



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 581

(21) PV 424-87 N  
(22) Přihlášeno 20 01 87

(40) Zveřejněno 13 06 89  
(45) Vydáno 02 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 01 N 30/60

(75)

Autor vynálezu

ROZPRÁVKA JAROSLAV ing. CSc., PRAHA /CS/  
MISTRJUKOV ELEKTRON ALEXANDROVIČ RNDr. DrSc.,  
MOSKVA /SU/  
ANDREJEV SERGEJ PETROVIČ RNDr., AŠCHABAD /SU/

(54)

Způsob vytváření vnitřního povrchu  
skleněných kapilár chromatografických  
kolon

(57) Řešení se týká vytváření vnitřního povrchu kapilár u skleněných kapilárních chromatografických kolon. Cílem je vytvořit univerzální způsob modifikace vnitřního povrchu kapilár skleněných chromatografických kolon, jak pro nanesení nepolárních a nízko polárních stacionárních kapalných fází, tak i pro nanesení vysokopolárních kyanosilikonových stacionárních fází. Po promytí kapiláry roztokem kyseliny fluorovodíkové a za předchozího působení fluoridem boru při vysoké teplotě se kapilára promývá roztokem chloridu cezia ve vodném roztoku metanolu. Po promytí vnitřního povrchu inertním plynem se kapilára naplní halogenem v kyslíku, její konce se zataví a poté je termostována při teplotě 480 až 550 °C po dobu 0,5 až 1,5 hodiny a nakonec otevřena a ochlazená suchým vodíkem.

Vynález se týká způsobu vytváření vnitřního povrchu skleněných kapilár chromatografických kolon.

Vynález patří do oboru chromatografie, především plynové.

Efektivnost separace skleněné kapilární chromatografické kolony je závislá na kvalitě vrstvy stacionární kapalinové fáze, která se zvyšuje při zvětšení vnitřní plochy kolony a zachování jejího průměru a zároveň uzavření aktivních center, která jsou vytvářena nadbytečnými ionty kovu. Jsou známy různé způsoby modifikace vnitřního povrchu kapilár silanisací nebo pomocí sloučenin obsahující chlor nebo fluor.

Například vnitřní povrch skleněné kapiláry kolony vystaví se působení plynného chlorovodíku /Parker D. A., Marshall I. L., J. Chromatogr. 1967, vol. 122, p. 425/, dále působení zředěné kyseliny chlorovodíkové /Ilkova E. L., Mistrjukov E. A., Chromatografia 1971, vol. 4, p. 77/, silanizací halogenidem silanu, působení siloxany, opakované silanizací, která je kombinována s hydrolýzou /Nestrick J. T. a kol., Patent USA 4, 376, 641/ a pod. Výsledkem působení uvedenými způsoby je dosaženo zvětšení vnitřní plochy kapiláry a rovněž v dostatečné míře jsou pokryty aktivní centra, což zvyšuje efektivnost.

Nedostatkem uvedených prvních způsobů je, že kolony mají při separaci zvýšenou adsorpční schopnost a vnitřní povrch má nehomogenní strukturu a členitost po délce kolony a členitost je značně rozdílná, což znemožňuje standartizaci výroby. Modifikace povrchu způsobem opakované silanizace kombinované s hydrolýzou při vysoké teplotě je časově náročná a pozůstává ze čtyřiceti kroků v celkové době trvání 44 hodin. Uvedené způsoby vyhovují pouze při nanášení nepolárních, nebo nízkopolárních stacionárních kapalinových fází na vnitřní proud kapiláry.

Jiný způsob opracování vnitřního povrchu kapiláry je pomocí zředěné kyseliny fluorovodíkové, promytím vodou a metanolem a následným působením fluoridem boru při teplotě 450 až 550 °C /Georgiev C. S., Beriozkin V. G., Mistrjukov E. A., Avt. svid. SSSR, 817 582 /1980/, Bjul. izobr., 1981, N 12, s. 179/. Poté se vzniklý komplex rozpustných solí boru odstraní vodou a metanolem a plně se dehydratuje v pomalém proudu inertního plynu při vysoké teplotě, načež se na vnitřní povrch nanese tlaková vrstva stacionární kapalinové fáze. Skleněné kapilární kolony, vyrobené touto formou uvedeným způsobem mají efektivnost do 6500 ekvivalentních teoretických pater na metr /dále jen e. t. p. m<sup>-1</sup>/ pomocí dekanu/. Kolísání efektivnosti těchto vyrobených kapilárních kolon nepřesahuje ± 10 %. Hlavním nedostatkem je, že na takto modifikovaný vnitřní povrch je možné nanést jenom nepolární nebo nízkopolární stacionární kapalinové fáze. Při nanesení vysokopolárních kyanosilikovaných stacionárních kapalných fází, které mají řadu výhod je srovnání s nepolárními fázemi /například vyšší separační charakteristiky pro polární látky, vyšší stabilita chemické struktury/, vnitřní povrch kapiláry se nesmáčí, což omezuje separační účinek.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob vytváření vnitřního povrchu skleněných kapilár chromatografických kolon podle vynálezu, jehož podstatou je, že na vnitřní stěnu kapiláry se působí roztokem chloridu cesia ve vodném metanolu a po odstranění rozpouštědla se kapilára naplní směsí halogensilanu a kyslíku, poté se oba konce kapiláry zataví a teplota se postupně zvyšuje až na teplotu 480 °C, přičemž teplota 480 °C až 550 °C se nechá působit po dobu 30 minut až 2 hod., načež je kapilára otevřena a je ochlazená proudem vodíku.

