

UTILITZACIÓ DEL MICROSCOPI ELECTRÒNIC DE RASTREIG PER A L'ESTUDI DE LA DISTRIBUCIÓ DE LA FASE LÍQUIDA SOBRE DIFERENTS TIPUS DE SUPORTS EN CROMATOGRÀFIA DE GASOS.

per

*DAMIÀ BARCELÓ I CULLERÈS I MARIA TERESA GALCERÁN
I HUGUET*

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona i
Secció de Química de la SCCFQM

LLUIS EEK I VANCELLS

Derivados Forestales, S.A. Passeig de Sant Joan, 15. Barcelona 10

SUMMARY

The use of scanning electron microscopy to study the distribution of the stationary liquid phase on the solid support surface in gas chromatography is described. The coating of different amounts of Ethofat 60/25, Squalane and Fractonitril VI on porous polymers Chromosorb 101 and Chromosorb 102 has been discussed and a new model of liquid phase distribution on the solid support for these coated porous polymers is postulated.

INTRODUCCIÓ GENERAL

En cromatografia gas-líquid hom admet, de manera general, que el procés que condiciona la separació és la distribució del solut entre la fase estacionària líquida i la fase mòbil gas. Aquesta distribució implica que l'efecte predominant en el procés és la dissolució del solut en la fase estacionària. Ara bé, nombrosos estudis han posat de manifest que aquest no és l'únic procés que condiciona la separació ja que s'han de tenir en compte, d'una banda, els possibles processos d'adsorció en la interfície gas-líquid i d'altra banda l'acció del suport sòlid. Aquest últim efecte està relacionat amb la de-

posició de la fase estacionària sobre el suport que en alguns casos forma primer una monocapa continua a la qual se n'afegeixen d'altres tot donant lloc a un gruix variable de fase que depèn de les irregularitats de la superfície sòlida i en d'altres casos forma gotes més o menys aïllades que deixen superfície sòlida sense cobrir.

Aquests diferents tipus de recobriments estan relacionats amb la naturalesa química del suport i de la fase que faciliten o dificulten les interaccions respectives i és per això que hom troba a la bibliografia procediments de modificació de la superfície del suport o de la naturalesa de la fase líquida que varien la mullabilitat i permeten un adequat recobriment.

De fet, l'estudi de la deposició de la fase estacionària sobre un suport sòlid determinat pot ajudar a interpretar quins són els processos d'interacció que poden tenir lloc i per tant la causa d'una determinada separació. En aquest treball fem un estudi general bibliogràfic del comportament de diversos suports convencionals recoberts amb distintes fases líquides i un comentari sobre la deposició de tres fases estacionàries de diferent polaritat, Esqualà, Ethofat i Fractonitril VI, sobre suports de polímers porosos d'estirè-divilbenè, Chromosorb 101 i Chormosorb 102, que estudiada per microscòpia electrònica de rastreig permet d'explicar el comportament cromatogràfic dels rebliments corresponents.

En general, en la literatura científica^{1, 2, 3, 4, 5, 6} hom admet per a una fase que mulli bé el suport sòlid que aquesta es va col·locant sobre el suport bo i formant una monocapa que forma una fina pel·lícula continua que no es troba tallada per les irregularitats pròpies del suport. A aquesta pel·lícula prima de fase en Giddings⁴ l'anomena fase líquida adsorbida. A mesura que hi anem afegint més fase líquida la majoria d'autors concideixen en afirmar que aquesta, generalment es va col·locant sobre l'anterior bo i formant una capa, de guisa que omple tant els porus capil·lars com també els més grans. A aquesta porció de fase líquida en Giddings⁴ l'anomena fase líquida capil·lar, i, de fet, segons aquest autor, és la majoritària i la que té més importància en treballar a elevats percentatges de fase, i així, per exemple, indica que en un rebliment que tingui un 15% de fase sobre un suport convencional de diatomees, el 80% de la fase es troba dins els capil·lars. Aquestes idees sobre la deposició i distribució de la fase líquida sobre suports sòlids convencionals del tipus diatomees i similars podem representar-los gràficament com s'indica en la figura següent (fig. 1a).

De fet, però, i segons la naturalesa del suport i de la fase líquida, la fase estacionària adsorbida que correspon a la primera capa pot en alguns casos orientar-se. Aquesta orientació de les molècules de la fase líquida adsorbida condiona, en part, la deposició de les altres capes de fase líquida. Aquest fet fou posat de manifest per Serpinet⁵ en estudiar la variació dels volums de retenció de diversos compostos amb la temperatura en columnes de docosa sobre grafit.

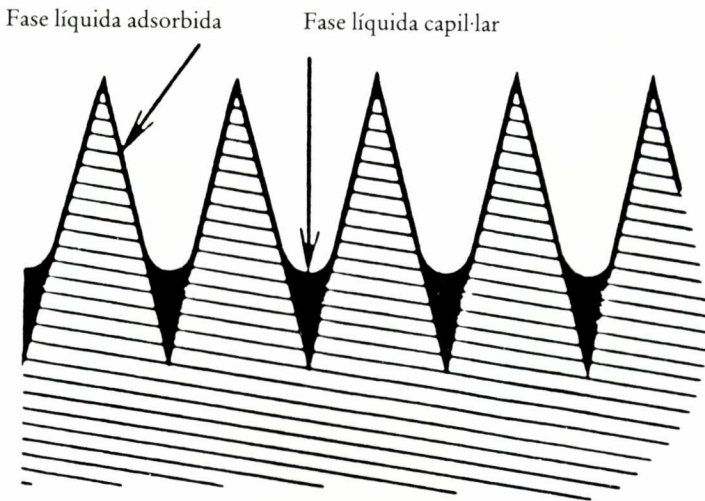


Fig. 1a. Model de la distribució de la fase líquida sobre suports sòlids en cromatografia gas-liquid.

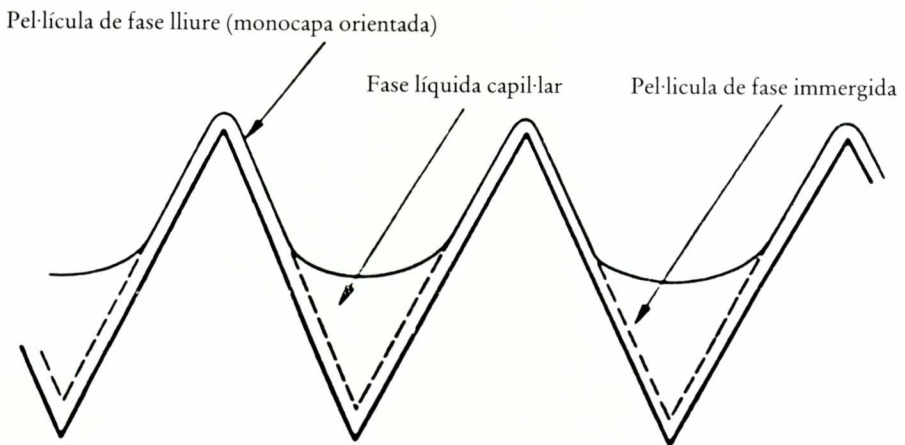


Fig. 1b. Model de la distribució de la fase líquida sobre suports sòlids modificats segons Serpinet⁵.

