



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

213 917

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 02 80
(21) PV 857-80

(51) Int. Cl.³ B 01 D 15/08

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

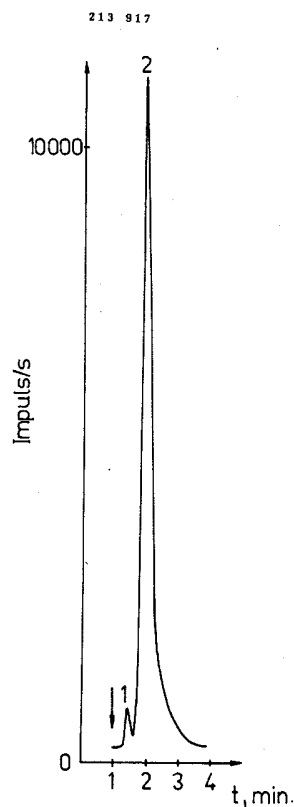
ŠPAČEK PAVEL ing. CSc., PRAHA, VEČERNÍK JOSEF ing. CSc., VĚTRUŠICE,
VOZKA STANISLAV RNDr. CSc., PORSCH BEDŘICH ing. CSc., KUBÍN MIROSLAV
ing. CSc., PRAHA

(54)

Silikagelový sorbent pro chromatografii v ionizujícím a agresivním prostředí

Vynález se týká silikagelového sorbentu pro chromatografii v ionizujícím a agresivním prostředí.

Sorbent sestává ze silikagelové matrice, která je pokrytá vrstvou vysoce zesíťného, případně částečně nebo zcela karbonizovaného poly(akrylonitrilu). Má vysokou radiační odolnost a chemickou stálost vůči kyselinám. Umožňuje chromatografickou analýzu radiofarmak a analytické stanovení vzácných zářičů.



Obr. 1

Vynález se týká silikagelového sorbentu pro chromatografii v ionizujícím a agresivním prostředí.

V současnosti se pro moderní metody vysokotlaké kapalinové chromatografii používá nejčastěji silikagelu jako základního sorbentu (Knox J. H., editor: High-Performance Liquid Chromatography, Edinburgh Univ. Press). Možnost jeho výroby ve tvaru přesně sférických částic s proměnnou a regulovatelnou distribucí pórů je velmi důležitá, a je také jednou z příčin jeho značného rozšíření. Neméně důležitou je i jeho mechanická pevnost, která se vyžaduje s ohledem na vysoké tlaky při vlastní chromatografii a zejména extrémní tlakové pulzy používané často při plnění kolon sorbentem. Na charakter chromatografického dělení látek má však rozhodující vliv chemická povaha dostupného povrchu sorbentu na straně jedné a složení mobilní fáze na straně druhé; souhra obou těchto faktorů určuje retenční charakteristiky při chromatografickém dělení dané směsi.

Měnit složení a tedy i polaritu mobilní fáze lze bez problémů; povrch silikagelu se často modifikuje chemickou reakcí s vhodným silanizačním činidlem (Berendsen G. E., Galan L.: J. of Liquid Chromatography 1, 561 (1978)). Jiným způsobem jak měnit povrchové vlastnosti silikagelu je jeho impregnace vhodným polymerem (Wheals B. B.: J. Chromatography 107, 402 (1975)). Modifikované sorbenty zpravidla dobře plní požadavky kladené na ně s ohledem na žádané dělení, jsou však málo odolné zejména v agresivním nebo ionizujícím prostředí. V prvním případě může docházet k destrukci vázaných molekul, ve druhém pak k radiačnímu síťování případně i k destrukci; v obou případech je výsledkem nežádoucí změna vlastností sorbentu. Uvedenou nevýhodu odstraňuje sorbent, který je předmětem vynálezu.

Podstata silikagelového sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že povrch silikagelové matrice je pokryt vrstvou vysoce sesíťovaného případně částečně nebo zcela karbonizovaného poly(akrylonitrilu).

