



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 610

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 11 78
(21) PV 7152-78

(51) Int. Cl. B 01 D 15/08

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 15 05 1984

(75)
Autor vynálezu

BARTUŠKA MILOŠ, ČESKÉ BUDĚJOVICE
VÍŠKA JARMIL RNDr. CSc., HOSTĚŘÁDKY - REŠOV

(54) Způsob výroby nosiče pro plynovou chromatografii

1

Vynález se týká přípravy porézního křemičitého materiálu, vhodného jako nosič stacionárních fází v plynové chromatografii.

Dobrý nosič pro plynovou chromatografii má umožňovat vytvoření tenkého a rovnoměrného filmu stacionární fáze a co nejméně ovlivňovat rozdělovací proces kapalin-pára vlastními sorpčními účinky. Má být mechanicky pevný, dobře sypký a má mít dostatečnou únosnost pro stacionární fáze.

Pro vytvoření tenké a rovnoměrné vrstvy stacionární fáze je příznivý relativně vyšší, sorpčně rovnoměrný vnitřní povrch a porézní struktura, charakterizovaná počtem a velikostí pórů. Póry by neměly být menší než asi $0,1 \mu\text{m}$ a jejich celkový objem by měl být větší než $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. Z hlediska nežádoucích sorpčních účinků nosice by měla být velikost i měrná sorpční aktivita

vnitřního povrchu nosiče co nejmenší. Požadevek na mechanickou pevnost nosiče je zřejmý, protože nepevné nosiče se drolí, tím zhoršují tlakový spád na chromatografické koloně, ruší pravidelný tok nosného plynu kolonou a důsledkem těchto jevů je pokles účinnosti kolony. Podobně je tomu i se sypkostí nosiče, protože špatně sypkými nosiči nelze rovnoměrně zaplnit dlouhé, úzké a spirálovitě stočené kolony. V krajním případě v koloně vznikají prázdné prostory, to vše vede k rozmytí vln dělených látek a k horší dělicí účinnosti kolony. Únosností pro stacionární fázi se rozumí to, že je možno na nosič zakotvit dostatečné množství stacionární fáze, aniž dojde k podstatnému zhoršení dělicí účinnosti náplně.

V chromatografické praxi převládají anorganické nosiče a to, až na malé výjimky, nosiče vyrobené z křemeliny. Křemelina je přírodní surovina, která vznikla sedimentací křemičitých schránek pravěkých rozsivek. Velikost těchto schránek, tvořících podstatnou část křemeliny činí asi 5 až 100 μm . Při usazování odumřelých rozsivek došlo ke znečištění sedimentu, takže v přírodní křemelíně jsou schránky prostoupeny znečištěninami zemité povahy, jíly, organickými látkami a neporézním křemenem. Většina postupů přípravy křemelinového chromatografického nosiče je založena na fyzikálním a chemickém čištění surové křemeliny a jejím žíhání. Fyzikální čištění zahrnuje odtržení příliš jemných a příliš hrubých a těžkých podílů. Žíhání, při němž se spalují organické látky, zpravidla předchází chemické čištění kyselinami a zásadami, protože při něm přecházejí železitě a hlinitě příměsi do formy dobře rozpustné v kyselinách. Dále se vyčištěná křemelina žíhá s tavidly, nejčastěji s uhličitěm sodným, hydroxidem nebo křemičitanem sodným upravuje se na vhodnou velikost zrna mletím a třídí se na sítěch na požadovaná zrnění. Tento postup vede k bílým, sorpčně málo aktivním, ale mechanicky nepevným nosičům o sypné hmotnosti kolem $0,25 \text{ g/cm}^3$.

Další skupiny postupů vychází ze stejné vyčištěné křemeliny a žíháním při relativně vyšších teplotách bez tavidel nebo za přítomnosti méně účinných tavidel, na příklad uhličitěm vápenatého, se připravují růžové, mechanicky pevné, dobře sypké, ale sorpčně značně aktivní nosiče o sypné hmotnosti kolem $0,5 \text{ g/cm}^3$. Aby i u těchto nosičů bylo dosaženo přijatelně nízké sorpční aktivity, je nutno na jejich povrch zakotvit tavidla a znovu je žíhat.

Protože při výrobě nosičů jde vesměs o nákladné výrobní operace jako jsou mechanické a chemické čištění křemeliny, energeticky náročné sušení a žíhání při vysokých teplotách kolem 1000°C , je snahou výrobců omezit tyto operace redukcí jejich počtu, nebo náhradou křemeliny levnými odpadními materiály.