Ještě před působením roztokem chloridu cesia se na vnitřní povrch kapiláry působí fluoridem boru při teplotě 480 až 550 °C a poté zředěnou kyselinou fluorovodíkovou.

Cílem předloženého vynálezu je vytvoření univerzálního vnitřního povrchu s nižší kolísavostí pracovních parametrů a vyšší efektivností vyráběných kapilárních kolon.

Univerzálnost předloženého způsobu je v tom, že po provedení modifikace je po malé úpravě možné nanést jak nepolárních a nízkopolárních stacionárních kapalinových fází, tak i vysokopolárních kyanosilikonových stacionárních kapalinových fází.

Následující příklady ilustrují předmět vynálezu:

#### Příklad 1

Skleněná kapilární trubka o vnitřním průměru 250  $\mu\text{m}$  a délce 50 m vyrobená z boritého skla /značky "Pyrex"/ se naplní parami fluoridu boru, zataví, nahřívá a termostatuje při teplotě 500  $^{\circ}\text{C}$  v průběhu jedné hodiny a poté se ochlazuje v proudu argonu. Po ochlazení se promyje deionizovanou destilovanou vodou /5 ml/, kyselinou fluorovodíkovou s gradientem koncentrace do 5 % obj. /0,1 ml/ a 0,05 % obj. roztokem chloridu cesia ve směsi vody a metanolu /1:100/ /5 ml/. Po úplném odstranění rozpouštědla kapilára se spojí s generátorem nasycené páry trimethylchlorsilánu v kyslíku. Objemová rychlost kyslíku je 10 ml  $\text{min}^{-1}$ . Po naplnění kapilára se na obou koncích zataví, nahřívá a temperuje při teplotě 500  $^{\circ}\text{C}$  po dobu jedné hodiny. Poté kolona se otevře a ochladí v pomalém proudu vodíku do pokojové teploty. Poté se na takto vytvořenou vrstvu nanáší tlakově vrstva vysokopolární kyanopropylsilikonové stacionární kapalinové fáze. Efektivnost kolony cca 6100 e. t. p.  $\text{m}^{-1}$  /pomocí naftalénu/ a kolísání v efektivnosti nepřevyšovalo  $\pm 9\%$ .

#### Příklad 2

Skleněná kapilární trubka o vnitřním průměru 250  $\mu\text{m}$  a délce 50 m vyrobená z boritého skla /značky "Pyrex"/ se naplní parami fluoridu boru, zataví, nahřívá a temperuje při teplotě 550  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 20 minut a poté se trubka otevře a ochlazuje v proudu argonu. Po ochlazení se kapilára promyje destilovanou deionizovanou vodou /5 ml/, 5 % kyselinou fluorovodíkovou /0,1 ml/ a 0,05 % roztokem chloridu cesia ve směsi voda - metanol /1:100/ /5 ml/. Po úplném odstranění rozpouštědla kapilára se spojí s generátorem nasycené páry trimethylchlorsilánu v kyslíku, přičemž pára má objemovou rychlost 10 ml  $\text{min}^{-1}$ . Po naplnění kolona se zataví a nahřívá, temperuje při teplotě 550  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 1 hodiny a poté kolona se ochlazuje v pomalém proudu vodíku s objemovou rychlostí 0,5 ml  $\text{min}^{-1}$ . Poté se na takto vytvořenou vrstvu nanáší tlaková metylsilikovaná stacionární kapalinová fáze. Efektivnost kolon cca 7200 e. t. p.  $\text{m}^{-1}$  /pomocí dekanu/, při kolísání nepřevyšujícím  $\pm 9\%$ .

Způsob dle vynálezu dává ve srovnání se známým způsobem následující výhody:

1. Nízké kolísání pracovních parametrů kapilárních kolon /všechny kapilární kolony mají vysokou efektivnost/ při kolísání nepřevyšujícím  $\pm 9\%$ .
2. Možnost nanesení vysocepolárních kyanosilikonových stacionárních kapalinových fází.
3. Vyšší efektivnost /7200 e. t. p.  $\text{m}^{-1}$ / ve srovnání s jeblížším známým způsobem /6500 e. t. p.  $\text{m}^{-1}$ / pomocí dekanu /4/.
4. Proces výroby kolony se časově neliší a je zhruba stejný /5 hodin/ ve srovnání se známým způsobem v důsledku zkrácení ze dvou hodin na půl hodiny leptání kyselinou fluorovodíkovou.
5. Způsob je univerzální tím, že po uvedené modifikaci, na rozdíl od nejbližšího způsobu, je možné nanesení jak nepolárních a slabě polárních stacionárních kapalinových fází, tak i vysoce polárních kyanosilikonových stacionárních kapalinových fází.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vytváření vnitřního povrchu skleněných kapilár chromatografických kolon na bázi působení fluoridu bóru a zředěné kyseliny fluorovodíkové, vyznačený tím, že na vnitřní stěnu kapiláry se působí roztokem chloridu cesia ve vodném metanolu a po odstranění rozpouštědla se kapilára naplní směsí halogensilanu a kyslíku, poté se oba konce kapiláry zavírají a teplota se postupně zvyšuje až na teplotu 480 °C, přičemž teplota 480 °C až 550 °C se nechá působit po dobu 30 minut až 2 hod., načež je kapilára otevřena a ochlazena proudem vodíku.