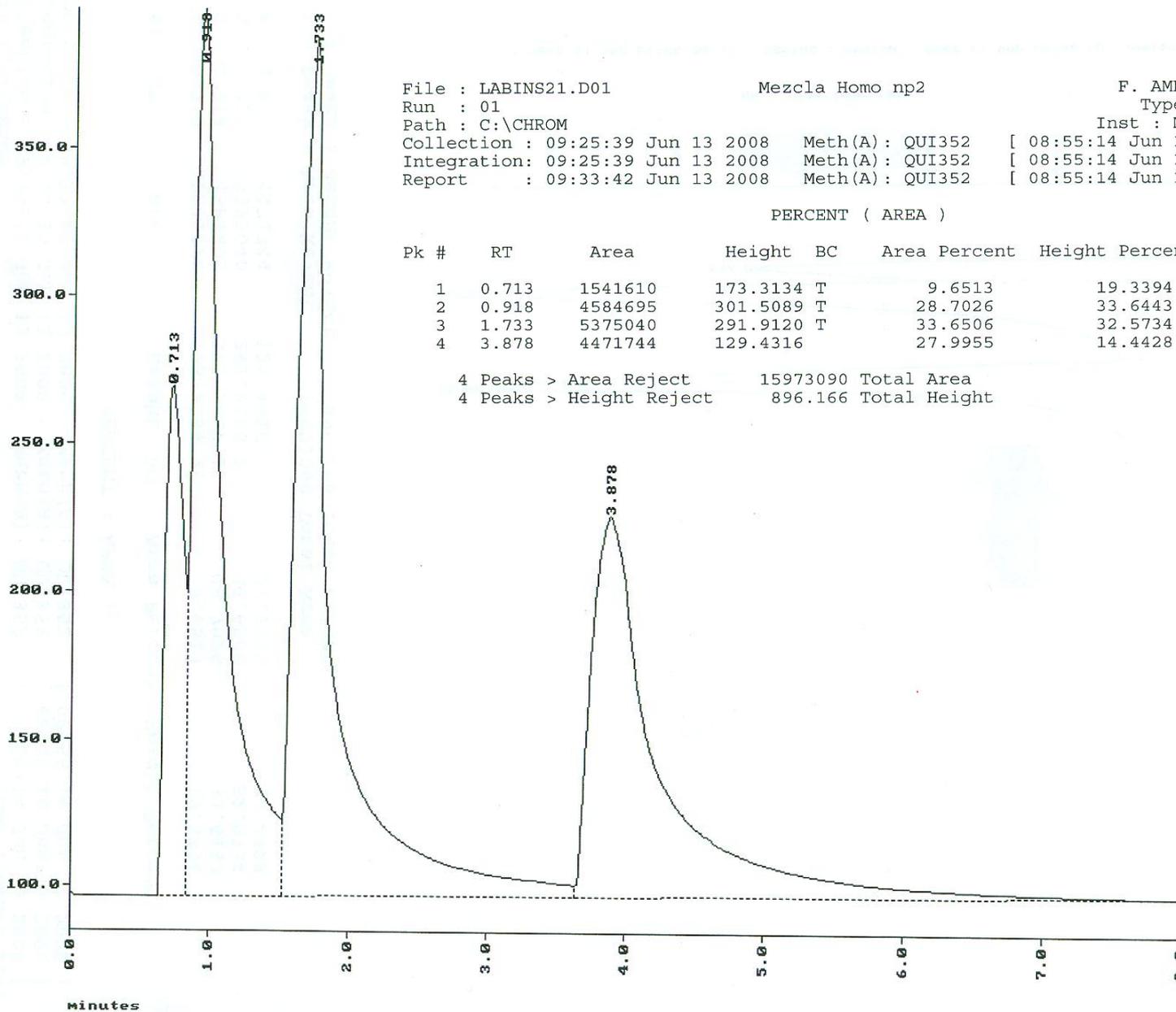


No programada

Oven 40

File : LABINS21.D01
Run : 01
Collection : 09:25:39 Jun 13 2008
Method : QUI352
Mezcla Homo np2
F. AMEZQUITA L.
Type : Sample
I 08:55:14 Jun 13 2008]

(LABINS21.D01) mV



File : LABINS21.D01 Mezcla Homo np2 F. AMEZQUITA L.
 Run : 01 Type : Sample
 Path : C:\CHROM Inst : Model 102C
 Collection : 09:25:39 Jun 13 2008 Meth(A): QUI352 [08:55:14 Jun 13 2008]
 Integration: 09:25:39 Jun 13 2008 Meth(A): QUI352 [08:55:14 Jun 13 2008]
 Report : 09:33:42 Jun 13 2008 Meth(A): QUI352 [08:55:14 Jun 13 2008]

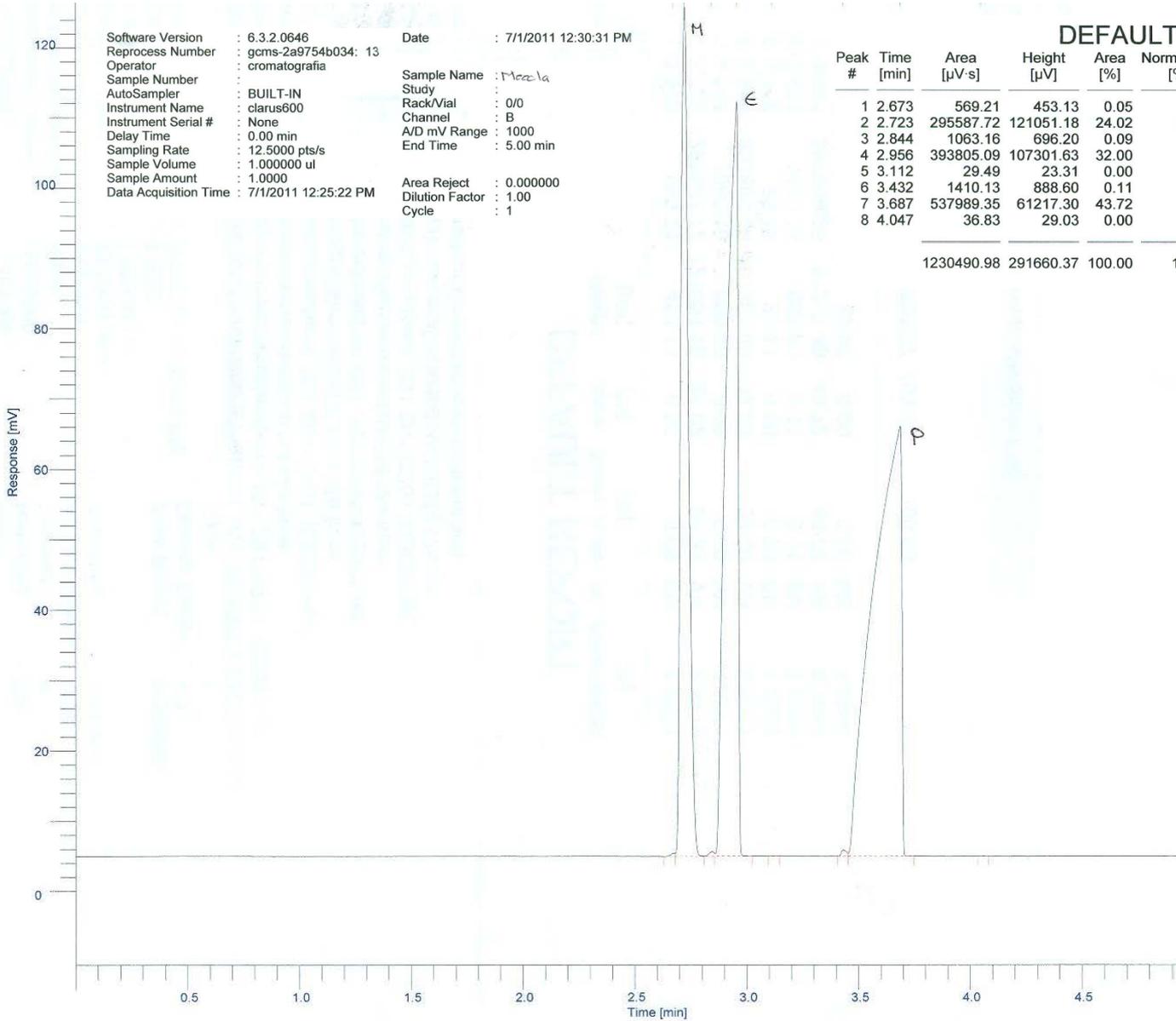
PERCENT (AREA)

