

ANORGANICKÉ MONOLITY

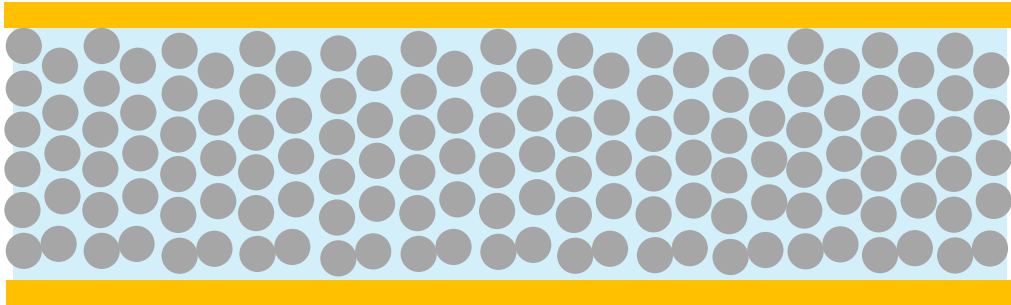
Pokročilá kapalinová
chromatografie



Jiří Urban, Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Brno, urban@chemi.muni.cz

NOVÝ TYP STACIONÁRNÍCH FÁZÍ

Plněná kolona



Celková porozita: 80 %

Mezi částicemi: 40 %

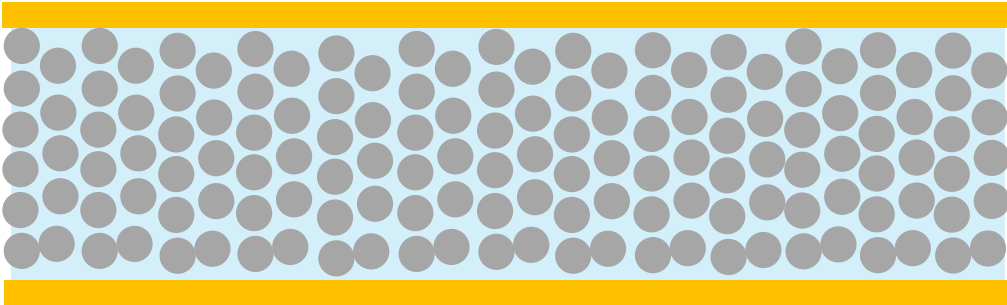
Uvnitř částic: 40 %

Pracovní tlak, účinnost vs. rychlost, hledání kompromisu.

Nižší variabilita!

NOVÝ TYP STACIONÁRNÍCH FÁZÍ

Plněná kolona



Celková porozita: 80 %

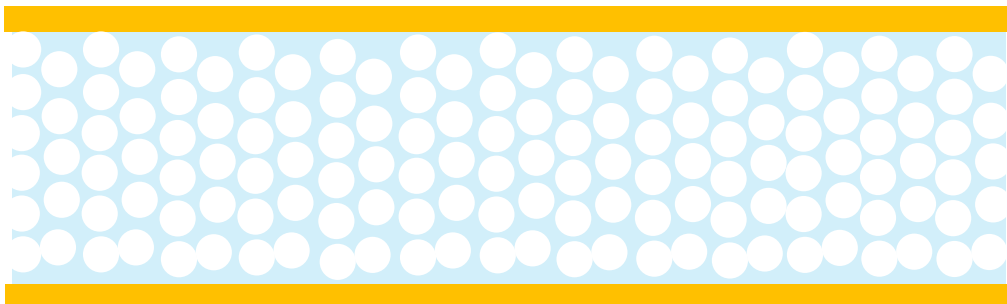
Mezi částicemi: 40 %

Uvnitř částic: 40 %

Pracovní tlak, účinnost vs. rychlost, hledání kompromisu.

Nižší variabilita!

Monolitická kolona



Celková porozita: 70 %

Mezi částicemi: 60 %

Uvnitř částic: 10 %

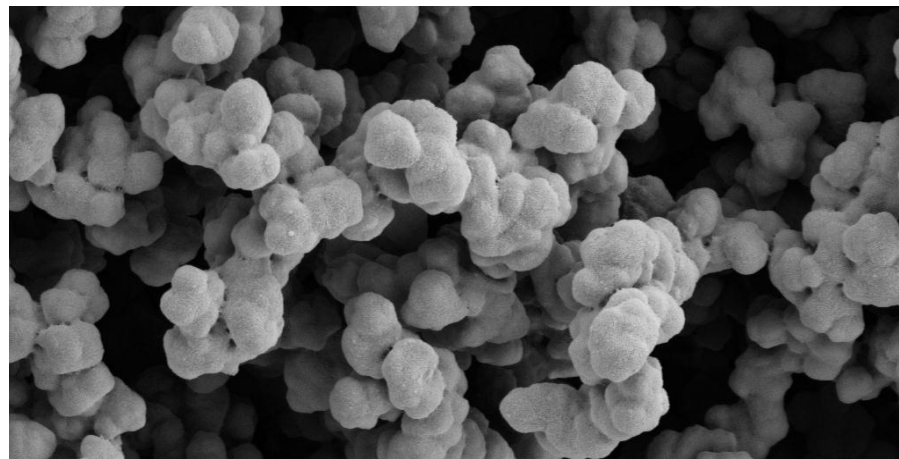
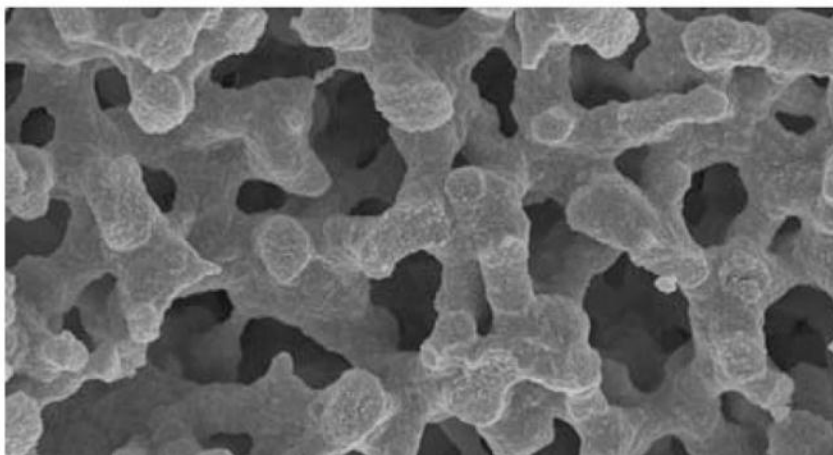
SVĚTOVÉ MONOLITY