Tuto tendenci sleduje i způsob výroby nosiče pro plynovou chromatografii podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se surová křemelina zbavená částic menších než $5 \mu\text{m}$ a větších než $100 \mu\text{m}$ chemicky čistí extrakcí minerálními kyselinami, např. kyselinou chlorovodíkovou, kyselinou sírovou nebo kyselinou fosforečnou, promývá se vodou, případně zředěným vodným roztokem amoniaku a suší se, a takto upravená křemelina se mísí s odpadním úletem kysličníku křemičitého, s mletou skleněnou glazurovou fritou o bodu měknutí od 800°C do 1100°C , s fluoridy a hydroxidy sodnými nebo draselnými a vodou na plastické těsto, které se suší, polosuchá hmota se drtí, prosívá přes síta a za pohybu dosouší, načež se vyžíhá při teplotě 800°C až 1200°C a třídí na sítěch na frakce zrnění. Upravené křemeliny se použije 50 až 80 hmotnostních dílů, odpadního úletu kysličníku křemičitého se použije 15

až 40 hmotnostních dílů, mleté skleněné glazurové frity se použije 5 až 15 hmotnostních dílů a fluoridů a hydroxidů sodných anebo draselných se použije 1,5 až 8 hmotnostních dílů.

Výhodou nosiče vyrobeného používáním rozpustných alkalických tavidel, nerospustných skel a koloidního úletu kysličníku křemičitého je to, že spojuje kladné vlastnosti výrobků obou uvedených skupin postupů. Postupem podle vynálezu se získá bílý, křemičitý, porézni zrnitý materiál vhodný jako nosič stacionárních fází v plynové chromatografii. Předností tohoto nosiče je jeho malá sorpční aktivita, velmi dobrá dělicí účinnost, výborná mechanická pevnost a sypkost a přijatelná únosnost pro stacionární fáze. Předností postupu výroby tohoto nosiče podle vynálezu jsou nižší výrobní náklady plynoucí z toho, že asi jedna třetina čištěné křemeliny je nahrazena bezcenným odpadním kysličníkem křemičitým a že obou zatím protichůdných vlastností, pevnosti a sorpční inertnosti je dosahováno jediným žháním.

K chemickému čištění křemeliny se používá vodných roztoků minerálních kyselin o koncentraci 10 až 30 hmotnostních procent a extrakce nečistot se provádí při zvýšené teplotě, zpravidle při 140 °C až 200 °C. Za těchto teplot dochází k extrakci znečištěnin, aniž by bylo nutno převádět železitě a hlinitě příměsí žháním na formy rozpustné v kyselinách. Typická analýza takto vyčištěné křemeliny ukazuje 95,3 % SiO_2 , 2,37 % Al_2O_3 , 0,19 % Fe_2O_3 , 0,81 % TiO_2 , 0,45 % CaO a 0,46 % MgO . Ztráta hmotnosti žháním při 1000 °C činí cca 4 %.

Odpadní úlet kysličníku křemičitého /odpad při výrobě slitin křemíku/ má ve hmotě několik funkcí. Fyzikálně a chemicky vyčištěná křemelina je tak rozpadavá, že samotnou ji vůbec není možno granulovat. Přídavek křemičitého úletu plastifikuje výrobní hmotu a elepováním udržuje její mechanickou pevnost při mletí v únosných mezích. Spolu s alkáliemi při kalcinaci dále zpevňuje finální nosič, při čemž pro svůj vysoký obsah SiO_2 nevznáší do hmoty nečistoty a výhodně nahrazuje část extrahované křemeliny. Byl používán koloidní úlet s mimořádnou jemností o tomto chemickém složení: SiO_2 95 až 97 %, Al_2O_3 0,15 až 0,4 %, Fe_2O_3 0,1 až 0,4 %, TiO_2 méně než 0,1 %, CaO a MgO 0,3 až 0,5 %, Na 0,2 až 0,4 %, K 0,5 až 0,8 %, C 0,2 až 0,8 %, ztráta žháním při 1000 °C 1,2 až 2 %, sypná hmotnost 160 až 170 g/l.