Pk #	RT	Area	Height	BC	Area Percent	Height Percent
1	0.713	1541610	173.3134	T	9.6513	19.3394
2	0.918	4584695	301.5089	T	28.7026	33.6443
3	1.733	5375040	291.9120	T	33.6506	32.5734
4	3.878	4471744	129.4316		27.9955	14.4428

4 Peaks > Area Reject 15973090 Total Area
 4 Peaks > Height Reject 896.166 Total Height

Chromatogram

Sample Name : C:\cromatografia\resultados\metanol_001-20110701-122532.raw
 Page 1 of 1
 File Name : C:\cromatografia\resultados\metanol_001-20110701-122532.raw
 Date : 7/1/2011 12:30:31 PM
 Time of Injection: 7/1/2011 12:25:22 PM
 Method : QUI31412a.mth
 Start Time : 0:00 min
 End Time : 5:00 min
 Low Point : -1.08 mV
 High Point : 125.98 mV
 Scale Factor: 1.0
 Plot Offset: -1.08 mV
 Plot Scale: 127.1 mV



Software Version : 6.3.2.0646
 Reprocess Number : gcms-2a9754b034: 13
 Operator : cromatografia
 Sample Number :
 AutoSampler : BUILT-IN
 Instrument Name : clarus600
 Instrument Serial # : None
 Delay Time : 0.00 min
 Sampling Rate : 12.5000 pts/s
 Sample Volume : 1.000000 ul
 Sample Amount : 1.0000
 Data Acquisition Time : 7/1/2011 12:25:22 PM

Date : 7/1/2011 12:30:31 PM
 Sample Name : Macula
 Study :
 Rack/Vial : 0/0
 Channel : B
 A/D mV Range : 1000
 End Time : 5.00 min
 Area Reject : 0.000000
 Dilution Factor : 1.00
 Cycle : 1

DEFAULT REPORT

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Height [μV]	Area [%]	Norm. Area [%]	BL	Area/Height [s]
1	2.673	569.21	453.13	0.05	0.05	BV	1.2562
2	2.723	295587.72	121051.18	24.02	24.02	VV	2.4418
3	2.844	1063.16	696.20	0.09	0.09	VV	1.5271
4	2.956	393805.09	107301.63	32.00	32.00	VB	3.6701
5	3.112	29.49	23.31	0.00	0.00	BB	1.2652
6	3.432	1410.13	888.60	0.11	0.11	BV	1.5869
7	3.687	537989.35	61217.30	43.72	43.72	VB	8.7882
8	4.047	36.83	29.03	0.00	0.00	BB	1.2690
		1230490.98	291660.37	100.00	100.00		

SELECCIÓN DEL SOPORTE SÓLIDO

La función del soporte sólido es actuar como una plataforma inerte para la fase líquida en la columna. Como tal, el soporte sólido debe distribuir la fase líquida en una película delgada.

Las **características** son:

1. Inerte (evitar la adsorción).
2. Fuerza de aglomeración alta.
3. Área de superficie grande.
4. Forma regular y tamaño uniforme.

CARACTERISTICAS DE LA FASE ESTACIONARIA LIQUIDA

VISCOSIDAD. No deberá ser muy alta a la temperatura de operación.

TENSION SUPERFICIAL. Debe mojar bien el soporte, sea relleno o sea pared interior del tubo: adherencia soporte-líquido sea suficiente.

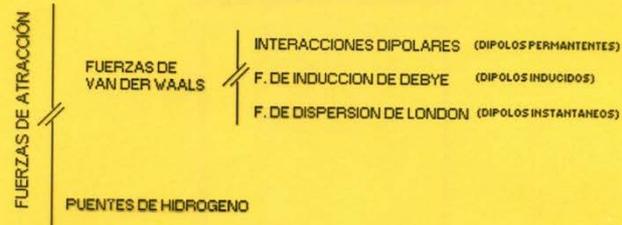
TENSION DE VAPOR. Deberá ser mínima, para no provocar su paso a la fase móvil.

SELECTIVIDAD RESPECTO A LOS COMPONENTES DE LA FASE MOVIL. Esta condición es la que define en si a la Cromatografía de Gases, las constantes de reparto de los componentes a separar entre la fase móvil y la fase estacionaria deberá ser suficientemente diferentes.

REVERSIBILIDAD DEL REPARTO. El reparto de cada componente entre las fases deberá ser reversible.

ESTABILIDAD TERMICA. Es importante que la fase estacionaria sea estable, en si misma y respecto de los componentes de la mezcla a resolver, a la temperatura de trabajo.

INTERACCIONES LIQUIDO-COMPONENTE.



INTERACCIONES DIPOLARES: Se producen entre moléculas de compuestos polares.

Keesom ha proporcionado una ecuación para potencial que se deriva para dos dipolos:

$$E_{is} = -\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_i^2 \mu_s^2}{r^6 K T} \right)$$

μ = momentos dipolares.

K = constante de Boltzmann.

T = temperatura absoluta.

r = distancia entre polos.

LAS FUERZAS DE INDUCCION: Se dan cuando una molécula polar se aproxima a otra no polar. Ecuación de *Debye*.

$$E'_{is} = -\frac{1}{r^6} (a_s \mu_i^2 + a_i \mu_s^2)$$

donde a son las polarizabilidades respectivas.

FUERZAS DE DISPERSION: Se deben a la formación de dipolos instantáneos núcleo-electrones. Ecuación de *London*.

$$E''_{is} = -\frac{3}{2} \frac{a_s a_i I_s I_i}{r^2} (I_s + I_i)$$

I = energía de ionización.

PUENTE DE HIDROGENO: Estas fuerzas son superiores a las mencionadas, pero inferiores a las de enlace químico, determinando, en ciertos casos, que el componente se vea excesivamente retenido en la fase estacionaria líquida, perjudicial para una buena separación.

RETENCIONES CARACTERISTICAS DE FASES LIQUIDAS USADAS EN CROMATOGRAFIA GAS- LIQUIDO.					
FASE LIQUIDA	INDICE DE RETENCION (I)				
	BENZENE	BUTANOL	2-PENTANONE	NITROPROPANE	PYRIDINE
1 Squalane	653	590	627	652	699
----- PARA LAS SIGUIENTES FASES, $I = I_{\text{squalane}} + \Delta I$ -----					
	ΔI	ΔI	ΔI	ΔI	ΔI
2 Apiezon L	32	22	15	32	42
3 SE-30	15	53	44	64	41
4 Dioctyl sebacate	72	168	108	180	123
5 OV-17	119	158	162	243	200
6 QF – 1	144	233	355	463	305
7 OV –225	228	369	338	492	386
8 Carbowax 20 M	322	536	368	572	510
9 DEGS	492	733	581	833	791

* From a paper by W. O. McReynolds: J. Chrom. Sci., **8**: 685, 1970





8.5 % DV-101
GAS CHROM Q
100 MALLAS
120
6" x 1/4" GLASS
Q. AT. S.A.