www.crystalinks.com



Peter Polichronis



PRVNÍ MONOLITICKÁ FÁZE

Filtrační papír



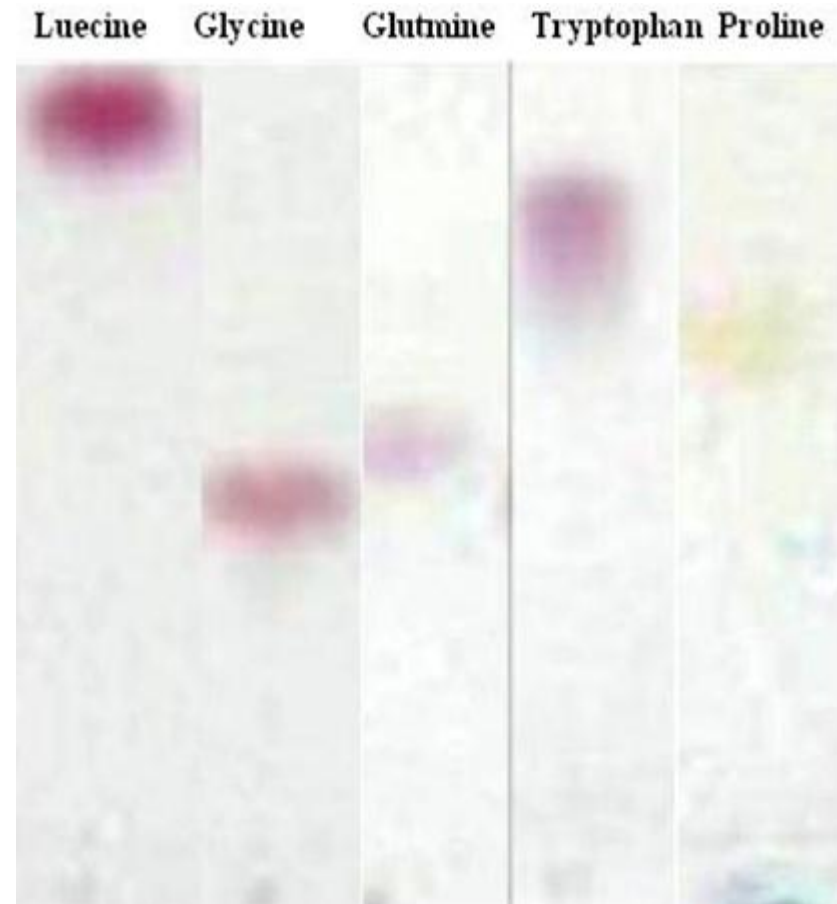
www.capitalanalytical.com

- D.L. Mould, R. Syngé 50. léta 20. století
- J. Knox - late 1960s-1970s
- S. Hjertén, F. Svec, J.M.J. Fréchet

