

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208900

(11)

B1

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 12 79
(21) PV 8568-79

(51) Int. Cl.³ C 01 B 33/16

(40) Zveřejněno 30 01 81
(45) Vydáno 16 11 83

(75)

Autor vynálezu VIŠKA JARMIL RNDr. CSc., HOSTĚŘÁDKY-REŠOV, ČÍŽKOVÁ JANA a
DANĚK JOSEF, BRNO

(54) Způsob úpravy sorpčních vlastností silikagelu

Způsob úpravy sorpčních vlastností silikagelu. Jedná se o zmenšování sorpční kapacity a měnění sorpční selektivity silikagelu používaného v chromatografii. Způsob se vyznačuje tím, že se na silikagel působí vodnými roztoky sodných, draselných nebo amonných solí kyseliny borité, fluorovodíkové, uhličitě nebo fosforečné za určité teploty a po určitou dobu. Solný roztok se ze silikagelu vymyje vodou, sorbované soli se uvolní loužením a silikagel se po vymytí kyseliny vodou vysuší.

Vynález se týká zmenšování sorpční kapacity a měnění sorpční selektivity silikagelu používaného v chromatografii.

Sorpční kapacita silikagelu se projevuje v retenčních vlastnostech silikagelu, to jest v retenčním čase nebo v elučním objemu, které jsou potřebné k vymytí látky (sorbátu) vnese-
né na počátek kolony a vymývané rozpouštědlem, či směsí rozpouštědel (eluentem, mobilní fá-
zí). Sorpční kapacita se vyjadřuje tzv. kapacitním faktorem (k'), která je definován jako
poměr čistého retenčního času dané testovací látky ($t_R' = t_R - t_0$) a retenčního času látky,
která se za podmínek testu na silikagel nesorbuje (t_0).

$$k' = \frac{t_R'}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad , \text{ kde } t_R \text{ je}$$

retenční čas testovací látky.

Čím větší jsou kapacitní faktory látek, tím vyšší je sorpční kapacita silikagelu a tím
déle se v chromatografické koloně látky zdržují.

Selektivitou se rozumí vzájemný poměr kapacitních faktorů $\alpha = k_2' / k_1'$, která udá-
vá, jak dlouho po sobě vycházejí dělené látky z kolony a tedy, jsou-li lépe či hůře od sebe
odděleny. Podle složení dělené směsi se pro každou směs jeví jako optimální jiná selektivi-
ta. Je proto výhodné mít sorbenty s různou selektivitou.

Výhodou silikagelu s vyšší sorpční kapacitou je možnost dosáhnout rozdělení sorpčně
a chemicky velmi podobných látek, ovšem za cenu delší doby trvání chromatografické analýzy.

Často však přichází úkoly dělení látek dostatečně sorpčně odlišných nebo skupin látek
s velmi odlišnými vlastnostmi. Pro řešení těchto úloh není silikagel s větší sorpční kapa-
citou vhodný, protože sorpčně aktivní látky příliš dlouho v koloně zadržuje, čímž dochází
k rozmytí píků a k neúnosnému prodloužení doby analýzy. Na takovém silikagelu nelze také
optimalizovat podmínky dělení pro směs skládající se ze dvou či více skupin látek značně
se lišících v sorpčních vlastnostech, protože změnou složení eluční soustavy je možno do-
sáhnout zlepšení pouze u látek dříve nebo později opožděných kolonu, nikdy však současně
u všech složek dělené směsi.

Pro tyto účely se osvědčuje silikagel s menší sorpční kapacitou, na němž se ve srovná-
ní s výše zmíněným silikagelem, při stejném složení eluční soustavy (eluentu), látky zadr-
žují po kratší dobu. Sorpční kapacita a selektivita silikagelu je výsledkem působení mnoha
faktorů při přípravě silikagelu, zejména koncentrace reakčních komponent, koncentrace solí,
pH, způsob želatinace solu, stárnutí a sušení hydrogelu na xerogel. Příprava silikagelu
o nižší sorpční kapacitě tedy vyžaduje velké změny prakticky v celém procesu jeho výroby.
To může být ekonomicky přijatelné, jestliže se vyrábí srovnatelně velké množství obou dru-
hů silikalů. Jestliže se však má vyrábět podstatně menší množství silikagelu o nižší sor-
pční kapacitě nebo o jiné selektivitě, pak není výhodné budovat novou výrobní jednotku, ale
je výhodnější přepracovat hotový silikagel s nižší sorpční kapacitou, nebo s jinou selekti-
vitou.