Alltech Part No. 935110
AT™-1 10m x 0.53mm ID x 12µm
Serial No. 107122

Alltech Part No. 935110
ATM-1 10m x 0.53mm ID x 1.2 μ m
Serial No. 107122

Phase: ATTM-1
Length: 10 meters
ID: 0.53 mm
Film Thickness: 1.20 μ m
Serial No: 107122

Part #: 935110 K47

Alltech

15/10/2010


PerkinElmer[®]
For the Better

09274

Elite-5 MS

30 meter, 0.32 mmID, 0.25 μ m df
Max Prog. Temp. 360° Min. Bleed at 330° C

Cat. # N9316293

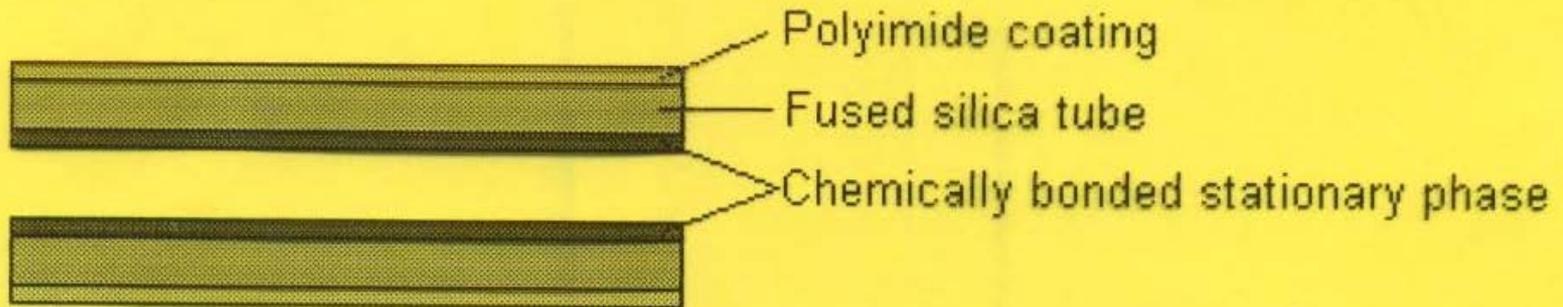
Serial # 944732



*** Made in USA ***

Sección transversal de una columna de sílice fundida

Cross section of a Fused Silica Open Tubular Column



Columnas capilares

NOMBRE DE FASE	NOMBRE QUIMICO	POLARIDAD	FASE SIMILARES
RSL® - 150	Polydimethylsiloxane	Non-Polar	DB-1, SE-30, OV-1, OV-101, SC-200, UCW-982, SP-2100, SF-96, SPB-1, BP-1, CPSIL-5CB
RSL® - 160	Polydimethylsiloxane (Thicker Films)	Non-Polar	ULTRA 1, PH-1, GB-1, MS Same as RSL® - 150
RSL® - 200	Polydiphenyldimethyl-siloxane	Non-Polar	DB-5, SE-52, SE-54, SPB-5, OV-73, BP-5, CPSIL-8CB, ULTRA 2, HP-5, GC-5, MPS-5
RSL® - 300	Polyphenylmethylsiloxane	Intermediate	DB-17, OV-17, SP-2250, BP-10, PH-17, GB-17, MPS-50
OV - 1701	Polycyanopropylphenyl-methylsiloxane	Intermediate	DB-170, CPSIL-19CB, SPB-7, GB-1701
RSL® - 310	Polyalkyleneglycol	Polar	Ucon & Pluronic Fluids
RSL® - 400	Polytrifluoropropylsiloxane	Polar	DB-210, OV-202, OV-210, OV-215, QF-1, SP-2401
RSL® - 500	Polyphenylcianopropyl-methylsiloxane	Polar	DB-225, OV-225, HP-225
SUPEROX	Polyethyleneglycol	Polar	DB-WAX, Carbowax 20M, CP WAX-51, CP WAX-57CB, BP-20, CW20MS, HP-20M, SUPERCOWAX 10
SUPEROX® - FA	Polyethyleneglycol Ester	Polar, acidic	FFAP, AT-1000, SP-1000, OV-351

Horno del cromatógrafo, con columnas capilares.



Automuestreador



DETECTORES

Los detectores que se utilizan en cromatografía deben de ser transductores de concentración en fase vapor, poseer una sensibilidad adecuada, nivel de ruido bajo, ser de respuesta rápida, para ser capaz de mostrar casi instantáneamente las variaciones de concentración.

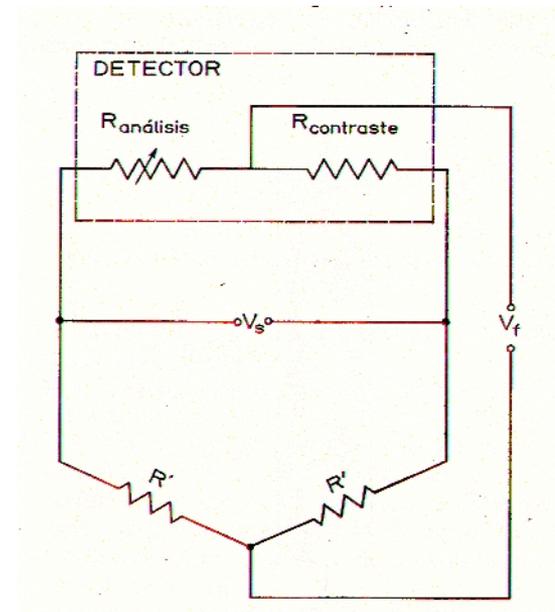
Detector de termoconductividad

Este detector funciona en base a la variación de la resistencia eléctrica con la temperatura de la forma:

$$R_2 = R_1[1 + a(T_2 - T_1)]$$

R_1 y R_2 son los valores de la resistencia a las temperaturas T_1 y T_2 , y a es la constante térmica de resistencia eléctrica. En los filamentos metálicos utilizados como elementos sensibles a oscila entre 2×10^{-3} y 7×10^{-3} mientras que en los termistores es del orden de $-4 \times 10^{-2} \Omega / \Omega^\circ\text{C}$.

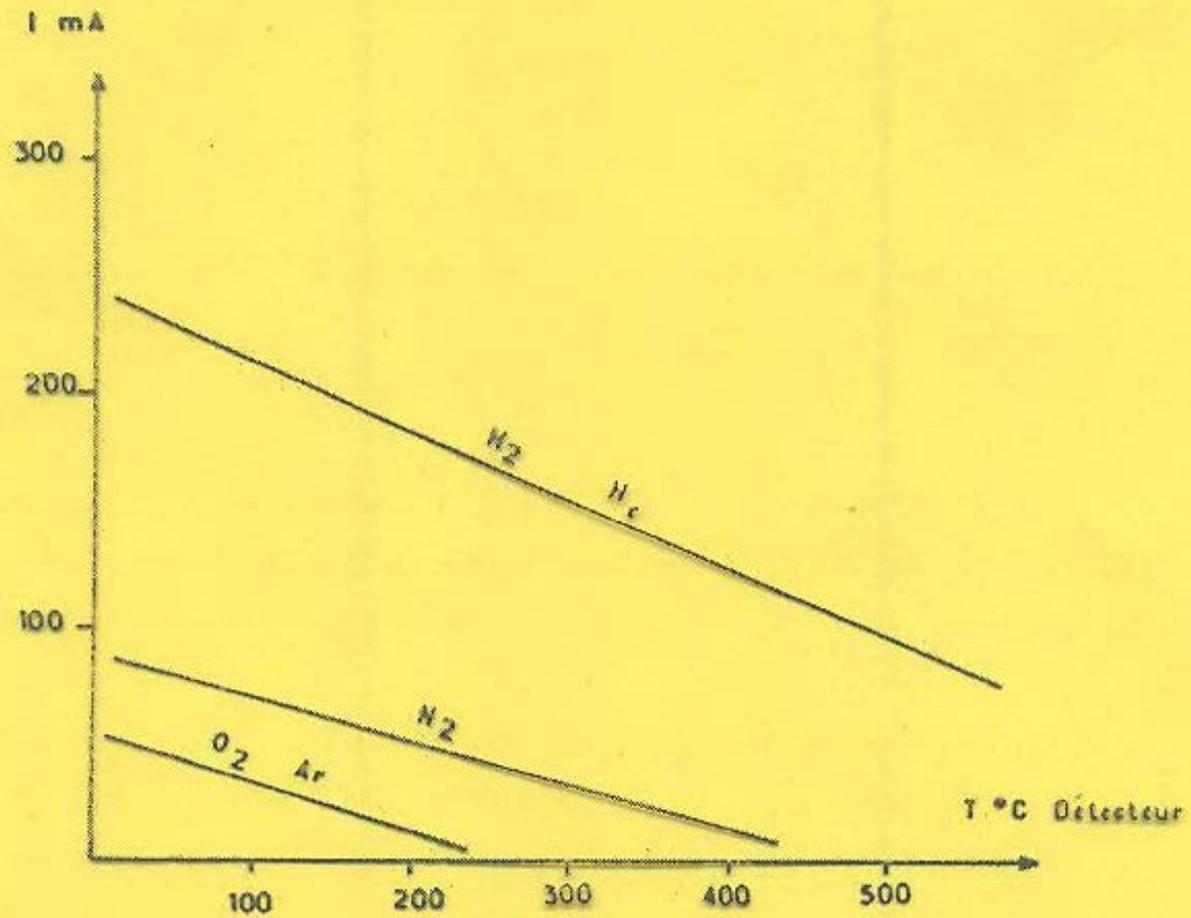
Se utiliza He como gas de arrastre debido a su alta conductividad.