- N. Tanaka

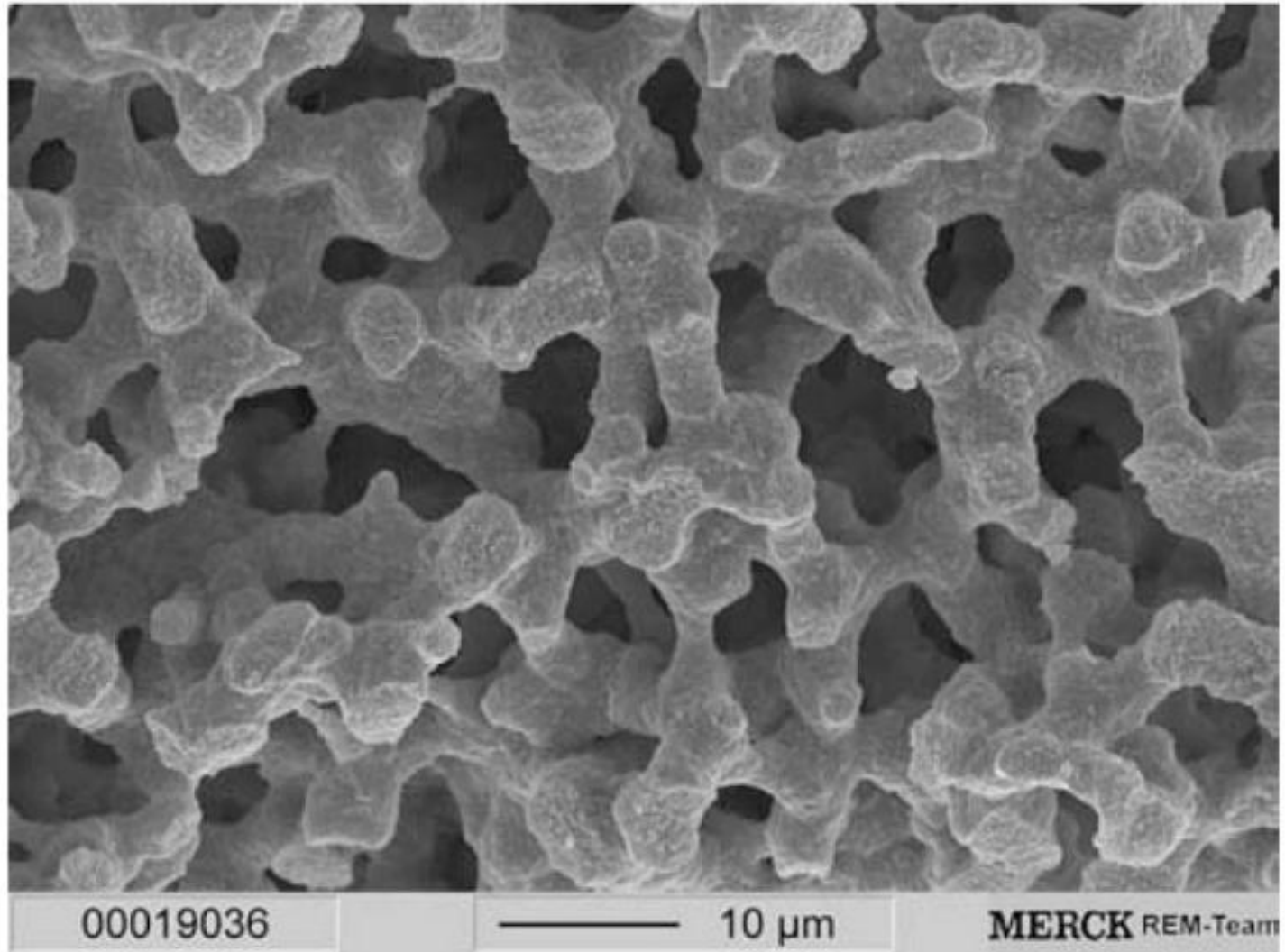


Separace aminokyselin

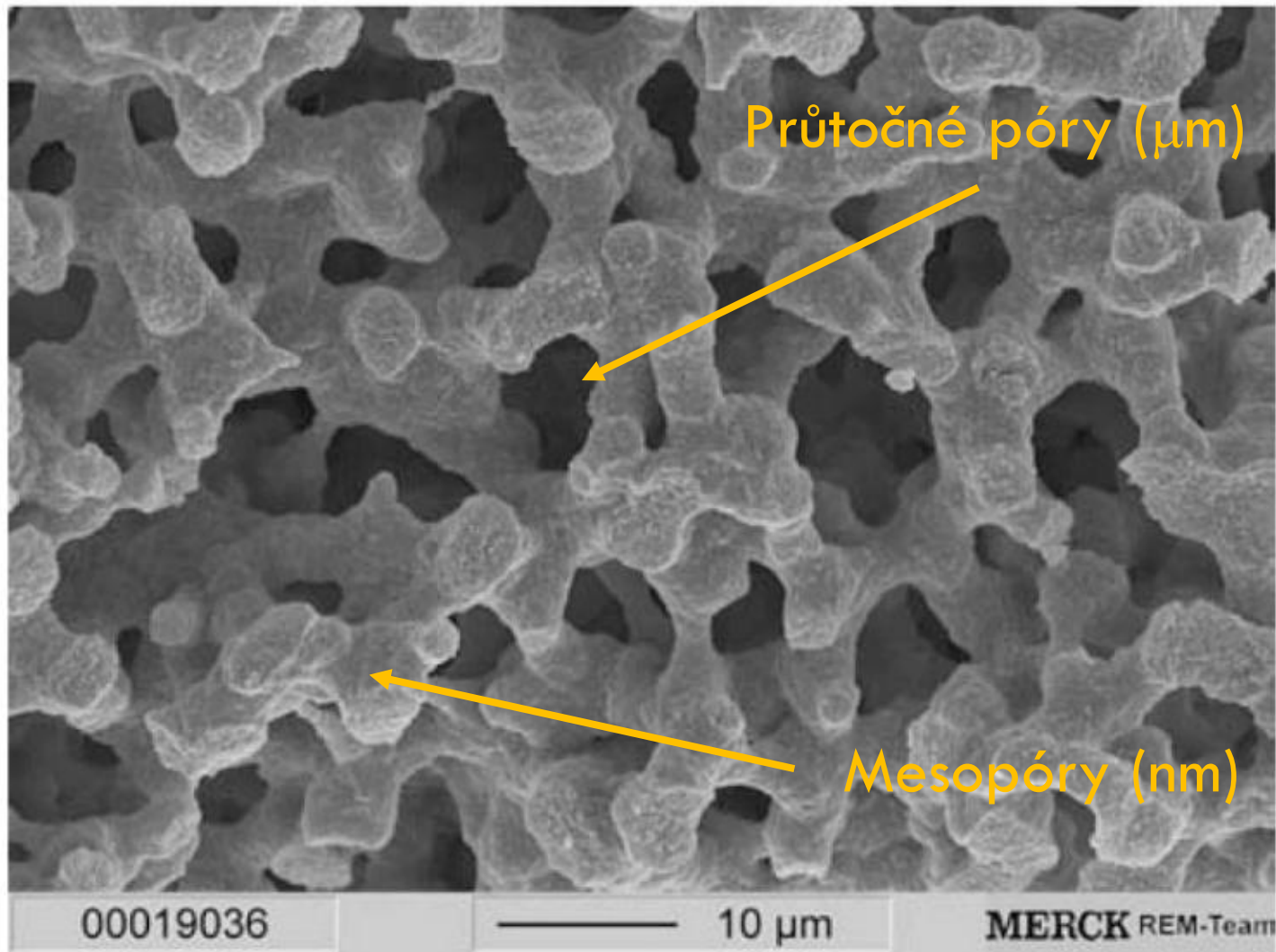


www.ecronicon.com

MONOLITICKÉ STACIONÁRNÍ FÁZE

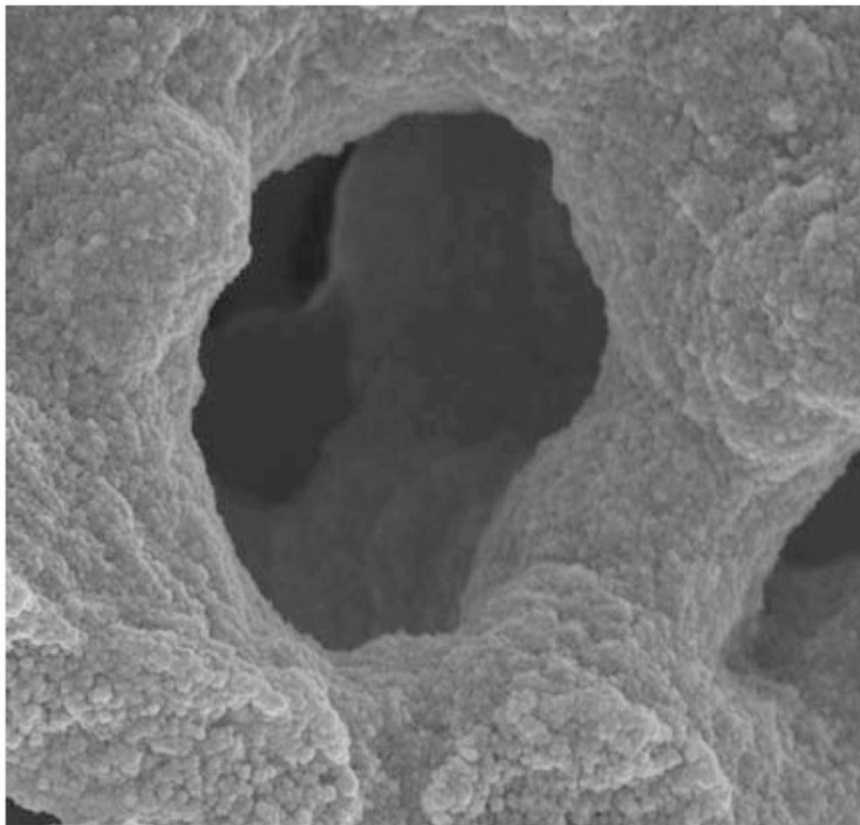


MONOLITICKÉ STACIONÁRNÍ FÁZE



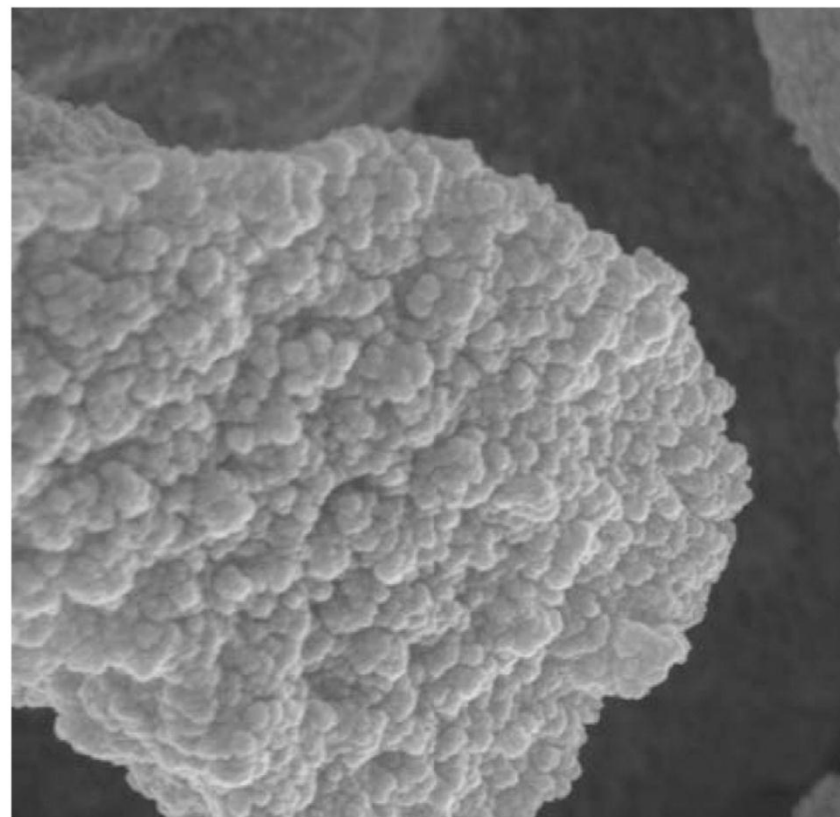
MONOLITICKÉ STACIONÁRNÍ FÁZE

Průtočné póry



1 – 2 μm , 60 %, mechanická stabilita, ϵ_0 , K_F

Skeleton



$\sim 1 \mu\text{m}$, póry 10 – 25 nm, 20 %, 300 m^2/g , fázový poměr, k