Aquest model de distribució de la fase líquida indicat per Serpinet⁵ es pot observar a la figura 1b. En aquest cas la fase estacionària de la monocapa tindrà un comportament cromatogràfic diferent que el de la capil·lar.

Finalment, hi ha una sèrie d'autors^{6,7} que indiquen que en el cas que la fase líquida no mulli bé el suport sòlid, aquesta es deposita en forma de microgotes aïllades en lloc de formar una capa continua, quedant, per tant, superfície del suport sense recobrir.

ESTUDIS DE REBLIMENTS CROMATOGRÀFICS PER MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG

La microscòpia electrònica de rastreig permet d'observar les estructures superficials dels rebliments utilitzats en cromatografia de gasos així com la distribució i aspecte de la fase líquida dipositada sobre el suport sòlid.

En general, la majoria d'autors que fan estudis d'aquest tipus senyalen l'aspecte global de les fases líquides, si aquestes formen gotes més o menys aïllades o bé una capa uniforme, i a més el percentatge de fase a partir del qual es pot suposar que el suport es troba completament recobert per la fase estacionària.

La naturalesa i estructura dels suports convencionals d'àrea superficial relativament baixa, Chromosorb P i W, així com de boles de vidre, ha estat estudiada per microscòpia electrònica per diversos autors.^{8,9,10,11}

Els estudis realitzats utilitzant terres de diatomees, per Ottenstein,⁸ (Chromosorb P i W); per Drew i Bens,⁹ (Teflon 6, Chromosorb P i W, Celita, Chromosorb G); per Suprynowicz i Tracz¹¹ (Polisorb B i C, i Chromosorb P), han permès de treure algunes conclusions generals sobre la naturalesa d'aquests suports. D'una banda, cal admetre que aquests suports presenten estructures superficials d'una gran complexitat i força diferents d'un suport a l'altre a causa de diferències en la geometria. Així, s'observa que un mateix suport presenta diferents tipus d'estructures que Ottenstein anomena primària, secundària i terciària, funció de la mida dels porus. L'estructura primària és formada pels porus de diàmetre superior (1 µm en el Chromosorb P i de 8 a 9 µm en el Chromosorb W), que a la vegada es troben perforats per porus de mida inferior que formen les estructures secundàries i terciàries. Aquestes estructures són les que de fet condicionen la capacitat del suport per contenir la fase líquida. Així, per exemple, De Mets i Lagasse¹⁰ comenten, a partir d'un estudi realitzat per microscòpia electrònica amb suport de boles de vidre i pols de vidre, que la rugositat i la mida de porus del suport junt amb d'altres característiques superficials són les que condicionen la mullabilitat per part de la fase estacionària i per tant el grau i tipus de recobriment.

TAULA I.

Suport	Fase Estacionària	Referència Bibliogràfica
Chromosorb P	—	8, 9, 11, 14, 15
Chromosorb P	30% Carbowax 4000, 30% Carbowax 20 M 30% SE-30	14
Chromosorb W	—	8, 14, 15
Chromosorb W	SE-30 (C ₁₈ H ₃₇ SiO ₃) _n	18
Chromosorb G	—	14
Chromosorb G	SE-30 (C ₁₈ H ₃₇ SiO _{3/2}) _n	18
Gas Chrom P	—	15
Gas Chrom P	25% BBP	16
Gas Chrom Q	—	15
Carbons actius R-2 E i S-2	—	12
Celite 545	—	13, 14
Celetom GC-32	—	14
Chromaton NAW i NAWCS	10 i 16% Esqualà 10 i 16% PEG-400	17
Chromosorb 101 i 102	—	19
Porapak Q	—	19, 10
Porasil	Oxidipropionitril	10
Polsorb B	—	11
Polsorb C	—	11
Sephadex 6200	—	10
Sterchamol	—	12, 15
Silica gel	—	13
Sil-0-cel	—	13
Supasorb	—	14
Terra de refractaris	—	15
Teflon 6	—	14, 13
Fluoropak 80	—	14
Vidre (pols, boles)	—	10

Diversos autors^{9, 11, 13, 14, 15, 16} estudien per microscòpia electrònica aquests suports de tipus convencional, com són terres de diatomees, teflon, sílica gel, etc, recoberts amb fases líquides de diferent polaritat amb la finalitat de conèixer la distribució de la fase sobre el suport i deduir el comportament cromatogràfic. A la taula I es dona un resum de les fases i suports estudiats amb aquesta tècnica.

L'estudi de rebliments d'aquest tipus per microscòpia electrònica presenta una sèrie de problemes a causa de la naturalesa de la mostra que són estudiats amb detall per Drew i Bens¹⁴ i entre els quals cal senyalar la representativitat de la mostra observada en relació amb el conjunt del rebliment, la possible diferència entre l'aspecte extern i intern del rebliment, la possibilitat de modificació de la deposició de la fase en el tractament de la mostra i la dificultat de treure resultats semiquantitatius.

Tot i amb això, de l'estudi efectuat per diversos autors sobre diferents suports i fases estacionàries s'han deduït certs comportaments generals. Així, Drew i Bens^{9, 14} Suprynowicz i Tracz¹¹ i Janak i col·l.¹³ comenten la manera com aquests suports són recoberts per la fase líquida senyalant que el recobriment depèn bàsicament de la microestructura del suport i de la naturalesa i tensió superficial de la fase líquida. Així, s'observa que el recobriment és diferent si la fase estacionària és sòlida o líquida a temperatura ambient¹⁴ i en el cas de tractar-se de fases estacionàries polimèriques aquests autors senyalen que no sempre poden penetrar en els porus més petits de manera que aquests poden restar buïts. Tots aquests fets fan que aquests autors^{11, 13} senyalin que el model de Giddings⁴ de distribució de la fase estacionària sobre el suport sòlid és un model limitat ja que els suports que presenten punts actius (per exemple els suports de terres de diatomees no rentats amb àcid) no permeten bons recobriments, i a més, els canals intersticials de petit diàmetre del suport no es troben plens de fase líquida de manera observable al microscopi fins a percentatges molt elevats de fase, del 20%¹³ o 30%,¹⁴ fet que implica que no sempre es van omplint els porus de manera gradual. De Mets i Lagasse¹⁵ troben resultats semblants i per observar millor la deposició de la fase estacionària sobre el suport sòlid utilitzen un microscopi electrònic de rastreig amb catodeluminiscència que els permet de posar de manifest l'irregular recobriment del suport, encara que degut al baix poder de resolució del microscopi utilitzat no poden estudiar els porus de diàmetre inferior a 1 µm.