Tento materiál je vhodný pro chromatografii v agresivním a ionizujícím prostředí a jedná se v podstatě o silikagelový sorbent s povrchovou úpravou, kterou lze charakterizovat jako pokrytí polyakrylonitrilem s následným sesíťováním a cyklizací při řízené pyrolýze. Výsledný sorbent se vyznačuje vysokou radiační odolností s chemickou stálostí vůči kyselinám. Při celkové dávce γ záření (Co^{60}) v hodnotě 500 Mrad nebyla pozorována změna v chromatografických vlastnostech kolony naplněné výše uvedeným sorbentem, tj. v kapacitních faktorech a účinnosti kolony. Pro celkové chromatografické vlastnosti materiálu je způsob termálního zpracování rozhodující.

Vysoká radiační odolnost je způsobena přítomností značného počtu aromatických kruhů vzniklých při pyrolýze poly(akrylonitrilu) při vyšších teplotách (Müller D. J., Overhoff D.: Angew. Makromol. Chem. 40/41, 423 (1974)). Cyklizace monomerních jednotek poly(akrylonitrilu) začíná již při zahřátí na 200 °C za přítomnosti oxidujících látek. Při vyšších teplotách je třeba pracovat v inertní atmosféře a dochází k odštěpování dusíku a k postupné karbonizaci. Při teplotách 700 až 1300 °C obsahuje pyrolýzovaný poly(akrylonitril) pouze 17 až 0,3 % dusíku. Fyzikálně-chemické vlastnosti pyrolýzovaného poly(akrylonitrilu) jako je například tepelná vodivost, mechanická pevnost, smáčivost a tím i hydrofobicita jsou rovněž závislé na teplotě a době pyrolýzy. V našem případě lze podle teploty a délky pyro-

lýzy připravit celou řadu sorbentů s různými vlastnostmi. Silně pyrolyzované sorbenty (600 až 1400 °C) vykazují nízkou smáčivost vodou a jsou vhodné zejména pro extrakčně chromatografické práce. Adsorpční chromatografie je na druhé straně metodika, pro kterou se takto pyrolyzované sorbenty nehodí, neboť chromatografické píky všech standartních látek jsou značně nesymetrické. Slabě pyrolyzované sorbenty (200 až 400 °C) mají vyšší smáčivost vůči vodě a jsou použitelné pro kapalinovou adsorpční chromatografii.

Při výrobě sorbentu se postupuje tak, že čistý silikagel se stabilizovanou strukturou se disperguje v 5 až 40 % roztoku poly(akrylonitrilu), v dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu apod. Suspenze se za stálého míchání krátce zahřeje k varu nebo se smočení vnitřního povrchu silikagelu usnadní evakuováním, načež se přebytek roztoku poly(akrylonitrilu) odstraní např. filtrací a materiál se usuší. Silikagel s polymerem je možno promýt např. acetone, aby se usnadnilo rozpadání hrudek (není to nutné) a následuje sušení na vzduchu při 150 až 220 °C. Již při této teplotě dochází k částečnému zesíťování poly(akrylonitrilu) a polymer se tak na povrchu silikagelu stabilizuje. Oxidační síťování polymeru se pak dále prohlubuje např. ohřevem na vzduchu na teplotu 200 až 300 °C po dobu 5 až 25 hodin, což je možno zkrátit varem v aromatických nitrolátkách, např. 2 hodinovým varem v nitrobenzenu. Chceme-li polymerní vrstvu hydrofobizovat částečnou nebo úplnou karbonizací, zahřeje se tento produkt na teploty 700 až 1400 °C v proudu např. dusíku. Výsledný produkt je třeba vyčistit frakcionací např. na sítích a několikanásobnou sedimentací.

Silikagelový sorbent s vrstvičkou pyrolyzovaného poly(akrylonitrilu) se hodí především pro použití v radiochemii, ale jeho další použití není omezeno. Přes některé nedostatky, které má většina sorbentů z organické hmoty na anorganické matici, je sorbent s pyrolyzovanou vrstvičkou poly(akrylonitrilu) vhodný pro kapalinovou chromatografii v radiochemii zejména pro svou vysokou odolnost vůči ionizujícímu záření a kyselinám. Podstatná je snadnost výroby, univerzálnost použití a nízká cena.