Cal/Cm/s à 0°C x 10⁵

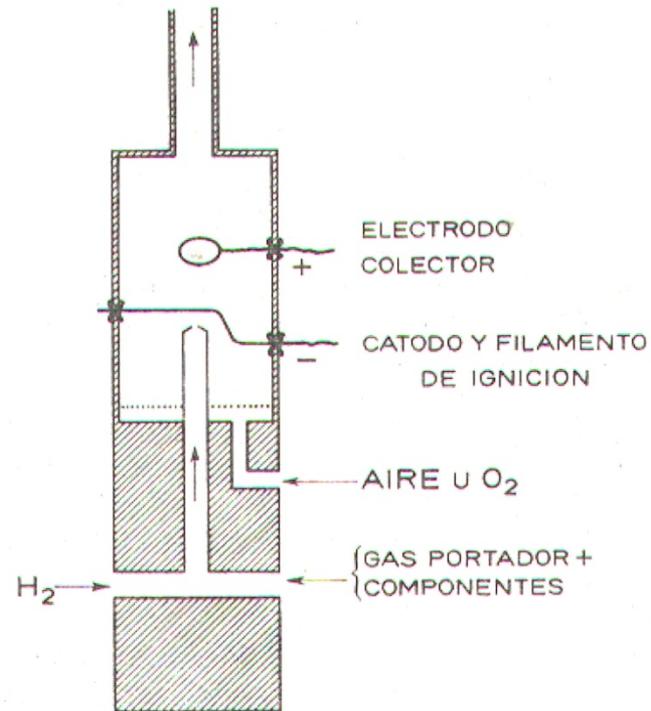
Ar	3,88
CO	5,42
CO ₂	3,39
H ₂	39,60
N ₂	5,68
O ₂	5,7
He	39,85
CH ₄	7,2
C ₂ H ₆	4,3
C ₂ H ₄	4,02
C ₂ H ₂	4,4
C ₃ H ₈	3,6
n C ₆ H ₁₄	2,85 (20°C)
C ₆ H ₆	2,094
H ₂ O	4,58 (46°C) 5,51 (100°C)
H ₂ S	3,1
NH ₃	5,2
SO ₂	2,0

TABLE DES CONDUCTIBILITES THERMIQUES DES DIFFERENTS GAZ USUELS



Detector de ionización de flama. DIF

El detector de ionización de flama, tiene su fundamento en la ionización por la flama de hidrógeno en presencia de aire u oxígeno. En esta flama, se realiza la combustión de los componentes detectados dando lugar éstos a la formación de iones, electrones y radicales libres.





DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES

Gas portador He (bajo flujo)

Gas auxiliar Nitrógeno o argón/metano.

Sistemas libre de agua y oxígeno.

Produce línea base estable.

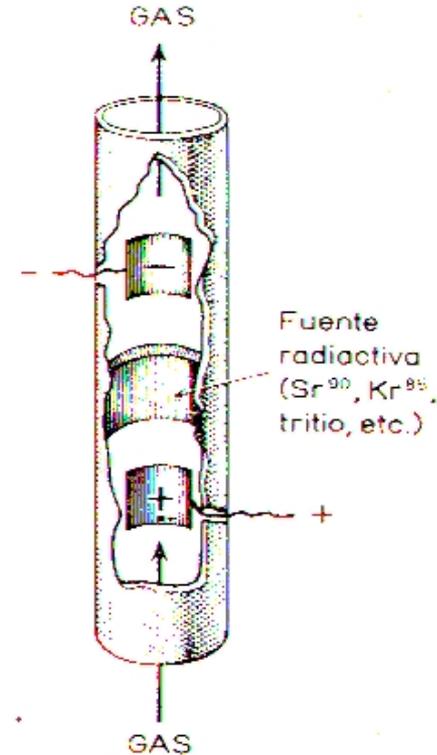
Incrementa la vida de la lámina radioactiva.

Requiere una trampa de Malla molecular "S" y una trampa para O₂

Preacondicionamiento de la columna sin conectar al detector.

Sensible al sangrado de columna de fases estacionarias como ciano, trifluoropropil y polietilenglicol.

Detector no destructivo, maneja eluyentes tóxicos apropiadamente.



ESPECTROMETRO DE MASAS, DETECTOR SELECTIVO DE MASAS

Destructivo y universal.

Compuestos bombardeados por electrones y fragmentados en especies cargadas en el modo EI.

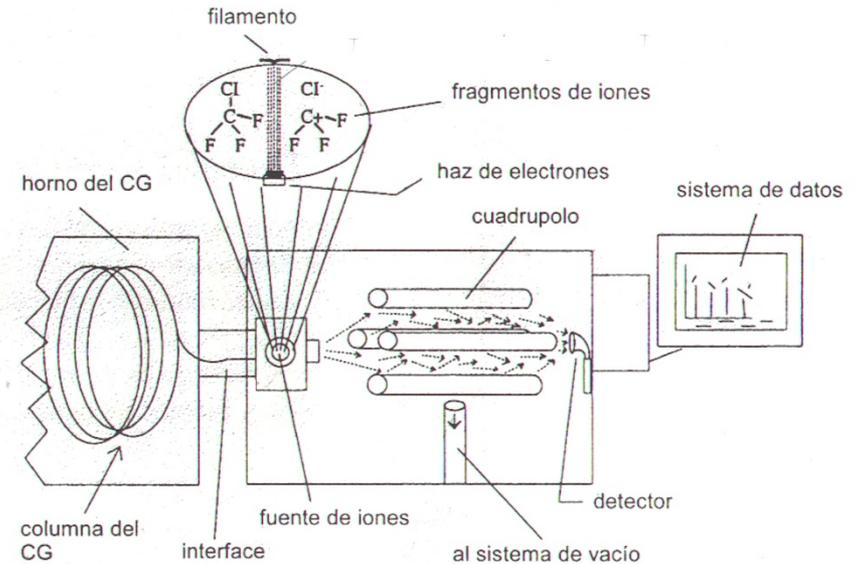
Los fragmentos son separados en base a su relación masa/carga.

Monitoreo del ión seleccionado (SIM) para incrementar la sensibilidad y la selectividad.

Intervalo dinámico lineal: 10^5 .

Aplicaciones: desarrollo de método, análisis de drogas y ambiental.