MONOLITICKÉ STACIONÁRNÍ FÁZE

Průtočné póry



1 – 2 μm , 60 %, mechanická stabilita, ϵ_0 , K_F

Skeleton

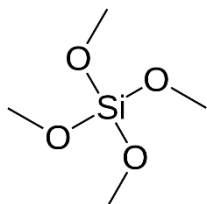
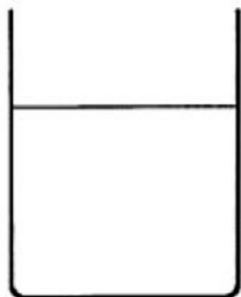


$\sim 1 \mu\text{m}$, póry 10 – 25 nm, 20 %, 300 m^2/g , fázový poměr, k

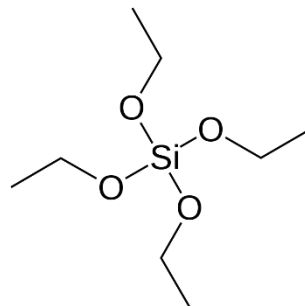
Nezávislá kontrola
průtočných pórů a skeletonu

PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ

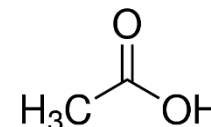
Startinig Sol



Tetrametoxysilan
(TMOS)

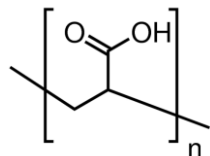


Tetraetoxysilan
(TEOS)

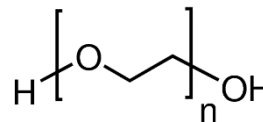


Kyselina octová
(0.01 M)

Kyselá hydrolýza alkoxyasilanů v přítomnosti interního polymeru (PEO). Probíhá v ledové lázni, do zgelovatění. Alkoxy skupina je někdy nahrazena silanolovou skupinou s metanolem nebo etanolem.



Polyakrylová kyselina
(PAA)

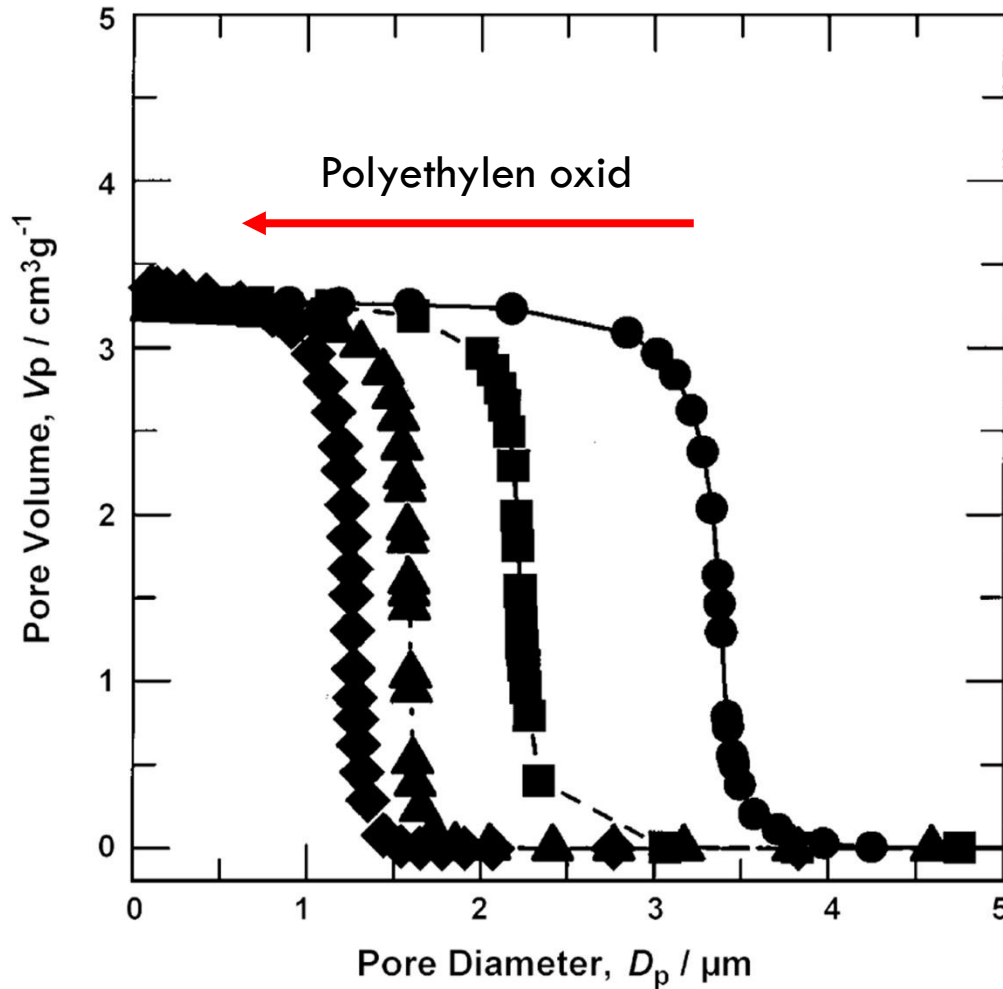


Polyetylen oxid
(PEO)