Dále jsou uvedeny příklady výroby sorbentu a jeho použití pro analýzu radiofarmak a analytického stanovení vzácných zářičů.

Příklad 1

5 g silikagelu (vyrobeného způsobem podle čs. AO č. 200 997) o střední velikosti 12 μm a spec. povrchu 480 m^2/g bylo suspendováno v 50 ml čerstvě připraveného 15% roztoku poly(akrylonitrilu) v dimethylformamidu. Za stálého míchání byla suspenze 5 minut povařena a po ochlazení byl silikagel oddělen na filtru. Produkt byl 2 hodiny vyhříván v pídce na 210 °C. Po rozmělnění hrudek byl sorbent prosát přes síto 30 μm a dvakrát dekantován v acetone. Elementární analýzou suchého produktu bylo nalezeno 12,46 % C, 4,4 % N a 1,03 % H.

Příklad 2

5 g sférického silikagelu (vyrobeného podle čs. AO č. 179 184) o střední velikosti částic 10 μm a spec. povrchu 400 m^2/g bylo zpracováno obdobně jako v příkladu 1. Po vyhřátí na 210 °C byl však produkt suspendován ve 100 ml nitrobenzenu a 2 hodiny zahříván k varu pod zpětným chladičem. Vzniklé černé kuličky byly pak na fritě promyty chloroforem a

acetonem a usušeny. Poté byl produkt zahříván v křemenné baňce v pícce po dobu 5 hodin na 1000 °C v proudu dusíku. Elementární analýzou vypraného a suchého produktu bylo nalezeno 6,85 % C, 1,16 % N a 0,27 % H.

Příklad 3

Rychlé stanovení $^{131}\text{J}^-$ v ortho- ^{131}J -hippuranu metodou adsorpční chromatografie.

Ke stanovení radioizotopu jodu ^{131}J se použije kolony 50 mm dlouhé o vnitřním průměru 2 mm se sorbentem připraveným podle příkladu 1 s poly(akrylonitrilovou) vrstvičkou zpracovanou při teplotě 210 °C. Sorbent se do kolony plní suspensní technikou v methylalkoholu, tlače se a promývá destilovanou vodou. Ve vodném prostředí 0,1M HNO_3 + 0,1M NaNO_3 (1:1) při průtocích 1-2 ml/min není $^{131}\text{J}^-$ zachycován a dělí se od ortho- ^{131}J -hippuranu. Na obrázku 1 je uveden typický chromatogram s scintilační detekcí ^{131}J , 1 je $^{131}\text{J}^-$ a 2 je ortho- ^{131}J -hippuran. Uvedená metoda je velmi jednoduchá a rychlá, použitelná pro obchodně technickou kontrolu ortho- ^{131}J -hippuranu i jiných radiofarmak značkových jodem 131 a 123.