Detector Selectivo de Masas



N.	Nombre del detector	Tipo	Fundamento	Sensibilidad	Límite inferior de detección	Tiempo de respuesta (al 90%)	Linealidad	Orígenes de señales de fondo				Temperatura máxima	Gas portador	N.	Sustancias detectables y observaciones	
								temperatura	ΔT	ΔQ	energía					
1	Hilo caliente	Conductividad térmica	$\Delta c \rightarrow \Delta k \rightarrow \Delta Q \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	300-1000 mV/mg/ml	$1/10^6$ moles/mol	0,25-10 seg	10^6	■	■	■	■	350 °C	He, H ₂	1	La mayoría	
2	Termistores	Conductividad térmica		10^6 »	$1/10^6$ »	0,25-10 seg	10^6	■	■	■	■	100 °C	He, H ₂	2	La mayoría (especialmente adecuado para gases inorgánicos)	
3	Termistores (micro)	Conductividad térmica		10^6 »	$1/10^6$ »	0,25-10 seg	10^6	■	■	■	■	200 °C	He, H ₂	3	La mayoría	
4	Ionización por llama	Ionización	$\Delta \varphi \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	30 μ A/mg/seg	$1/10^{18}$ moles/mol	10^{-1} seg	10^7	■	▲	▲	▲	sin límite	N ₂ , H ₂ , aire	4	La mayoría (no gases inorgánicos)	
5	Ionización doble llama	Ionización (comparativo)	$\Delta \varphi \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	—	$1/10^{18}$ »	10^{-1} seg	10^7	■	▲	▲	▲	sin límite	N ₂ , H ₂ , aire	5	La mayoría (no gases inorgánicos)	
6	Captura electrónica	Ionización (radiaciones β)	$\Delta A \rightarrow \Delta c_s \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	—	$1/10^{18}$ »	0,5-30 seg	10^6	—	—	—	—	225 °C	Ar+5%CH ₄	6	Sustancias electrofinas: deriv. orgán. de Cl, P, Pb, etc. Pesticidas	
7	Sección transversal	Ionización (radiaciones β)	$\Delta a \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	—	—	10 seg	hasta el 100%	—	—	—	—	225 °C	Ar, N ₂	7	—	
8	Sección transversal (micro)	Ionización (radiaciones β)	$\Delta a \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	—	$1/10^6$ »	4×10^{-2} seg	10^6	—	—	—	—	225 °C	Ar, N ₂	8	Muchas (incluso gases inorgánicos)	
9	Movilidad electrónica (LOVELOCK)	Ionización (radiaciones β)	$\Delta a \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	10^6 μ A/mg/ml	$1/10^{18}$ mg/ml	10^{-2} seg	10^6-10^7	—	—	—	—	—	Ar	9	Sustancias de ionización más fácil que la del Ar: todas, menos gases nobles y algunos inorgánicos.	
10	Voltaje de ruptura (KARMEN)	Ionización	$\Delta i \rightarrow \Delta V$	10^6 mV/mg/ml	$1/10^7$ mg/ml	—	—	—	—	—	—	—	He	10	—	
11	Descarga en gases a baja presión	Ionización	$\Delta i \rightarrow \Delta V$	10^{-6} »	$1,6 \times 10^{-7}$ mg/ml	—	—	—	—	—	—	—	N ₂	11	—	
12	Termiónico a baja presión	Ionización	$\Delta i \rightarrow \Delta V$	5×10^{-6} »	4×10^{-7} mg/ml	—	4×10^4	■	—	—	—	—	—	—	12	Ionizables fácilmente (todos, excepto gases nobles)
13	Densidad de gases	Densimetría	$\Delta \rho \rightarrow \Delta q \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	—	$1/10^6$ moles/mol	0,25-10 seg	muy elevada	■	▲	—	—	—	N ₂ , Ar	13	La mayoría; depende del peso molecular. Medida de pesos moleculares	
14	Pérdida de carga	Viscosimetría	$\Delta \mu \rightarrow \Delta p$	—	$1/10^6$ »	—	—	—	—	—	—	—	—	14	—	
15	Célula de capacitancia	Constante dieléctrica	$\Delta k_p \rightarrow \Delta C \rightarrow \Delta f$	—	$1/10^6$ mg/ml	—	—	—	—	—	—	—	—	15	Usado en cromatografía por desplazamiento	
16	Velocidad del sonido	Acústico	$\Delta V_s \rightarrow$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	Varios. Gases respiratorios	
17	Radiactividad (GIEGER)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	Sustancias radiactivas: compuestos orgánicos con isótopos radiactivos	
18	Espectrógrafo de masas	—	—	—	—	—	—	—	—	—	> 200 °C	—	—	18	—	
19	Absorción de infrarrojo	Óptico	$\Delta a \rightarrow \Delta A_s \rightarrow \Delta r \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	—	$1/10^6$ moles/mol	—	—	—	—	—	—	—	N ₂	19	CO ₂ y sustancias combustibles que previamente se quemarán a CO ₂	
20	Absorción de ultravioleta	Óptico	$\Delta a \rightarrow \Delta A_s \rightarrow \Delta r \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	—	—	0,25-10 seg	—	—	—	—	—	—	—	20	Compuestos con grupos cromóforos	
21	Emisividad de llama	Óptico	$\Delta e \rightarrow \Delta r \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	25 mV/mg/ml	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21	Localización de aromaticidad de compuestos orgánicos	
22	Combustión catalítica	Calor de combustión	$\Delta Q_c \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22	—	
23	Temperatura de llama de H ₂	Calor de combustión	$\Delta Q_c \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta R \rightarrow \Delta V$	—	—	—	—	■	■	—	—	sin límite	N ₂ , CO ₂	23	Sustancias orgánicas	
24	Potenciométrico	Valoración volumétrica redox	E	—	—	—	—	—	—	—	—	ambiente	—	24	Mercaptanos	
25	Calumbimétrico	Valoración electrolítica	E	—	—	—	—	—	—	—	—	ambiente	—	25	Ácidos, bases, mercaptanos, compuestos carbonílicos; otros: combustión previa y valoración CO ₂	
26	Valoración automática	pHmetría	pH	—	0,005 mg	—	—	—	—	—	—	ambiente	—	26	Compuestos ácidos y básicos: ácidos orgánicos, aminas, NH ₃ , etc.	
27	Valoración conductimétrica	Valoración conductimétrica	$\Delta k_s \rightarrow \Delta I \rightarrow \Delta V$	—	—	—	—	—	—	—	—	ambiente	—	27	Ácidos	
28	Volumetría de gases (símil OASAT)	Volumenes de gases	Δv	1%	—	—	—	■	—	—	—	—	CO ₂	28	Gases volátiles a la temperatura ambiente no reaccionantes con H ₂ O: C ₁ -C ₄ (base sea)	
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	

APENDICE B

Tipos y características de detectores

No.	Nombre del detector	Tipo	Sensibilidad	Límite inferior de detección	Tiempo de respuesta (al 90%)	Linealidad	Temperatura máxima	Gas portador	Sustancias detectables y observaciones
1	Filamento caliente	Conductividad térmica	$300-1000 \frac{mV}{mg/ml}$	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	0,25-10 s	10^3	350 °C	He, H ₂	La mayoría
2	Termistores	Conductividad térmica	$10^4 \frac{mV}{mg/ml}$	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	0,25-10 s	10^3	100 °C	He, H ₂	La mayoría (especialmente adecuado para gases inorgánicos)
3	Termistores (micro)	Conductividad térmica		$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	0,25-10 s	10^3	200 °C	He, H ₂	La mayoría
4	Ionización por flama	Ionización	$30 \frac{\mu A}{mg/h}$	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	$10^{-2}-1$ s	10^1	sin límite	N ₂ , He, aire	La mayoría (no gases inorgánicos)
5	Ionización doble flama	Ionización (comparativo)	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	$10^{-2}-1$ s	10^1	sin límite	N ₂ , He, aire	La mayoría (no gases inorgánicos)
6	Captura electrónica	Ionización (radiaciones β)	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	0,5-30 s	10^2	225 °C	Ar+5%CH ₄ N ₂	Sustancias electroafines: deriv. orgán. de Cl, P, Pb, etc. Pesticidas
7	Sección transversal	Ionización (radiaciones β)	----	----	10 s	hasta el 100%	225 °C	Ar, N ₂ P.A.N. Veneno en el humo
8	Sección transversal (micro)	Ionización (radiaciones β)	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	$4 \times 10^{-4}-2$ s	10^6	225 °C	Ar, N ₂	Muchas (incluso gases inorgánicos)
9	Movilidad electrónica (Lovelock)	Ionización (radiaciones β)	$10^3 \frac{\mu A}{mg/ml}$	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	10^{-3} s	10^4-10^7	----	Ar	Sustancias de ionización más fácil que la del Ar: todas, menos gases nobles y algunos inorgánicos
10	Voltaje de ruptura (Karmen)	Ionización	$10^5 \frac{\mu A}{mg/ml}$	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	----	----	----	He
11	Descarga en gases a baja presión	Ionización	$10^{-6} \frac{mV}{mg/ml}$	$1,5 \times 10^{-7}$	----	----	----	N ₂
12	Termiónico a baja presión	Ionización	$5 \times 10^{-6} \frac{mV}{mg/ml}$	4×10^{-7}	----	4×10^4	----	----	Ionizables fácilmente (todos, excepto gases nobles)
13	Densidad de gases	Densimetría	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	0,25-10 s	muy elevada	----	N ₂ , Ar	La mayoría; depende del peso molecular. Medida de pesos moleculares
14	Pérdida de carga	Viscosimetría	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	----	----	----	----
15	Celda de capacitancia	Constante dieléctrica	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	----	----	----	----	Usado en cromatografía por desplazamiento
16	Velocidad del sonido	Acústico	----	----	----	----	----	----	Varios. Gases respiratorios
17	Radiactividad (Geiger)		----	----	----	----	>200 °C		Sustancias radiactivas: compuestos orgánicos con isótopos radiactivos
18	Espectrógrafo de masas		----	----	----	----	----	He
19	Absorción de infrarrojo	Óptico	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	----	----	----	N ₂	CO ₂ y sustancias combustibles que previamente se quemarán a CO ₂
20	Absorción de ultravioleta	Óptico	----	$\frac{1}{10^3} \frac{mV}{mg/ml}$	0,25-10 s	----	----	----	Compuestos con grupos cromóforos
21	Emissividad de flama	Óptico	$25 \frac{mV}{mg/ml}$	----	----	----	----	----	Localización de aromaticidad de compuestos orgánicos
22	Combustión catalítica	Calor de Combustión	----	----	----	----	sin límite	----
23	Temperatura de flama de H ₂	Calor de Combustión	----	----	----	----	sin límite	N ₂ , CO ₂	Sustancias orgánicas
24	Potenciométrico	Valoración volumétrica redox	----	----	----	----	ambiente	----	Mercaptanos
25	Culombimétrico	Valoración electroilítica	----	----	----	----	ambiente	----	Ácidos, bases, mercaptanos y compuestos carbonílicos; otros: combustión previa y valoración CO ₂