La deposició de la fase líquida en relació amb la naturalesa polar i no polar del suport i la fase va ésser estudiada per Berezkin i col·laboradors.¹⁷

Aquests autors, que estudien la distribució de les fases líquides Esqualà i PEG-400 sobre els suports Chromaton NAW DMCS, observaren com la fase polar PEG-400 es distribuïa en una capa contínua i d'una manera uniforme sobre les superfícies interna i externa del suport hidrofílic Chromaton NAW. En canvi, en el cas del suport sòlid que té propietats hidrofòbiques,

com el Chromaton NAW DMCS, la fase polar se situa principalment en la superfície exterior, bo i formant una capa no uniforme de microgotes aïllades.

En afegir-hi àcid esteàric aquest interacciona amb la fase augmentant la capacitat de mullar de manera que la fase impregna tant les superfícies interna com externa del gra de suport.

També s'han fet estudis per microscòpia electrònica de suports convencionals amb fases lligades químicament als suports. Així, Aue i col·laboradors¹⁸ estudien aquests tipus de suports, Chromosorb W i G, amb les fases líquides E-301 i SE-30 i comenten com fins a percentatges molt elevats de fase, de l'ordre del 40%, hom no observa una clara evidència que la fase penetri dins el suport cromatogràfic de guisa que cal considerar que es col·loca preferentment en la perifèria del gra. Això implica, per tant, que l'àrea superficial recoberta és molt inferior a la superfície total del suport calculada pel sistema BET i que l'emascament efectiu dels punts actius del suport necessita grans quantitats de fase líquida.

Els suports comentats fins ara tenen àrees superficials relativament baixes, de l'ordre del $5 \text{ m}^2 / \text{g}$, i de fet l'estudi de l'efecte de la superfície del suport en el procés cromatogràfic pot posar-se millor de manifest si s'utilitzen suports d'àrees superficials més grans, per tant, presenta interès l'estudi de l'aspecte superficial de suports d'aquests tipus; així el treball de Betti i col·laboradors¹² estudia carbons actius R-2 Extra i S-2 d'elevada àrea superficial. Aquests autors observen que aquests suports presenten una notable microporositat així com una elevada àrea superficial, de l'ordre dels $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$, la qual determina la gran capacitat d'adsorció.

Pel que fa referència als polímers porosos, també suports d'àrea superficial elevada, s'ha de citar el treball de Mets i Lagasse, l'any 1970,¹⁰ el qual observa uns Porapak per microscòpia electrònica. Tanmateix, però, els únics autors que estudien amb profunditat el tema, són H. L. Gearhart i Burke, l'any¹⁹ 1977 en treballar amb els suports Chromosorb 101, 102 i Porapak Q. Aquests autors troben que, tant el Chromosorb 102 com el Chromosorb 101, presenten partícules irregulars, mentre que el Porapak Q té les partícules més aviat esfèriques. De tota manera, però, l'estructura porosa d'aquests suports es fa evident, sobretot en el cas del Chromosorb 101, que té un diàmetre de porus superior als 200 \AA (màxim poder de resolució del microscopi de rastreig utilitzat pels autors) de guisa que aquest suport presenta una estructura porosa extremadament irregular. Sota la llum polaritzada del microscopi, el Porapak Q apareix com un gel translúcid, mentre que els Chromosorbs apareixen opacs. D'altra banda, sembla que el Porapak tingui una bona estabilitat mecànica, mentre que hi ha evidència de fractures en el Chromosorb 101 i 102.

Pel que fa a aquests tipus de suports polimèrics recoberts amb fases, no s'han trobat referències a la bibliografia i aquest treball nostre és el primer

que estudia en profunditat el tema, obtenint-se una sèrie de fotografies per microscòpia electrònica de rastreig dels suports Chromosobr 101 i 102 recoberts amb diferents fases líquides a diverses proporcions, que permeten relacionar el recobriment observat amb les dades cromatogràfiques obtingudes per nosaltres i ajudar a escatir quin és el mecanisme d'interacció que predomina en el cas d'utilitzar com a rebliment en cromatografia de gasos aquests suports porosos recoberts amb fases estacionàries a diferents percentatges.

ESTUDI PER MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG DE LA DEPOSICIÓ DE TRES FASES ESTACIONÀRIES DE DIFERENT POLARITAT SOBRE POLÍMERS POROSOS D'ESTIRÈ DIVINIL-BENZÈ

En l'apartat anterior hem pogut comprovar com, en la bibliografia consultada, no s'hi troben gaires estudis sistemàtics que observin rebliments cromatogràfics mitjançant microscòpia electrònica. En tot cas, i en la majoria dels casos, es tracta d'estudis puntuals sobre suports convencionals recoberts amb fase líquida. També cal dir que hi ha alguns autors que observen suports del tipus polímers porosos però sense fase líquida. En aquest treball s'ha realitzat d'una manera sistemàtica un estudi per microscòpia electrònica de diversos rebliments.

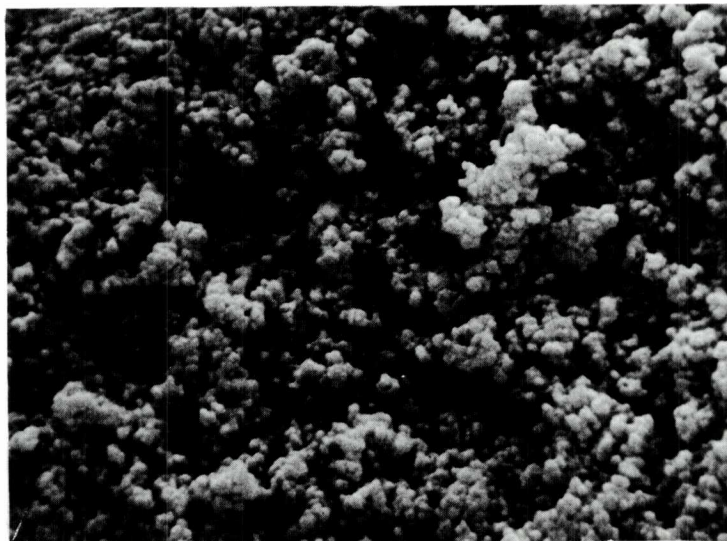


Fig. 2. Microfotografia de Chromosorb 101 i 5.5% Ethofat 60/25 (x 5000).