Vliv na velikost a koncentraci průtočných pórů

Málo porogenu – póry nejsou spojené. Hodně porogenu – dochází ke vzniku částic

PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ



Vliv na velikost a koncentraci průtočných pórů

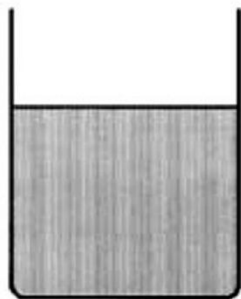
Málo porogenu – póry nejsou spojené. Hodně porogenu – dochází ke vzniku částic

PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ

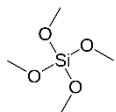
Starting Sol



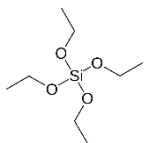
Phase Separation and Gelation



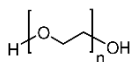
Dochází k polykondenzaci, fázové separaci, precipitaci a vzniku nerozpustného produktu.



Tetrametoxysilan
(TMOS)



Tetraetoxysilan
(TEOS)



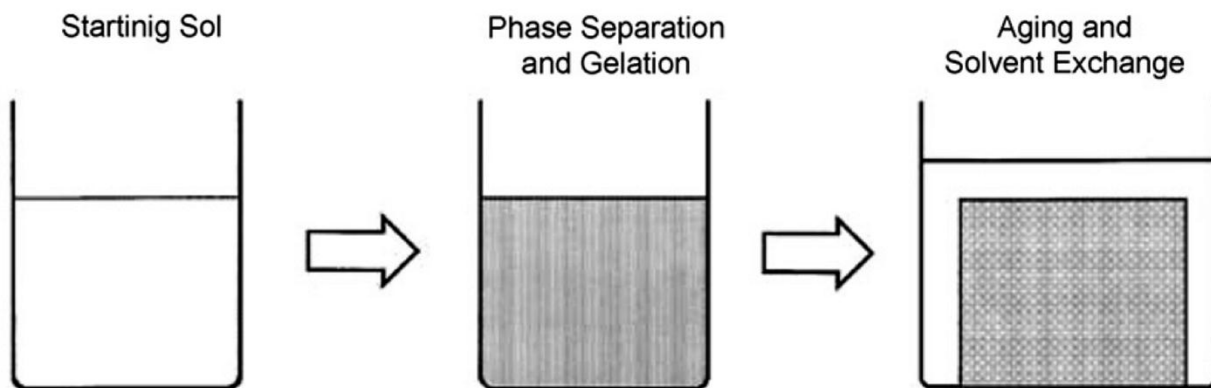
Polyetylen oxid
(PEO)

Fázová
separace

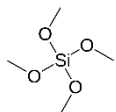
Dramatický růst viskozity („tuhnutí“ skla).

Čím pozdější nástup zgelovatění, tím větší se vytvoří průtočné póry. S rostoucí dobou polymerace dochází ke zpomalení jejího průběhu.

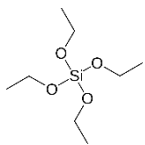
PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ



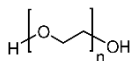
- 0.01 M vodný roztok hydroxidu amonného
- 80 °C – póry 14 nm
 - 120 °C – póry 25 nm



Tetrametoxysilan
(TMOS)



Tetraetoxysilan
(TEOS)



Polyetylen oxid
(PEO)