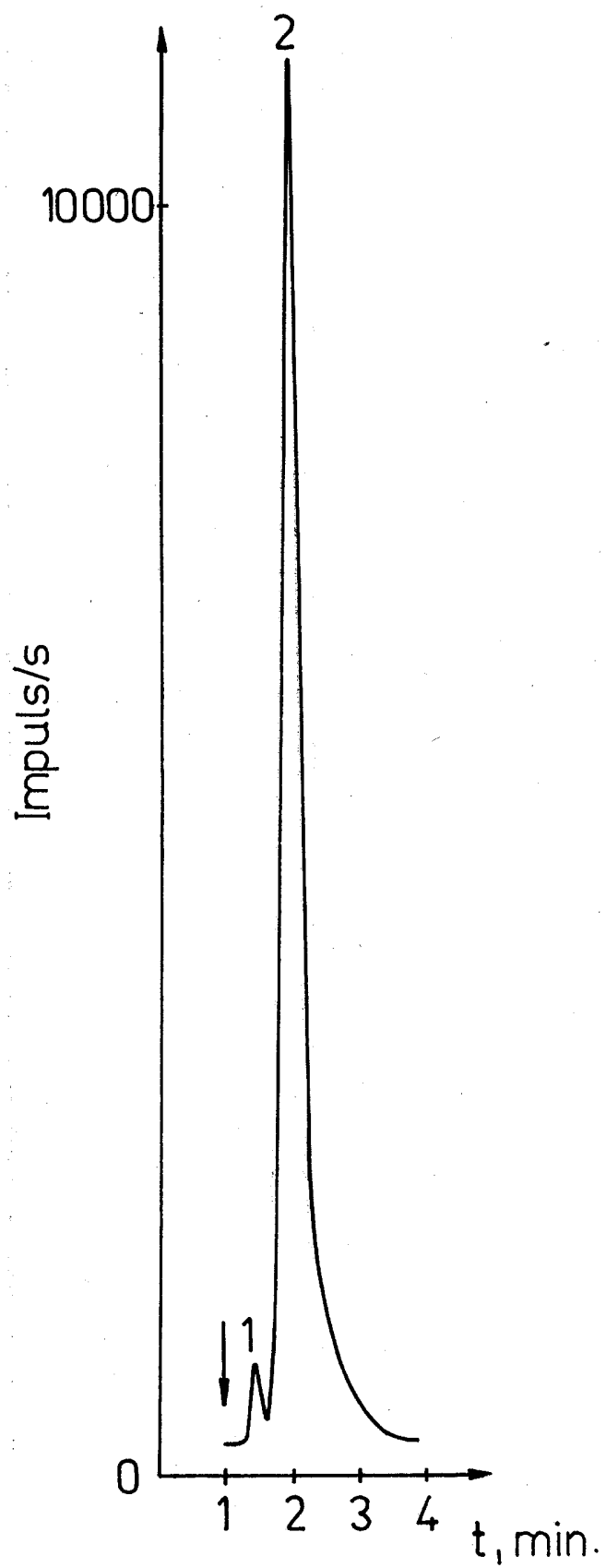
Příklad 4

Stanovení ^{241}Am ve směsi s ^{90}Sr , ^{137}Cs a ^{238}U metodou extrakční chromatografie.