Glazurová frit a fluoridy a hydroxidy sodné a draselné jsou pojídly křemeliny ve žháněném stavu. Částice mleté frity k sobě přitaví jednotlivé rozsivky, takže vznikne skelet mechanicky pevný a odolný proti otěru. Naproti tomu tavidla rozpustná - alkalické fluoridy, chloridy, hydroxidy - difundují hmotou a vytvoří na celém vnitřním i vnějším povrchu rozšívku vrstvu, která při kalcinaci sesíntruje a tím deaktivuje póry menší než 0,1 μm . Pozoruhodná je značná pevnost nosiče, již se dosahuje relativně malými přídávky pojidel. Rovněž zde je pro správnou funkci pojidla nutné, aby alkalické fluoridy, chloridy a hydroxidy byly v záměsové vodě řádně rozpuštěny a aby použitá frit byla jemně mletá. Použité frity jsou komerční výrobky přičemž jednotlivá čísla označují určitý výrobek. Bylo používáno glazurové frity G 50, která má bod měknutí pod 900 °C, je transparentní a neobsahuje zákalové a barvicí přísady. Podle údaje výrobce obsahuje 38,5 % SiO_2 , 35,5 % Al_2O_3 a 0,5 % Fe_2O_3 .

V typickém případě se při přípravě nosičů podle vynálezu používá 50 až 60 hmotnostních dílů vyčištěné křemeliny, 25 až 30 hmotnostních dílů odpadního úletu kysličníku křemičitého, 10 až 15 hmotnostních dílů mleté skleněné frity a 5 až 6 hmotnostních dílů alkalických tavidel.

Příklad 1

Surová borovenská křemelina, z níž byly sedimentací odstraněny částice menší než $5\text{ }\mu\text{m}$ a větší než $100\text{ }\mu\text{m}$ se suspenduje ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 15 hmotnostních procent při modulu 1 : 4 a za teploty $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ se po dobu 2 hodin z křemeliny extrahuje znečišťující příměsí. Poté se přebytek kyseliny odstraní promýváním vodou a voda se vysuší při teplotě $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. V 1500 g vodného roztoku, obsahujícího 25 g fluoridu draselného a 25 g hydroxidu draselného se za míchání postupně suspenduje 300 g odpadního úletu kysličitelného a 130 g transparentní skleněné glazurové frity G 50. Dále se suspenze zahusí 570 g vyčištěné křemeliny na plastické těsto. Toto těsto se ani v třicentimetrové vrstvě nenese na podložku a předsouší v klidu. Jakmile dojde k vytvoření trhlin, uvolní se polosuchá hmota od podložky a rozdrtí se na kousky, které se za občasného promíchání a obracení dále suší /vlhkost asi 40 %/. Po téměř úplné ztrátě plasticity se hmota rozdrtí na síti o šíři oka 6 mm a současně tímto sítím prosije. Podsítne se pak dále suší za pohybu v rotační sušárně. Po dosažení vlhkosti asi 30 % se hmota střídavě drtí, prosívá na sítích a suší. Nejprve se použije síť o šíři oka 2 mm, potom síť o šíři oka 0,63 mm eventuálně, má-li se připravit zrnění menší než 0,3 mm použije se i síť o šíři oka 0,315 mm. Neužitečné částice menší než 0,1 mm se odtrídí na síti a vrací se do zásady na přípravu plastického těsta. Nadsítné se žihá při teplotě $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu nejvýše dvou hodin, načež se síťováním třídí na frakce zrnění 0,1 až 0,125 mm, 0,125 až 0,160 mm, 0,160 až 0,2 mm, 0,200 až 0,315 mm, 0,315 až 0,400 mm a 0,400 až 0,630 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby nosiče pro plynovou chromatografii vyznačený tím, že se surová křemelina, zbavená částic menších než $5\text{ }\mu\text{m}$ a větších než $100\text{ }\mu\text{m}$, chemicky čistí extrakcí minerálními kyselinami, např. kyselinou chlorovodíkovou, kyselinou sírovou nebo kyselinou fosforečnou, promývá se vodou, případně vodným roztokem amoniaku a suší se a 50 až 80 hmotnostních dílů takto upravené křemeliny se smísí s 15 až 40 hmotnostními díly odpadního křemičitého úletu, s 5 až 15 hmotnostními díly mleté skleněné glazurové frity o bodu měknutí od $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, s 1,5 až 8 hmotnostními díly fluoridů a hydroxidů sodných nebo draselných a s vodou na plastické těsto, které se suší, polosuchá hmota se drtí, prosívá přes síta a za pohybu dosouší, načež se vyžihá při teplotě $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a třídí na sítích na frakce zrnění.