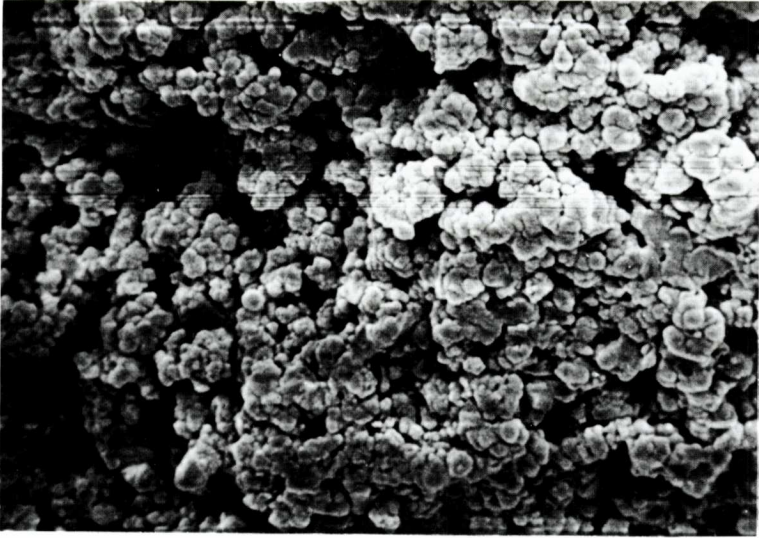


Fig. 3. Microfotografia de Chromosorb 101 i 10% d'Ethofat 60/25 (x 5000).

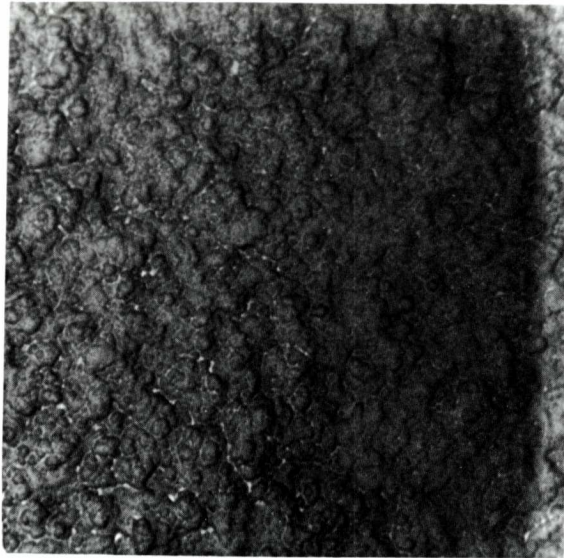


Fig. 4. Microfotografia de Chromosorb 101 i 20% d'Ethofat 60/25 (x 5000).

Així, s'han estudiat els suports Chromosorb 101 i 102, polímers porosos d'estirè divinilbenzè i un tercer suport que s'ha utilitzat com a referència, el Chromosorb P silitat, dels quals s'indiquen llurs característiques en la taula II. També s'han estudiat rebliments d'aquests suports amb quantitats variables de fases estacionàries de diversa polaritat, l'Esqualà, que és un hidrocarbur saturat de 30 àtoms de carboni, l'Ethofat, que és un monoestearat de polioxietilè, i el Fractonitril VI, que és l'1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaquis-cianoe-toxihexà.

TAULA II. Propietats físiques més importants dels suports Chromosorb P HMDS, Chromosorb 101 i Chromosorb 102

Tipus	Chromosorb P HMDS diatomea calcinada	Chromosorb 101 Estirè-DVB	Chromosorb 102 Estirè-DVB
Densitat (g cm ⁻³)	0.38	0.30	0.30
Àrea superficial (m ² g ⁻¹)	4.0	menor de 50	300-400
Diàmetre mitjà porus (µm)	menor de 5	0.3-0.4	0.0085
Color	rosat	blanc	blanc
Mida de malla	80/100	80/100	80/100
Temperatura límit (°C)	—	300	300

Gran part dels comentaris que quí senyalem ja han estat publicats o es publicaran en revistes especialitzades,²⁰⁻²² per la qual cosa indicarem tan sols en línies generals l'esquema de realització del nostre treball mostrant, a la vegada, alguns dels resultats obtinguts i les fotografies més representatives dels rebliments estudiats. Farem també un comentari sobre el tipus de deposició de la fase i del recobriment del suport que en cada cas permet correlacionar el comportament cromatogràfic amb les observacions fetes al microscopi.

Per a l'observació de les diferents mostres es va utilitzar un microscopi electrònic de rastreig model Stereoscan S-4 de Cambridge Instruments amb un voltatge d'acceleració entre 5 i 10 kV i a 5000 i 10.000 augments i un poder de resolució de 150 Å. Algunes de les mostres es varen examinar, a més, amb un microscopi electrònic de rastreig model Jeol JSM-35C, que té una resolució de 65 Å, i treballant a voltatges d'acceleració de 25 kV i a 20.000-40.000 augments.

El microscopi electrònic de rastreig ens ha permès de distingir tant el tipus de fase estacionària dipositada sobre el suport com el percentatge d'aquesta.

Així, per exemple, si comparem les figures 5a, 6 i 7, que corresponen a rebliments de Chromosorb 101 amb 30% d'Ethofat, un 30% d'Esqualà i un 40% de Fractonitril VI podem observar que mentre en el primer cas sembla com si la fase recobris el suport tot seguint la seva estructura, en el segon es

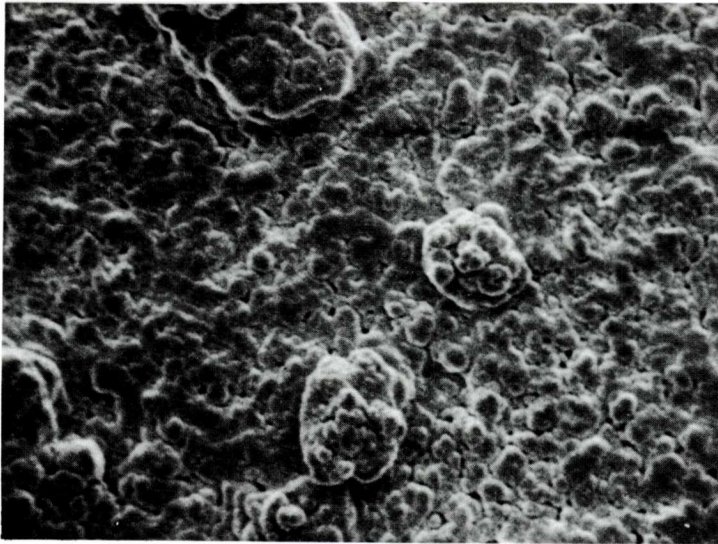


Fig. 5a. Microfotografia de Chromosorb 101 i 30% Ethofat 60/25 (x 5000).

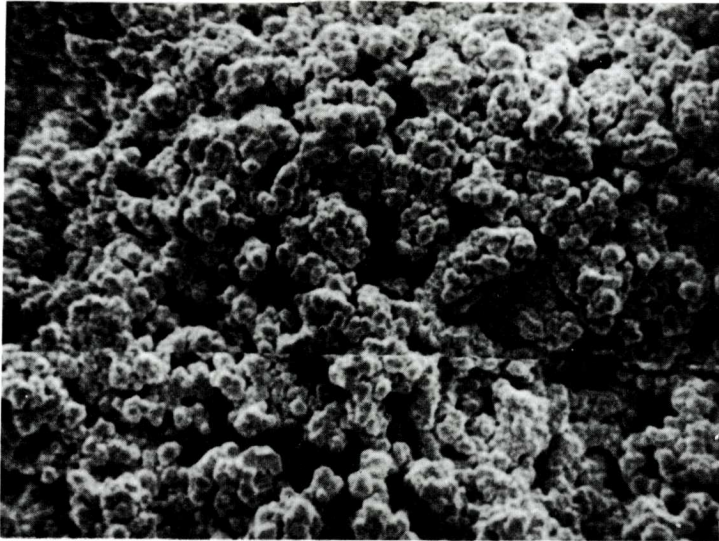


Fig. 5b. Microfotografia de Chromosorb 101 i 30% Ethofat 60/25 tallat (x 5000).