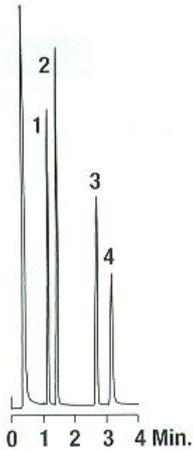
Fuente: J. M. Storck de Gracia, Fundamentos de la Cromatografía de Gases, Editorial Alhambra España, 1968.

CLASIFICACIÓN DE LOS DETECTORES BASÁNDOSE EN LA DEPENDENCIA DE CONCENTRACIÓN Y FLUJO DE MASA

Detector	Type	Support gases	Selectivity	Detectability	Dynamic range
Flame ionization (FID)	Mass flow	Hydrogen and air	Most organic cpds.	100 pg	10^7
Thermal conductivity (TCD)	Concentration	Reference	Universal	1 ng	10^7
Electron capture (ECD)	Concentration	Make-up	Halides, nitrates, nitriles, peroxides, anhydrides, organometallics	50 fg	10^5
Nitrogen-phosphorus	Mass flow	Hydrogen and air	Nitrogen, phosphorus	10 pg	10^6
Flame photometric (FPD)	Mass flow	Hydrogen and air possibly oxygen	Sulphur, phosphorus, tin, boron, arsenic, germanium, selenium, chromium	100 pg	10^3
Photo-ionization (PID)	Concentration	Make-up	Aliphatics, aromatics, ketones, esters, aldehydes, amines, heterocyclics, organosulphurs, some organometallics	2 pg	10^7
Hall electrolytic conductivity	Mass flow	Hydrogen, oxygen	Halide, nitrogen, nitrosamine, sulphur		

Abused Drugs

Amphetamines

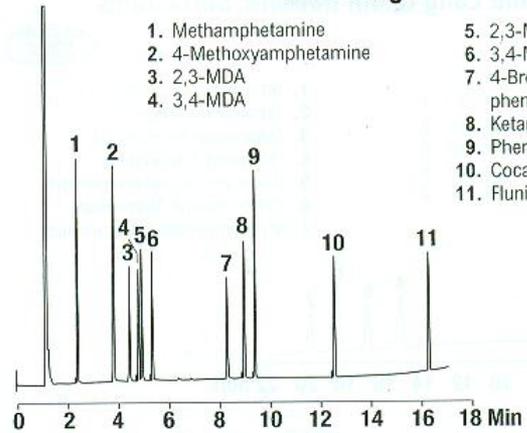


1. Amphetamine
2. Methamphetamine
3. Propylamphetamine
4. Ephedrine

CHROM
1013

Column: Econo-Cap™ EC™-1, 15m x 0.53mm x 1.20µm
(Part No. 19650)
Temp: 130°C
Carrier Gas: Helium at 8.7mL/min
Detector: FID

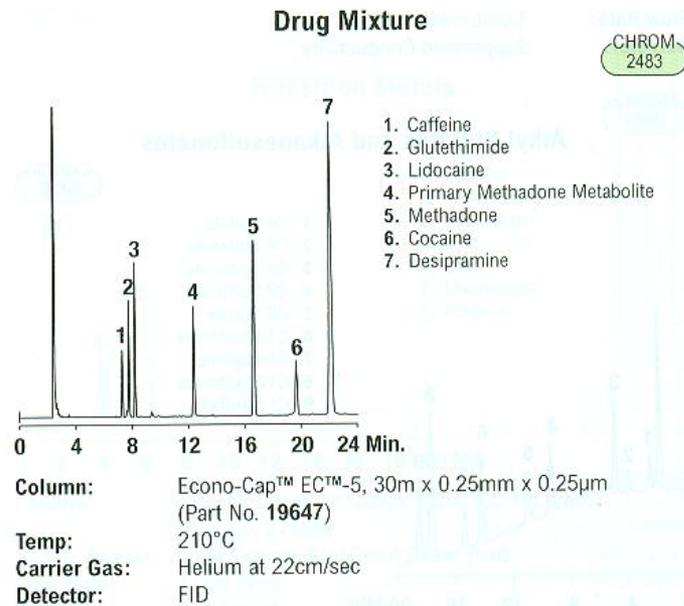
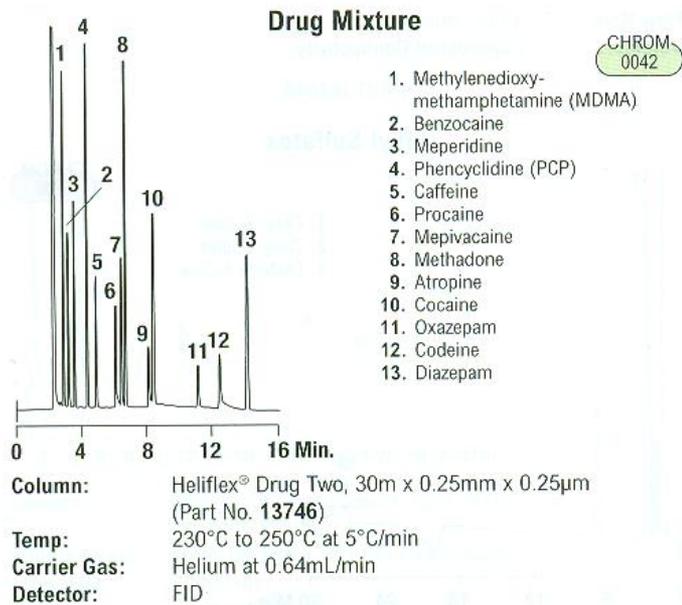
Club Drugs

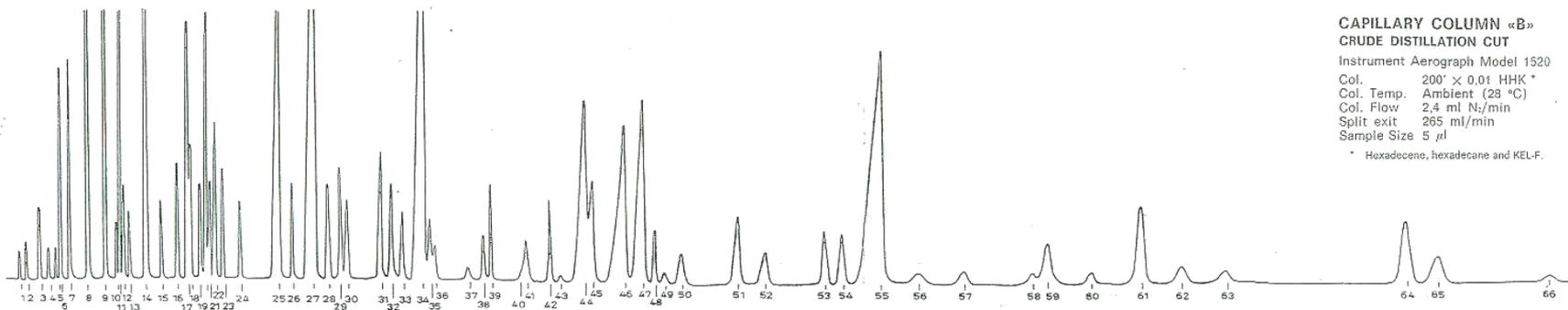


1. Methamphetamine
2. 4-Methoxyamphetamine
3. 2,3-MDA
4. 3,4-MDA
5. 2,3-MDMA
6. 3,4-MDMA
7. 4-Bromo-2,5-dimethoxyphenethylamine
8. Ketamine
9. Phencyclidine
10. Cocaine
11. Flunitazepam

CHROM
2637

Column: Heliflex® AT™-5ms, 15m x 0.25mm x 0.25µm
(Part No. 15801)
Temp: 140°C (1 min hold) to 300°C at 10°C/min
Carrier Gas: Helium at 0.8mL/min (28cm/sec)
Detector: FID at 340°C





CAPILLARY COLUMN «B»
CRUDE DISTILLATION CUT
 Instrument Aerograph Model 1520
 Col. 200' x 0.01 HHK *
 Col. Temp. Ambient (23 °C)
 Col. Flow 2.4 ml N₂/min
 Split exit 265 ml/min
 Sample Size 5 µl
 * Hexadecene, hexadecane and KEL-F.