Fázová
separace

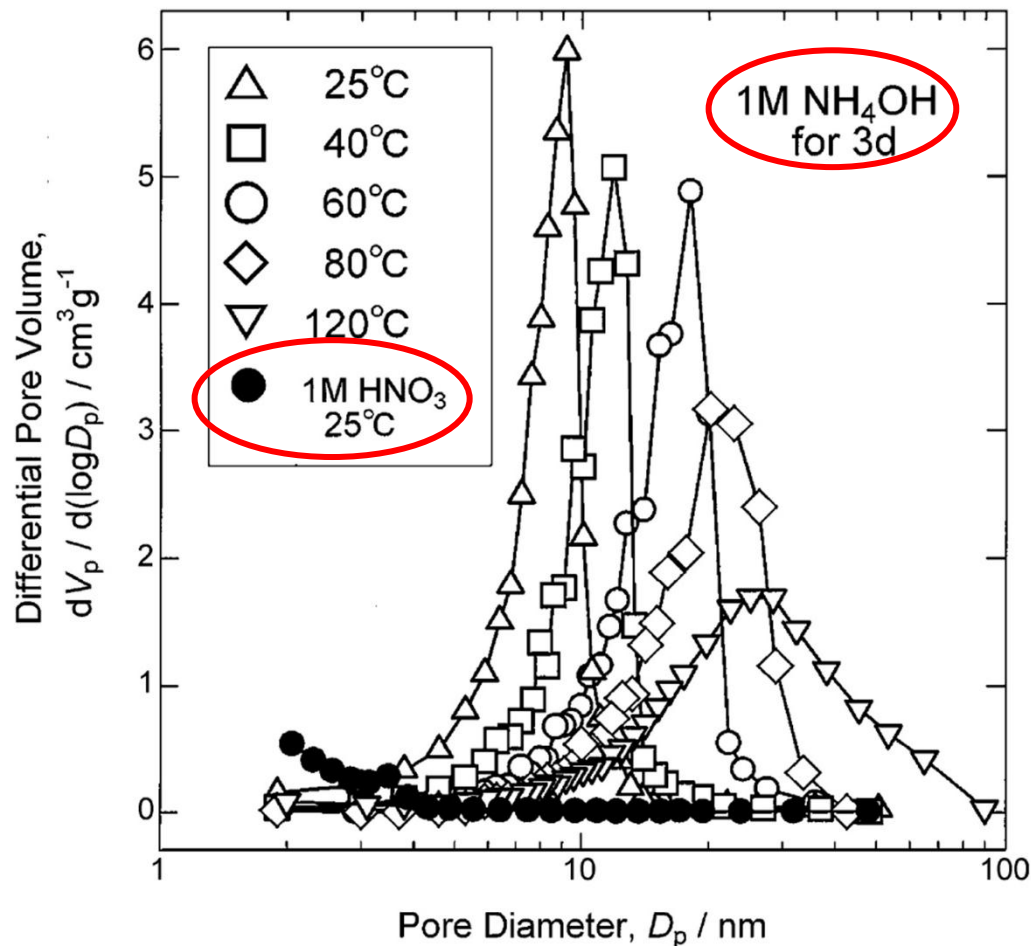
Zrání gelu

V průběhu zrání gelu (~ několik dní) dochází k tvorbě větších mesopórů v původním mikroporézním materiálu

- Malé molekuly ~ 10 nm
- Proteiny 20 – 30 nm

Vliv pH prostředí a teploty zrání

PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ



Vliv pH prostředí a teploty zrání

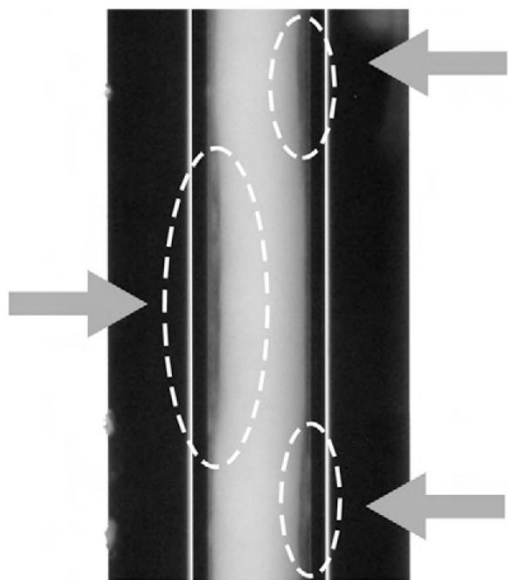
V kyselém prostředí se póry netvoří a vyšší teplota rozšiřuje jejich distribuci.

PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ

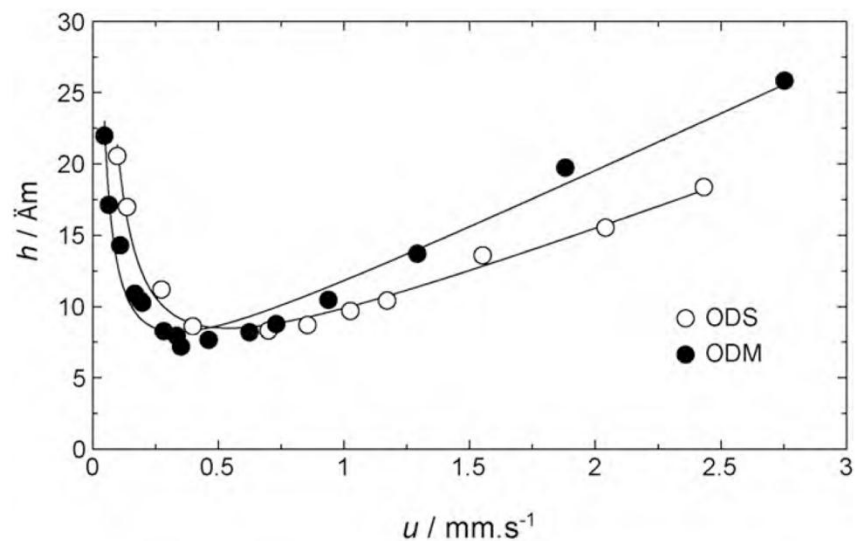
Vliv teploty zrání

Temperature [°C]	Efficiency [plates/m, RSD%]	Total porosity, ε_T	Permeability, $K [\times 10^{-14} \text{ m}^2]$	Separation impedance
40	5000 [25%]	0.970	10.55	379,000
42	74,000 [12%]	0.957	3.24	5640
43	95,000 [8%]	0.936	3.40	3260
44	86,000 [8%]	0.929	3.25	4160
Chromolith	98,000	0.924	8.66	1200

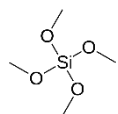
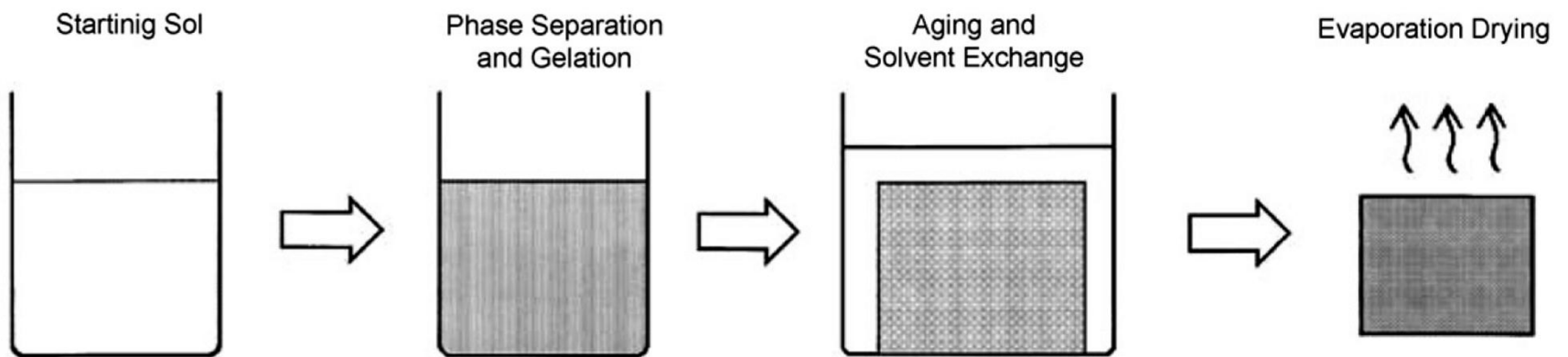
40 °C