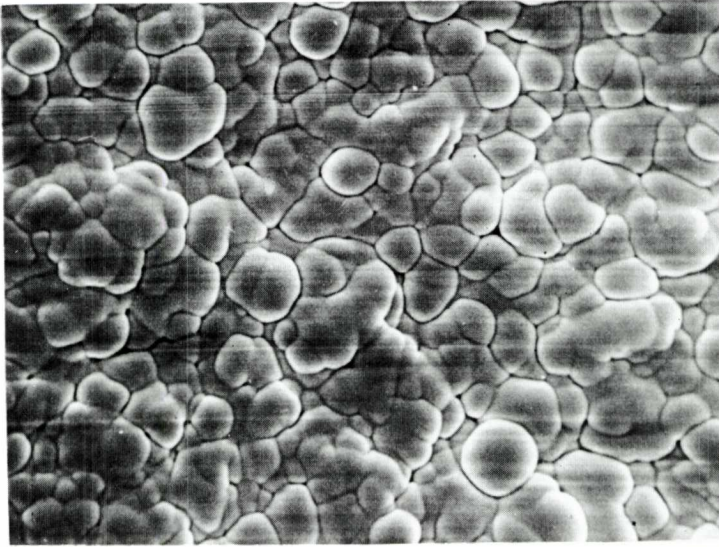


Fig. 6. Microfotografia de Chromosorb 101 i 30% Esqualà (x 5000).

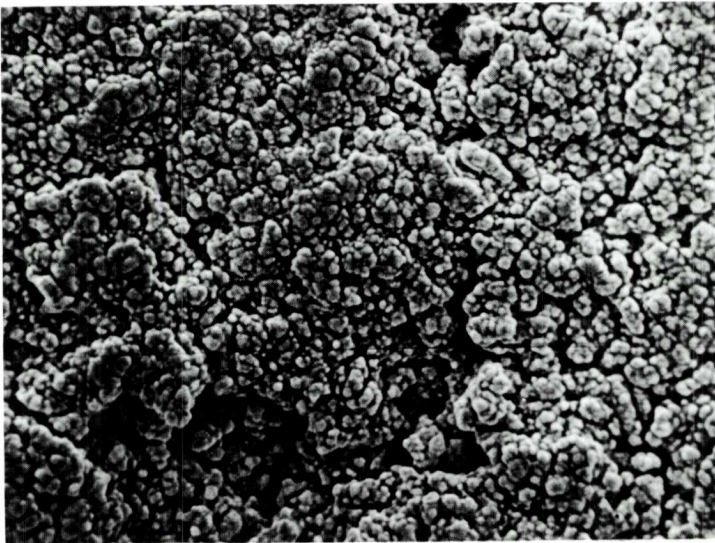


Fig. 7. Microfotografia de Chromosorb 101 i 40% Fractonitril VI (x 5000).

mostra un aspecte globular i en el tercer, el Fractonitril VI, s'observa una gran porositat, com si una part important del suport no es trobés coberta amb fase estacionària. Aquestes observacions poden fer-se també en el cas de treballar amb rebliments que contenen quantitats menors de fase.

En el cas de treballar amb Chromosorb P no s'observa cap diferència apreciable en l'aspecte de la superfície del rebliment ni en canviar de fase líquida ni en variar el percentatge d'aquesta. A la figura 8 es dona una de les fotografies típiques que correspon a un 11.8% de Fractonitril VI sobre Chromosorb P.

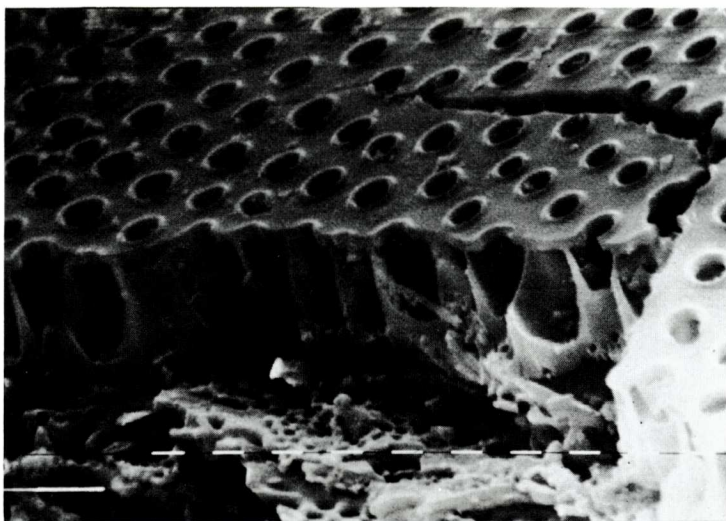


Fig. 8. Microfotografia de Chromosorb P sililat i 11.8% Fractonitril VI (x 5000).

Per altra banda, i si comparem rebliments amb la mateixa fase líquida sobre un determinat suport podem observar com la porositat va disminuint a mesura que augmenta la quantitat de fase. Així, en les figures 2, 3, 4 i 5a que corresponen a rebliments amb un 5.5%, 10%, 20% i 30% d'Ethofat sobre Chromosorb 101 podem observar aquest fet, que es repeteix en forma similar amb els altres dos rebliments encara que en els que contenen Fractonitril VI sempre s'observa una gran porositat, fet que fa pensar de nou en un mal recobriment del suport.

En les fotografies corresponents als rebliments de Chromosorb 101 i Ethofat es pot observar que la porositat del rebliment és considerable sobretot fins a un 10% de fase estacionària, mentre que a quantitats superiors de

fase líquida, de l'ordre del 20 al 25% (fig. 4), sembla que el suport quedi completament recobert, almenys superficialment. Aquest valor del 10% de fase líquida coincideix amb la quantitat de fase que dona valors mínims per als volums nets de retenció de diversos compostos quan els rebliments s'utilitzen en cromatografia de gasos.