Retention time relative to n-Heptane (27.0 minutes)

1. Isopentane	0.152	15. 3,3-Dimethylpentane	0.610	28. 1, 1, 3-Trimethylcyclopentane	1.158	38. 1,1,2-Trimethylcyclopentane	1.672	46. 3-Ethylhexane	2.132	55. n-Octane	2.979
2. n-Pentane	0.175	16. 1,1-Dimethylcyclopentane	0.663	29. 2,2,3,3-Tetramethylbutane	1.202	39. 2,3,3-Trimethylpentane	1.695	3-Methylheptane	2.132	56. Isopropylcyclopentane	3.036
3. 2,2-Dimethylbutane	0.219	17. 2-Methylhexane	0.701	30. Ethylcyclopentane	1.222	40. 2-Methyl-3-ethylpentane	1.812	47. 1,1-Dimethylcyclohexane	2.319	57. 1-Meth-c-2-ethylcyclopentane	3.104
4. Cyclopentane	0.249	18. 2,3-Dimethylpentane	0.707	31. 2,5-Dimethylhexane	1.359	41. 2,3-Dimethylhexane	1.812	1, t-4-Dimethylcyclohexane	2.240	58. n-Propylcyclopentane	3.250
5. 2,3-Dimethylbutane	0.272	19. 1, cis-3-Dimethylcyclopentane	0.740	32. 2,4-Dimethylhexane	1.368	42. 1, c-2, t-4-Trimethylcyclopentane	1.898	48. 1, c-3-Dimethylcyclohexane	2.260	59. Ethylcyclohexane	3.325
6. 2-Methylpentane	0.284	20. 3-Methylhexane	0.761	33. 2,2,3-Trimethylpentane	1.368	43. 1, c-2, t-3-Trimethylcyclopentane	1.930	49. 1-Meth-t-3-ethylcyclohexane	2.260	60. C ₁₀ Paraffin	3.572
7. 3-Methylpentane	0.314	21. 1, trans-3-Dimethylcyclopentane	0.771	34. Toluene	1.475	44. 3,4-Dimethylhexane	2.005	50. 1-Meth-t-2-ethylcyclohexane	2.193	61. Ethylbenzene	3.828
8. n-Hexane	0.370	22. 1, t-2-Dimethylcyclopentane	0.789	35. 1, t-2, c-3-Trimethylcyclopentane	1.496	45. 3-Meth-3-ethylpentane	2.027	1-Meth-t-ethylcyclohexane	2.503	62. C ₁₁ Paraffin	3.957
9. Methylcyclopentane	0.426	23. 3-Ethylpentane	0.815	36. 3,3-Dimethylhexane	1.510	1, c-2, c-4-Trimethylcyclopentane	2.027	51. 1, c-2, c-3-Trimethylcyclopentane	2.503	63. C ₁₂ Paraffin	4.112
10. 2,2-Dimethylpentane	0.464	24. 2,2,4-Trimethylpentane	0.828	37. 2,3,4-Trimethylpentane	1.523	2-Methylheptane	2.005	52. 1, t-2-Dimethylcyclohexane	2.591	64. p-Xilene	4.705
11. Benzene	0.476	25. n-Heptane	1.000			4-Methylheptane	2.005	53. 1, c-4-Dimethylcyclohexane	2.796	65. m-Xilene	4.804
12. 2,4-Dimethylpentane	0.487	26. 1, c-2-Dimethylcyclopentane	1.034					54. 1, t-3-Dimethylcyclohexane	2.845	66. C ₁₃ Paraffin	5.470
13. 2,2,3-Trimethylbutane	0.506	27. Methylcyclohexane	1.116								
14. Cyclohexane	0.582										

Fig. 7.4. Cromatograma de una fracción de crudo de petróleo, incluyendo las retenciones relativas de los componentes detectados (Aerograph).

ANALISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO

RESUMEN

ANALISIS CUALITATIVO ; METODO DIRECTO Agregar a la muestra compuestos puros cuya presencia se sospeche. Efectuar a distintas condiciones de temperatura y columna.

METODO GRAFICO Usar gráficas en las cuales se tiene datos de retención en función de propiedades físicas o químicas de series homólogas.

INDICES Usar retenciones relativas a substancias patrones o el método de Kovats.

ANÁLISIS CUANTITATIVO; AREA. Usar integradores mecánicos, electromecánicos o electrónico. Triangulación para picos simétricos. También recortando y pesando picos.

FACTORES DE PROPORCIONALIDAD. No son necesarios para sustancias semejantes con poca diferencia de pesos moleculares y peso molécula elevado.

Respuesta relativa molar relaciona las áreas para 1 mol de cada componente.

Determina % molar.

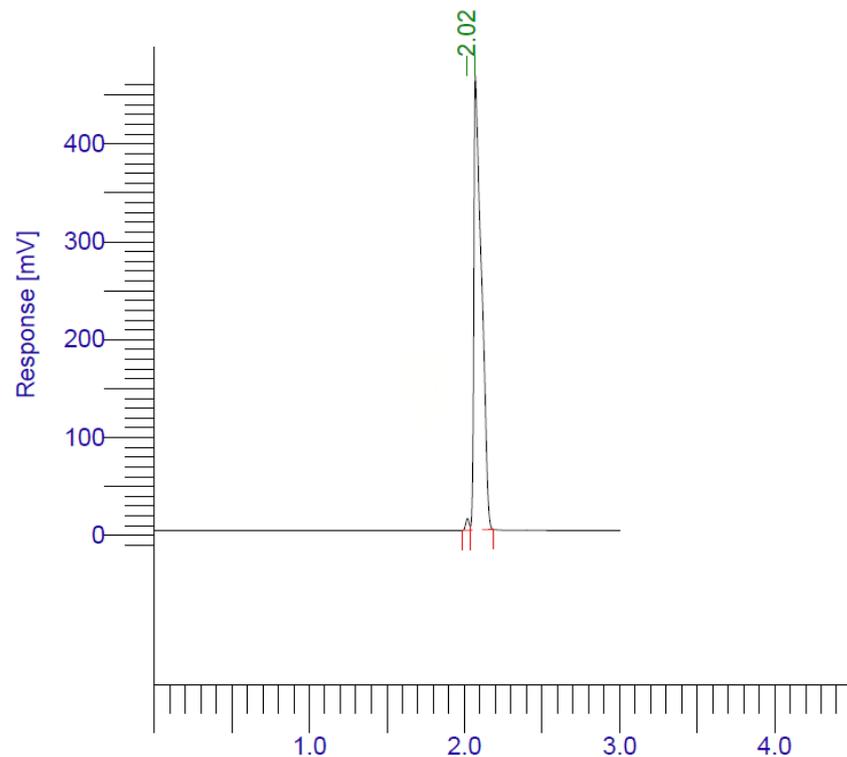
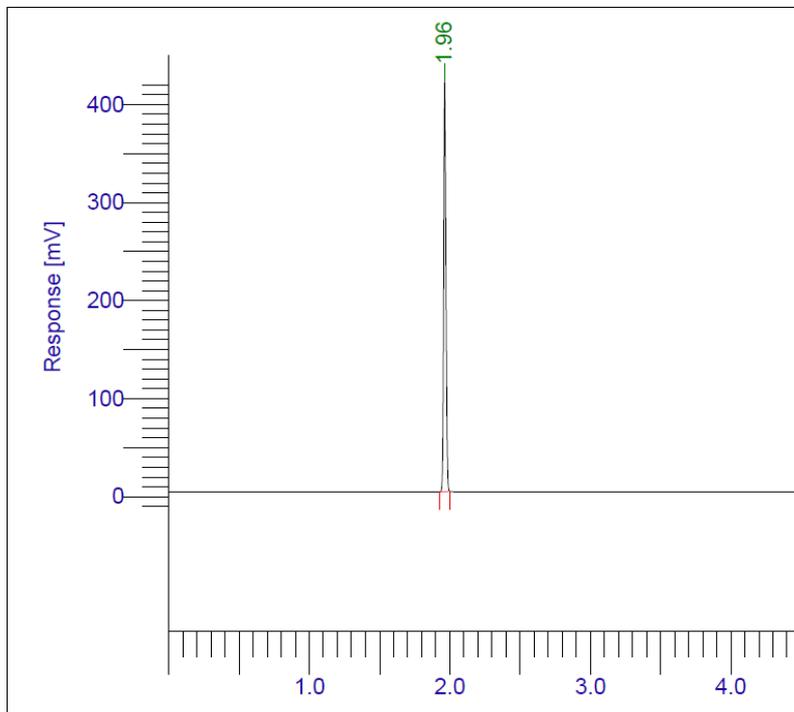
Respuesta para pesos iguales relaciona áreas para pesos iguales. Da % en peso.