Tento problém řeší způsob úpravy sorpčních vlastností silikagelu, který se podle vyná-

lezu vyznačuje tím, že se na silikagel působí 0,01 až 20%ními vodnými roztoky sodných a/nebo draselných a/nebo amonných solí kyseliny borité a/nebo kyseliny fluorovodíkové a/nebo kyseliny uhličitě a/nebo kyseliny fosforečné, za teploty vyšší než 50 °C a nižší než 110 °C, po dobu 1 minuty až 50-ti hodin, solný roztok se ze silikagelu vymyje vodou, sorbované soli se ze silikagelu uvolní loužením silikagelu vodným roztokem minerální kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, kyseliny sírové, nebo kyseliny dusičné a silikagel se po vymytí kyseliny vodou vysuší.

Výhodou způsobu úpravy sorpčních vlastností silikagelu podle vynálezu je získání silikagelu s nižší a říditelně odstupňovanou sorpční kapacitou a se změněnou selektivitou ze silikagelu s vyšší sorpční kapacitou, při jednoduchém a nenákladném provedení úpravy sorpčních vlastností a bez nutnosti zasahování do technologického procesu výroby silikagelu.

Úpravy sorpční kapacity a selektivity silikagelu a dosažené výsledky ve snižování a odstupňovaném řízení a měnění kapacitních faktorů ukazují příklady.

P ř í k l a d 1

Výchozí silikagel o zrnění 15 μm byl v 30 g dávkách suspendován v 150 ml různých roztoků solí, suspenze byly evakuací odplyněny, během 15 až 18 minut byly vyhřátý do varu a po různé dlouhou dobu byly vařeny pod zpětným chladičem.

Způsob úpravy	použitý roztok soli	doba vaření
a)	vodný roztok, obsahující 5 % hmotnostních $(\text{NH}_4)_2\text{KBO}_3$	25 minut
b)	vodný roztok, obsahující 3,5 % hmotnostních KF	23 minut
c)	vodný roztok, obsahující 5 % hmotnostních $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	75 minut
d)	vodný roztok, obsahující 3,5 % hmotnostních K_2HPO_4	75 minut

Potom byly suspenze ochlazeny na laboratorní teplotu, solné roztoky byly ofiltrovány, silikagely byly promyty horkou vodou, filtrační koláče byly suspendovány v 150 ml dávkách 5 % vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové a v něm po dobu 1 hodiny vařeny. Po ochlazení suspenzí a ofiltrování roztoku kyseliny byly produkty promyty vodou do negativní reakce na Cl^- ionty ve filtrátu a usušeny při teplotě 110 až 120 °C. Všemi čtyřmi postupy bylo dosaženo přibližně stejného snížení sorpční kapacity vůči různým testovacím látkám při použití mobilní fáze heptan s 0,5% methanolu.

Způsob úpravy	Kapacitní faktory látek			
	benzen	difenylamin	2-brompyridin	carbazol
neupravený silikagel	~0	0,61	1,85	3,84
a	~0	0,42	1,35	2,51
b	~0	0,40	1,10	1,40
c	~0	0,42	1,12	2,50
d	~0	0,45	1,27	2,80

Kapacitní faktory testačních látek na upravených silikagelech se snížily asi na 2/3 své původní hodnoty, přičemž jejich vzájemné poměry zůstaly zachovány a změna selektivity se nijak neprojevila.

Příklad 2

Stejný výchozí silikagel o zrnění 15 μ m byl v 30 g množstvích suspendován ve třech 150 ml dávkách vodného roztoku, obsahujícího 5 % hmotnostních fluoridu draselného. Suspenze byly evakuací odplyněny, během 16 až 17 minut byly vyhřátý do varu a ve varu udržovány pod zpětným chladičem 120 minut, 35 minut a 5 minut. Dále byly zpracovány stejně jak je uvedeno v příkladu 1. Podle doby působení solného roztoku došlo k odstupňování snížení sorpční kapacity, tj. kapacitních faktorů látek při použití eluentu heptanu s 0,5% methanolu.

Doba působení solného roztoku	kapacitní faktory látek				
	anisol	o-hydroxy- acetofenon	acetofenon	dimetyl- ftalát	3-nitro- acetofenon
výchozí silikagel	0,12	0,44	0,82	2,16	2,45
120 minut	0,05	0,24	0,40	1,00	1,33
35 minut	0,06	0,28	0,50	1,30	1,50
5 minut	0,10	0,40	0,70	1,85	2,15

Sorpční kapacita se odstupňovaně snížila, ale selektivita zůstala stejná.