Aquest fet es pot veure a la figura 9 en la qual es representen les variacions dels $\log V_N$ de diversos compostos de polaritat diferent obtinguts per cromatografia de gasos utilitzant columnes amb rebliments d'Ethofat sobre Chromosorb 101, 102 i P. Les representacions corresponents al Chromosorb P mostren un augment gradual dels volums de retenció amb la quantitat de fase estacionària la qual cosa indica que l'efecte de dissolució del solut en la fase és el preponderant en el procés cromatogràfic. En canvi, per als rebliments amb Chromosorb 101 i 102 s'observa una disminució brusca dels volums de retenció fins a un 3-5% i una posterior disminució per a un 10-20% valors variables segons el suport. Aquestes variacions del volum de retenció s'interpreten per una disminució de l'adsorció del suport en afegir fase estacionària. La coincidència dels mínims per a tots els compostos en cada fase estacionària i suport fa pensar que aquest efecte és degut a la deposició de la fase, fet observable per microscòpia electrònica de rastreig ja que a partir d'un determinat valor (el 10% per al Chromosorb 101 i Ethofat) el suport sembla superficialment recobert per la fase estacionària de manera que l'adsorció serà poc important i la dissolució en la fase l'efecte preponderant en la separació cromatogràfica.

Si a més d'observar la superfície dels grans de rebliment observem l'interior dels mateixos, la qual cosa es pot aconseguir tallant un gra, per exemple el que s'observa a la fig. 5b, el corresponent al 30% d'Ethofat, podem veure com l'interior mostra una porositat molt més gran que la superfície externa, fet que no s'observa en treballar amb rebliments de Chromosorb P. Aquesta observació ens permet de concloure que en aquests rebliments la fase es diposita principalment en la superfície externa del gra de suport i que l'interior roman bastant buit, i que per tant, la deposició de la fase líquida en aquests suports té lloc de manera diferent a la proposada per Giddings⁴ per a suports convencionals en els quals la fase roman principalment en l'interior dels porus formant el que ell anomena fase líquida capil·lar. En el nostre cas, però, la fase es diposita principalment formant una capa a la superfície externa del gra d'una gruixària que depèn de la quantitat i d'un aspecte que depèn de les propietats de la fase.

Els diferents rebliments de Chromosorb 102 mostren, en línies generals, un aspecte semblant als del Chromosorb 101. Així, s'observa un aspecte diferent segons la fase líquida i una certa porositat que sembla menor que la dels de Chromosorb 101, la qual cosa no està d'acord amb les característiques físiques d'aquest Chromosorb ja que la porositat i àrea superficial són molt superiors. S'ha observat, però, que en utilitzar un microscopi de

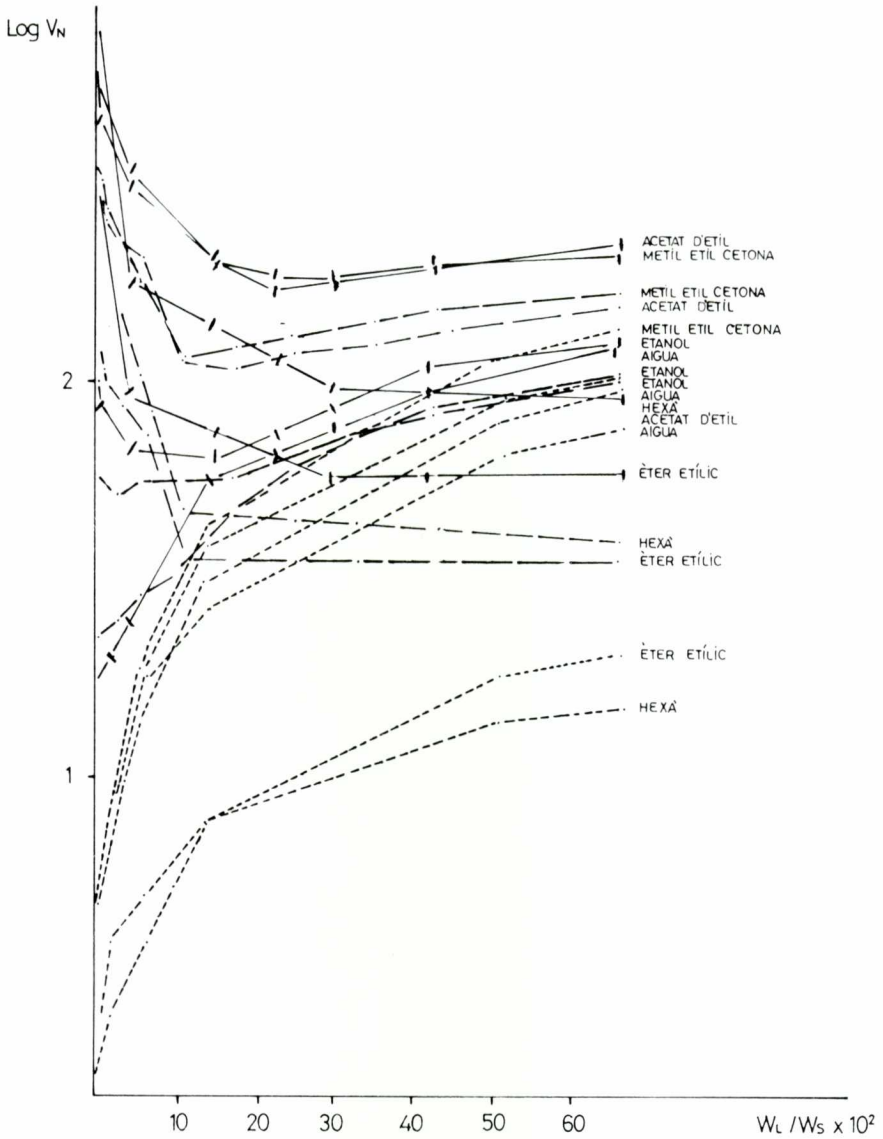


Fig. 9. Representacions gràfiques de $\log V_N$ versus $W_L/W_S \cdot 10^2$
 Rebliments: Chromosorb P i Ethofat 60/25 (-----)
 Chromosorb 101 i Ethofat 60/25 (— — —)
 Chromosorb 102 i Ethofat 60/25 (- I --- I --- I ---, -----).

més poder de resolució, Jeol, de 60 Å enfront de 150 Å del Stereoscan, ens ha permès de treballar a més augments i d'observar (fig. 10) la notable porositat d'aquests rebliments. També, en aquest cas, i en tallar un gra de rebliment, s'observa que l'interior és molt més porós que la superfície externa.

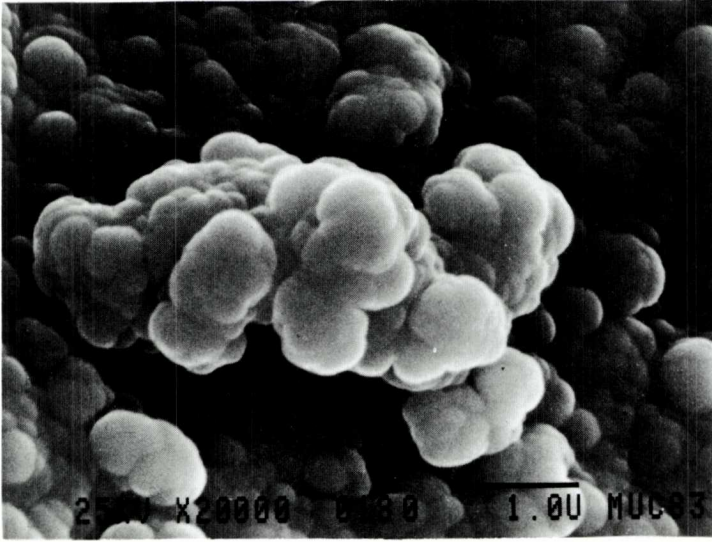


Fig. 10. Microfotografia de Chromosorb 102 obtinguda amb el Jeol (x 20000).