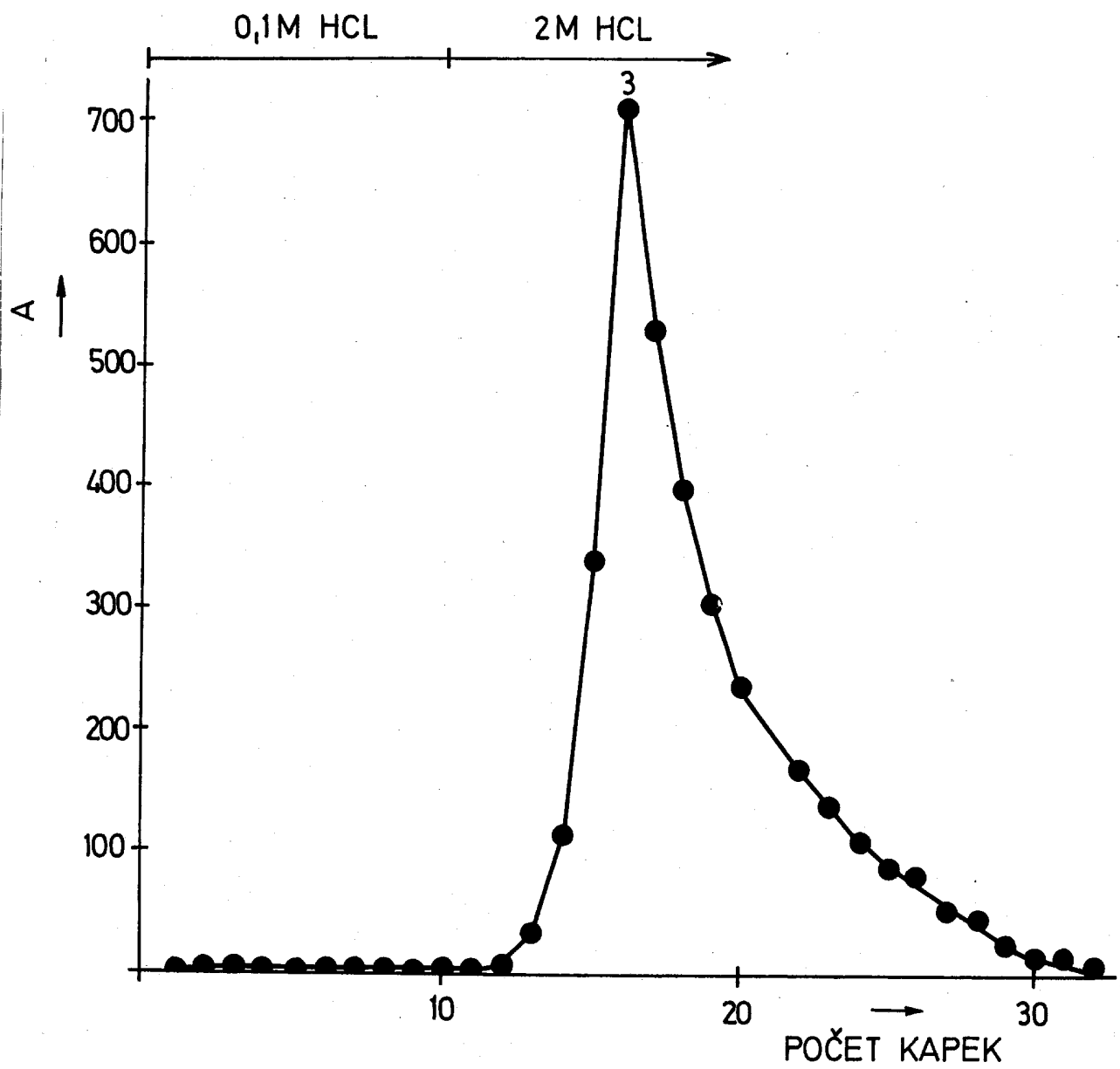
Sorbent s poly(akrylonitrilovou) vrstvičkou zpracovaný podle příkladu 2 je plněn suspensní technikou do polyethylenových kolonek o maximálních rozměrech 20 x 2 mm. Sorbent v koloně je postupně promýván acetonem, 30% roztokem di(2-ethyl-hexyl)fosforečné kyseliny v toluenu a 0,1M HCl. Po těchto operacích je kolonka připravena k použití. Vzorek o objemu 1 - 10 μl se nanese na čelo kolony a postupně se promývá 0,1M HCl, 1,5M HCl a 12M HCl. Ve frakci 1,5M HCl se nachází pouze ^{241}Am viz obr. 2, kde je znázorněn eluční diagram směsi americia, cesia, stroncia a uranu, přičemž 3 - je aktivita α -izotopu ^{241}Am . Po promytí kolonky 0,1M HCl je opět možno separovat ^{241}Am . Na jedné kolonce lze provést 10 separací bez podstatného snížení kapacity. Po 10 separacích se kolonka regeneruje promytím acetonem, roztokem kyseliny di(2-ethyl-hexyl)fosforečné v toluenu a 0,1M HCl. ^{241}Am ve frakci 1,5M HCl se stanovuje α spektrometricky po nasorbování nebo naelektrolyzování na terčíky z ionexu nebo nerez ocele. Metoda dělení je velmi rychlá a lze ji provést bez podstatného zvýšení objemu analyzovaného roztoku, neboť celkově zpracovávané množství roztoku ^{241}Am nepřevyšuje 100 μl .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Silikagelový sorbent pro chromatografii v ionizujícím a agresivním prostředí, vyznačený tím, že povrch silikagelové matrice je pokryt vrstvou vysoce sesíťovaného případně částečně nebo zcela karbonizovaného poly(akrylonitrilu).



Obr. 1



Obr. 2