Patrón interno se debe usar cuando hay diferencias muy grandes en concentración de los componente o interferencias de fondo (agua en detectores de ionización por llama).

PROGRAMACION DE TEMPERATURA.

Para efectuar un cromatograma de una muestra con sustancias con puntos de ebullición o pesos moleculares muy diferentes se tendrá dificultades al operar la columna isotérmicamente; por una parte si la columna está a una temperatura suficientemente baja como para separar los primeros componente, la aparición de los últimos componentes corresponderá a un tiempo de retención muy grande. Por otra parte, si se eleva la temperatura para obtener los últimos componentes en un tiempo razonable no se obtendrá separación para los primeros componentes. La solución está en una la temperatura baja para separar los componente iniciales y luego aumentar la temperatura para permitir la aparición de los últimos componentes en un tiempo corto.

Se conoce como **Temperatura Inicial** la temperatura inferior o de partida. **Tiempo Inicial** el tiempo durante el cual la temperatura inicial permanecerá fija. **Velocidad de Programación** o más propiamente el cambio de temperatura por unidad de tiempo será la pendiente temperatura/tiempo, generalmente dada en °C/minuto. **Temperatura Final** será la temperatura superior hasta la cual llegue el programa; en algunos cromatógrafos se tiene también el **Tiempo Final** que representa el tiempo durante el cual la temperatura final permanece estable.



Análisis de 1,4 butanodiol, contaminado. Usando 1 mL de muestra. En el cromatograma de temperatura programada se aprecia el contaminante.

Cromatograma a condiciones

Isotérmicas:

Inyector: 250 °C

Horno: 290 °C

Detector: 300 °C

Split : 50 mL/min

Cromatograma a condiciones

De Programación de
temperatura

Inyector: 230 °C

Horno: (260-290) °C

Velocidad : 10 °C/min

Detector: 300 °C

Split : 50 mL/min

Fallas en la separaciones cromatográficas

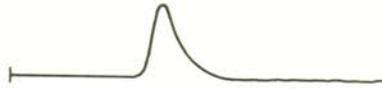
SYMPTOM	POSSIBLE CAUSE	CHECKS AND/OR REMEDY
<p>13. Short spikes or peaks at regular intervals.</p> 	<p>13a. Condensation in flow lines causing carrier gas to bubble through.</p> <p>b. Water condensation in hydrogen line coming from H₂ source. (FID only).</p>	<p>13a. Heat lines to remove condensation or blow out lines.</p> <p>b. Remove water from line and replace hydrogen filter.</p>

14. High background signal (noise).



- | | |
|---|--|
| 14a. Contaminated column or excessive bleed from column. | 14a. Recondition column. |
| b. Contaminated carrier gas. | b. Replace or regenerate carrier gas filter. Regenerate filter by heating to about 175-200°C and purging overnight with dry nitrogen. |
| c. Carrier gas flow rate too high. | c. Reduce carrier gas flow rate. |
| d. Carrier gas flow leak. | d. Locate leak and correct. |
| e. Loose connections. | e. Make sure all interconnecting plug and screw connections are tight. Make sure modules are properly seated in their plug-in connectors. |
| f. Bad ground connection. | f. Ensure all ground connections are tight and connected to a good earth ground. |
| g. Dirty switches. | g. Locate dirty switch; spray with a contact cleaner and rotate switch through its positions several times. |
| h. Dirty recorder slidewire. | h. Clean recorder slidewire. See recorder manual. If slidewire is dirty, noise will always appear at same area or areas on chart and noise level will generally remain constant regardless of attenuation. |
| i. Defective recorder. | i. Short recorder input with piece of wire. If noise continues, check recorder. See recorder manual. |
| j. Dirty injector. | j. Clean injector tube and replace septum. |
| k. Hydrogen flow rate too high or too low (FID detector). | k. Adjust hydrogen flow rate to proper level. |
| l. Air flow rate too high or too low (FID detector). | l. Adjust air flow rate to proper level. |
| m. Air or hydrogen contaminated (FID detector). | m. Replace or regenerate air and hydrogen filters. |
| n. Water condensing inside flame detector shell (FID detector). | n. Raise detector temperature to approximately 100°C to eliminate condensation. |
| o. Defective detector cables (ionization detectors). | o. Replace detector cables. |
| p. Dirty detector insulators (ionization detectors). | p. Clean insulators thoroughly with residue free solvent. Do not touch clean insulators with fingers. |
| q. Dirty detector base and/or tower (ionization detectors). | q. Clean detector base and tower. Use ultrasonic bath if possible. |

15. Tailing peaks



- 15a. Injector temperature too high or too low.
- b. Injector tube dirty (sample or septum residue).
- c. Column-oven temperature too low.
- d. Poor sample injection technique.
- e. Wrong column, Interaction between sample material and column solid support and/or liquid phase.

- 15a. Readjust injector temperature.
- b. Clean injector tube with solvent and pipe cleaner.
- c. Increase column-oven temperature. Do not exceed recommended maximum temperature for packing material.
- d. See Syringe Handling Techniques at back of manual.
- e. Use different column. Consult nearest Varian Aerograph representative for column advice.

16. Leading peaks



- 16a. Column overloaded. Sample size too large for column diameter and length.
- b. Sample condensed in system.

- 16a. Decrease sample size.
- b. Ensure injector and detector temperatures are correct.

17. Unresolved peaks.



- 17a. Column-oven temperature too high.
- b. Column too short.
- c. Liquid phase has "baked off" column support material.
- d. Wrong column. Incorrect choice of liquid phase and/or solid support.
- e. Carrier gas flow rate too high.
- f. Poor injection technique.

- 17a. Lower column oven temperature.
- b. Use longer column.
- c. Replace column.
- d. Use different column. Consult nearest Varian Aerograph representative for column advice.
- e. Reduce carrier gas flow rate.
- f. See Syringe Handling Techniques at back of manual.

SYMPTOM

POSSIBLE CAUSE

CHECKS AND/OR REMEDY

21. Sudden drop-off of otherwise normal peak. Recorder pen returns to point below previous baseline. Flame becomes extinguished (FID detector).



- 21a. Sample size too large.
 b. Sample contains greater O₂ content than combustion air, causing flash back.
 c. Loss of hydrogen or air.
 d. Carrier gas flow rate too high.
 e. Flame tip fouled.
 f. Hydrogen generator "kick-off" due to back pressure surge.

- 21a. Reduce sample size.
 b. Dilute sample with inert gas or use oxygen rather than air to support flame combustion.
 c. Reestablish proper air and hydrogen flow rates.
 d. Establish proper carrier gas flow rate.
 e. Clean or replace flame tip.
 f. Reset hydrogen generator. If it "kicks-off" again look for obstruction in hydrogen flow system. Clean H₂ flow system and reset generator. Check hydrogen generator filters.

22. Negative dips after peaks (EC detector).



- 22a. Contaminated detector.

- 22a. Clean Detector.

23. "Screw cap effect" with EC detector. Large broad tailing peak.



- 23a. Sample container cap liner partially dissolved in sample solvent.

- 23a. Line sample container cap with metal foil, or use glass or polyethylene stoppered container.