En resum de l'estudi per microscòpia electrònica en deduïm, en primer lloc, que la porositat observable en els rebliments a proporcions baixes de fase líquida està relacionada amb el poc recobriment del suport, i per tant, amb l'aparició d'una adsorció notable en el procés cromatogràfic. En segon lloc que aquesta porositat es presenta en tots dos rebliments i per observar-la tan sols cal disposar de microscopis de poder de resolució adequats a la mida dels porus i en tercer lloc que la fase estacionària es diposita principalment en la superfície externa del suport deixant part dels porus interns per omplir, fet que pot explicar l'adsorció observada a elevats percentatges de fase.

DISCUSSIÓ SOBRE LA DEPOSICIÓ DE DIFERENTS FASES LÍQUIDES EN SUPORTS DE POLÍMERS POROSOS

L'observació al microscopi ens ha permès d'explicar alguns dels comportaments cromatogràfics observats, com són l'aparició dels mínims en els gràfics de la figura 9 i l'adsorció observada a percentatges elevats de fase estacionària. Així, hem vist que fins a percentatges de fase corresponents als mínims hom observa una gran porositat relacionable amb la presència d'una proporció elevada de superfície del suport sense recobrir que pot donar lloc a fenòmens d'adsorció. Ara bé, per tal de completar l'estudi, cal explicar-nos les diferències que presenten els valors dels mínims dels $\log V_N$ versus la quantitat de fase W_L/W_S 10^2 en variar de fase estacionària i de suport, dades que hom indica en la Taula III i relacionar-les amb la naturalesa de la fase que condiona la mullabilitat del suport i les característiques d'aquest.

TAULA III. Mínims de les representacions gràfiques de $\log V_N$ versus W_L/W_S

Chromosorb 101	● Ethofat 60/25	10%
	● Esqualà	23%
	● Fractonitril VI	26%
Chromosorb 102	● Ethofat 60/25	23%
	● Esqualà	20%
	● Fractonitril VI	13%

Així, si comparem les dades obtingudes per al Chromosorb 101 podem deduir que l'Ethofat 60/25 és la fase líquida que sembla que recobreix millor ja que el mínim s'obté a un menor percentatge de fase (10%) i en canvi el Fractonitril VI és la que ho fa pitjor ja que en aquest darrer cas l'adsorció del suport es posa de manifest fins a percentatges superiors de fase líquida (26%), la qual cosa està d'acord amb les observacions fetes al microscopi (figs. 5a i 7). En canvi, en el cas d'utilitzar Chromosorb 102 com a suport, els valors s'inverteixen de manera que sembla com si el Fractonitril VI recobris millor. De fet, el grau de recobriment hauria d'ésser igual ja que les interaccions entre la fase i cada un dels suports seran pràcticament iguals, car ambdós suports tenen la mateixa naturalesa química, per tant, caldrà buscar una explicació que tingui en compte les característiques físiques de l'adsorbent, com per exemple l'àrea superficial.

Si comparem el comportament del Chromosorb 101 i el Chromosorb 102 amb cada una de les diferents fases veiem que en el cas de l'Ethofat els

valors mínims obtinguts en treballar amb Chromosorb 102 són aproximadament el doble dels obtinguts amb Chromosorb 101. Això sembla lògic i té relació amb les àrees superficials d'ambdós suports, car el Chromosorb 102 té una àrea superficial considerablement superior a la del Chromosorb 101 de fet molt superior al doble. En canvi, en el cas de l'Esqualà, els mínims, per als dos suports, són pràcticament coincidents i per al Fractonitril VI els valors dels mínims són menors en Chromosorb 102 que en Chromosorb 101. Aquest fet ja no es pot explicar en funció de les àrees superficials d'ambdós suports i cal buscar, doncs, una explicació que tingui en compte d'altres característiques de l'adsorbent i de la fase.

Per tal de donar una explicació a aquests fets s'ha de tenir en compte els diàmetres dels porus del Chromosorb 101 i Chromosorb 102, que són 3000 Å i 85 Å respectivament, així com la naturalesa química de les fases estacionàries que condiciona llur deposició sobre els suports.

Així, i en el cas de tractar-se de rebliments amb Ethofat 60/25, una fase que mulla bé el suport, aquesta es diposita bo i formant fines capes de manera que el percentatge fins al qual l'efecte del suport és predominant serà directament relacionat amb l'àrea superficial del suport de manera que la quantitat de fase estacionària necessària per a cobrir tots els porus en els quals pot penetrar és superior per al Chromosorb 102 que per al Chromosorb 101. Això explica, doncs, que els mínims obtinguts en aquest últim suport i per a aquesta fase siguin inferiors que en Chromosorb 102. En canvi, si la fase no mulla bé el suport, cas del Fractonitril VI, aquesta no es diposita de manera uniforme sinó bo i formant gotes més o menys aïllades que en el cas de col·locar-se sobre el Chromosorb 102, que té els porus d'una mida molt més petita, poden fer de tapadora del porus, de manera que l'efecte de l'àrea superficial del suport serà molt menor del que hauria de ser. Aquest efecte de tapadora pot relacionar-se amb l'observació feta al microscopi que la fase estacionària es diposita en part en la superfície externa del suport. Això explicaria que en el cas del Chromosorb 102, i per a aquesta fase, els mínims fossin menors que en Chromosorb 101, que té un diàmetre de porus molt més gran i on aquest efecte de tapadora és més difícil que tingui lloc.

L'Esqualà, que és un hidrocarbur saturat de 30 àtoms de carboni, en principi mullaria millor que el Fractonitril VI i ho faria pitjor que l'Ethofat 60/25, de manera que el seu comportament seria intermedi entre les dues fases, fet que explicaria que els valors dels seus mínims sigui quin sigui el suport, siguin pràcticament iguals.

En la figura 11 s'hi representa dibuixat a escala un esquema del tipus de recobriments que s'obtidria, a baixes proporcions de fase, inferiors als mínims de les representacions gràfiques de la taula III, en utilitzar les dues fases Ethofat i Fractonitril VI sobre Chromosorb 101 i 102. En general es pot observar l'efecte de tapadora que hem comentat prèviament.