Příklad 3

Strukturně stejný výchozí silikagel o zrnění 0,16 až 0,20 mm byl v 30 g množstvích suspendován ve 150 ml dávkách vodného roztoku, obsahujícího 5 % hmotnostních boritanu draselného dvojamonného. Suspenze byly evakuací odplyněny a během 11 až 14 minut byly vyhřátý do varu a vařeny pod zpětným chladičem po různě dlouhou dobu 0,5 až 8 hodin. Dále byly zpracovány stejně jako je uvedeno v příkladu 1. Podle doby působení solného roztoku došlo k odstupňovanému snížení kapacity, tj. kapacitních faktorů látek při použití mobilní fáze heptanu s 0,5% ethanolu.

Doba působení solného roztoku	kapacitní faktory látek			
	benzen	nitrobenzen	trinitrotoluen	m-dinitrobenzen
výchozí silikagel	0	0,54	1,25	2,40
0,5 hod.	0	0,38	0,88	1,85
1,0 hod.	0	0,29	0,74	1,47
2,0 hod.	0	0,24	0,65	1,19
4,0 hod.	0	0,21	0,59	1,05
8,0 hod.	0	0,19	0,55	0,99

Sorpční kapacita odstupňovaně poklesla až na asi 40 % původní hodnoty a selektivita zůstala nezměněna.

P ř í k l a d 4

Třicetigramová množství strukturně stejného silikagelu jako v příkladu 1, ale o zrně-
ní 10 μ m, byla suspendována ve 150 ml vodného roztoku hydrogen fosforečnanu dvojdraselného
o koncentraci 15,5 % hmotnostních a ve 150 ml vodného roztoku uhličitanu amonného o koncen-
traci 12 % hmotnostních. Po odplynění evakuací byly suspenze vytemperovány na teplotu 60 °C
a při této teplotě udržovány 42 hodin. Dále byly zpracovány loužením v kyselině chlorovodi-
kové a promýváním vodou stejně, jak je uvedeno v příkladu 1.

Kapacitní faktory látek za použití mobilní fáze isooktanu s 0,5% isopropanolu se zmen-
šily takto:

Použitá sůl	kapacitní faktory látek			selektivita
	benzen	nitrobenzen	m-dinitrobenzen	alfa
výchozí silikagel	0	0,61	3,22	5,3
K ₂ HPO ₄	0	0,25	2,19	8,8
(NH ₄) ₂ CO ₃	0	0,29	1,16	4,0

Podle způsobu úpravy sorpčních vlastností poklesla kapacita o jednu polovinu až o dvě
třetiny, ale za použití této mobilní fáze se projevila změna selektivity dělení nitrobenze-
nu a m-dinitrobenzenu v rozmezí alfa = 4 až 8,8.

P ř í k l a d 5

Na vzorku silikagelu upraveného uhličitanem amonným podle příkladu 1 (vzorek c) byly
chromatogramovány dimethylftalát a 3-nitroacetofenon a to za použití mobilní fáze 0,5% etha-
nolu v hexanu a mobilní fáze 0,05% ethanolu v heptanu. Byly vyčísleny kapacitní faktory
a selektivity pro tuto dvojici látek.

Mobilní fáze	testovací látka	kapacitní faktor k	selektivita alfa
0,5% ethanolu v hexanu	dimethylftalát	1,29	1,64
	3-nitroacetofenon	2,11	
0,05 ethanolu v heptanu	dimethylftalát	18,0	1,16
	3-nitroacetofenon	20,9	

Při změně složení eluční soustavy se projevila změna v selektivitě upraveného silika-
gelu.

P ř í k l a d 6

Na silikagelu upraveném působením roztoku hydrogenfosforečnanu dvojdraselného podle

příkladu 1 (vzorek d) byla chromatografována dvojice látek m-dinitrobenzen a trinitrobenzen za použití dvou elučních soustav. Byly změřeny kapacitní faktory a selektivity.

Mobilní fáze	testovací látka	kapacitní faktor k'	selektivita alfa
0,5 % methanolu v heptanu	trinitrobenzen	0,65	1,85
	m-dinitrobenzen	1,20	
0,05 % methanolu v heptanu	trinitrobenzen	6,45	1,0
	m-dinitrobenzen	6,44	

Při použití jiného složení eluční soustavy se projevila změna v selektivitě upraveného silikagelu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob úpravy sorpčních vlastností silikagelu, vyznačený tím, že se na silikagel působí 0,01 až 20%ními vodnými roztoky sodných a/nebo draselných a/nebo amonných solí kyseliny borité a/nebo kyseliny fluorovodíkové a/nebo kyseliny uhličitě a/nebo kyseliny fosforečné, za teploty vyšší než 50 °C a nižší než 110 °C, po dobu 1 minuty až 50-ti hodin, solný roztok se ze silikagelu vymyje vodou, sorbované soli se ze silikagelu uvolní loužením silikagelu vodným roztokem minerální kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, kyseliny sírové nebo kyseliny dusičné, a silikagel se po vymytí kyseliny vodou vysuší.