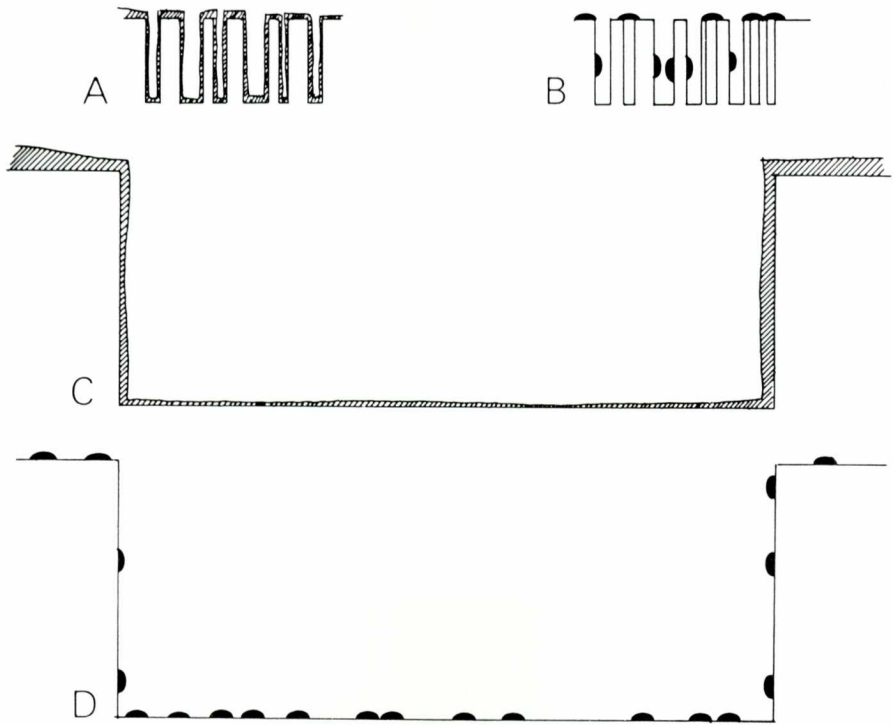


Fig. 11. Dibuix fet a escala on s'indica com es van dipositant les fases estacionàries Ethofat 60/25 i Fractonitril VI sobre Chromosorb 101 i 102 en la zona de molt baixa proporció de fase.

- A) Chromosorb 102 i Ethofat 60/25
- B) Chromosorb 102 i Fractonitril VI
- C) Chromosorb 101 i Ethofat 60/25
- D) Chromosorb 101 i Fractonitril VI

CONCLUSIONS

Si bé el microscopi electrònic de rastreig, pel que hem vist al llarg d'aquest treball, no ens permet donar una conclusió definitiva sobre la distribució de la fase líquida en suports sòlids de diferent naturalesa, si que ens permet, en el cas de treballar amb polímers porosos com a suports, distingir, d'una banda, els diferents tipus de suports ja que presenten aspectes diferents tant en la forma de les partícules com en llur porositat i d'altra banda

les diferències entre les fases estacionàries sobretot en estudiar rebliments amb quantitats relativament elevades de fase. També permet apreciar la distribució de la fase en la superfície tant interna com externa del suport que com hem vist en el cas de polímers porosos es diposita en una proporció relativament elevada en la superfície externa. Aquesta deposició és funció tant de la mida dels porus com de la naturalesa de la fase líquida que condiciona les interaccions existents i per tant el grau de recobriment i la capacitat d'omplir els porus.

En resum podem dir que l'estudi sistemàtic de la deposició de la fase líquida sobre un suport sòlid determinat pot ajudar a deduir quins són els processos d'interacció que poden tenir lloc en el procés cromatogràfic, sobretot pel que fa referència a l'adsorció del suport. La coneixença a fons d'aquests processos d'interacció entre el solut, suport sòlid i fase líquida pot permetre donar una interpretació coherent a una determinada separació per cromatografia de gasos.

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen al Servei de Microscòpia Electrònica de la Universitat de Barcelona, i especialment al Sr. Ramon Fontarnau, l'ajut en l'observació de les mostres per microscòpia electrònica de rastreig. També fem extensiu el nostre agraïment als Departaments de Metal·lúrgia de la Universitat Politècnica de Catalunya i Complutense de Madrid per l'ajut en l'observació d'alguns dels rebliments estudiats.

BIBLIOGRAFIA

1. VAN DEEMTER, J. J., F. J. ZUIDERWEG i KLINKENBERG, K., *Chem. Eng. Sci.*, 5, (1956) 271.
2. KEULEMANS, A. I. M., "Gas chromatography", Ed. Reinhold Publishing Corporation, Nova York (1956).
3. BAKER, W. J., LEE, E. N. i WALL, R. F. "Gas chromatography" Ed. per H. J. Noebels et al. Nova York. Acad. Press., 21 (1961).
4. GIDDINGS, J. C., *Anal. Chem.*, 34 (1962) 458.
5. SERPINET, J., *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 9.
6. BEREZKIN, V. G., PAKHOMOV, i SAKODINSKY, K. I., "Solid supports in gas chromatography". Ed. Supelco Inc, Belfonte, Pensylvania, 1980.
7. ZHUKHOVITSKII, A. A. i N. N. TURKERL'TAUB, "Gostoptekhizdat", Publishers Moscú, 441 (1962).
8. OTTENSTEIN, O. M., *J. Gas Chromatogr.*, 1 (1963) 11.
9. BENS, E. M. i DREW, C. M., *Nature (London)*, 216 (1967) 1046.
10. DE METS, M i LAGASSE, A., *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 272.
11. SUPRYNOWICZ, Z i TRACZ, E., *J. Chromatogr.*, 237 (1982) 49.
12. BETTI, A., DONDI, F., BLO, G., COPPI, S. i COCCO, G., *J. Chromatogr.*, 259 (1983) 94.
13. JANAK, J. i STASZEWSKII, R., *J. Gas Chromatogr.*, 2 (1964) 47.
14. DREW, C. M. i BENS, E. M., "Gas chromatography 1968". Editat per C. L. a. Harbourn., Institute of Petroleum, London, 1969, p 3.
15. DE METS, M i LAGASSE, A., *Chromatographia*, 2 (1969) 401.
16. DE METS, M i VERPLANKEN, M., *J. Chromatogr.*, 92 (1974) 267.
17. BEREZKIN, V. G., SOSOKINA, E. Ju., SHALIGIN, G. F., LITVINOV, I. A. i BUDANTSEVA, M. N., *J. Chromatogr.*, 193 (1980) 132.
18. AUE, W. A., HASTINGS, C.R., AUGL, J.M., NORR, M. K., I LARSEN, J. V., *J. Chromatogr.*, 56 (1971) 295.
19. GEARHART, H. L. i BURKE, M. F., *J. Chromatogr. Sci.*, 15 (1977) 1.
20. D. BARCELÓ, M. T. GALCERÁN i L. EEK, *J. Chromatogr.* 217 (1981) 109.
21. D. BARCELÓ, M. T. GALCERÁN i L. EEK, *J. Chromatography the State of Art* Ed. Elsevier, Amsterdam, (1985) 697-715.
22. D. BARCELÓ, M. T. GALCERÁN i L. EEK, *Chromatographia* (1985), pendent de publicació.