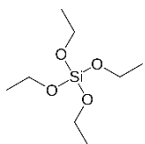
43 °C



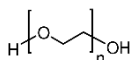
PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ



Tetrametoxysilan
(TMOS)



Tetraetoxysilan
(TEOS)



Polyetylen oxid
(PEO)

Fázová
separace

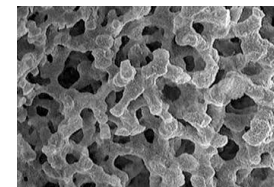
Zrání gelu

Sušení gelu

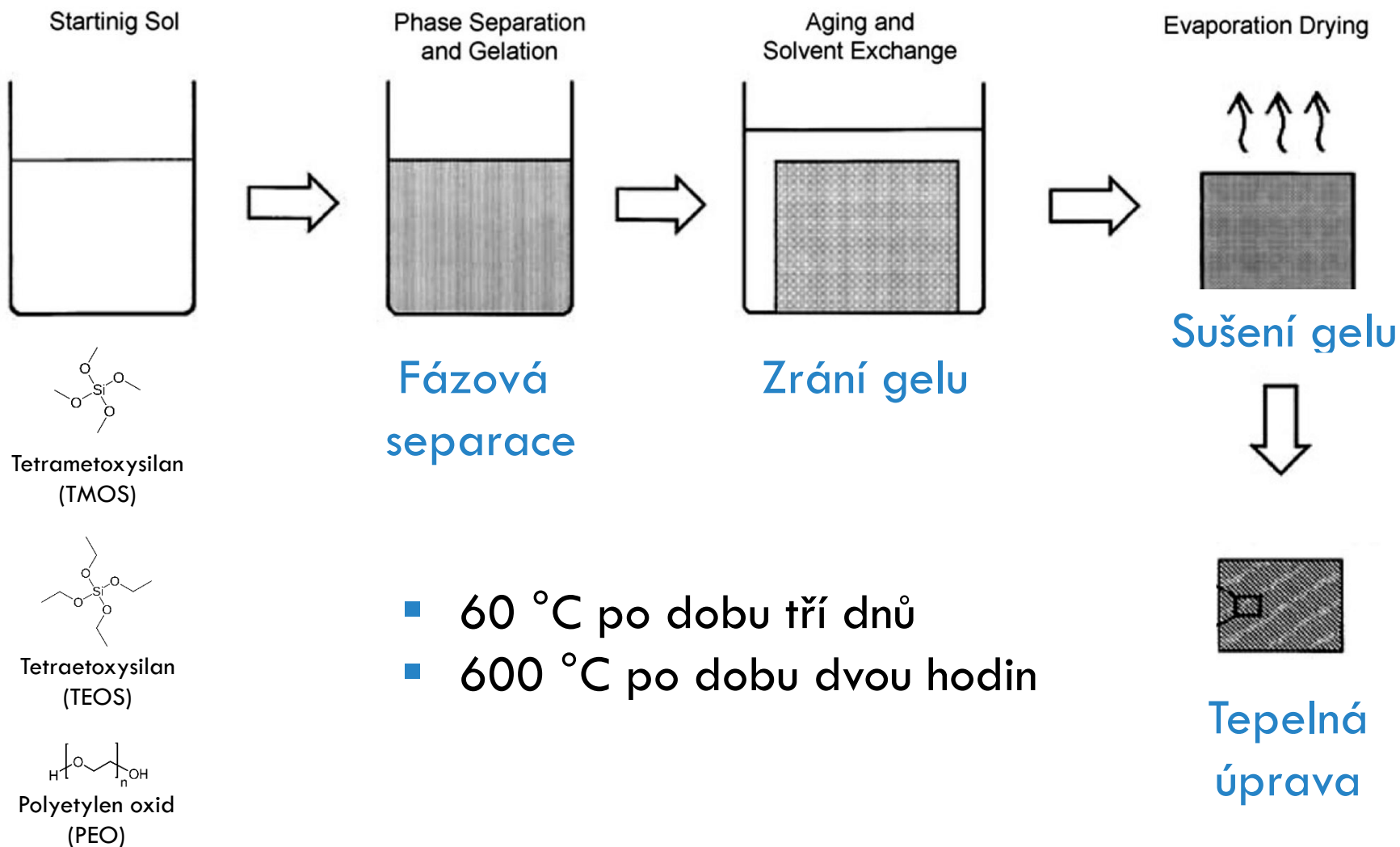
Gel musí být usušen velmi opatrně, aby nedošlo k jeho porušení. Čím více malých pórů, tím pomalejší a pozvolnější proces (~ 20 nm).

Je nutné ve vzniklém monolitu eliminovat velmi malé mikropóry. „Skoupá“ literatura, někteří autoři to popisují jako jeden z nejdůležitějších kroků, jiní to ani nezmiňují.

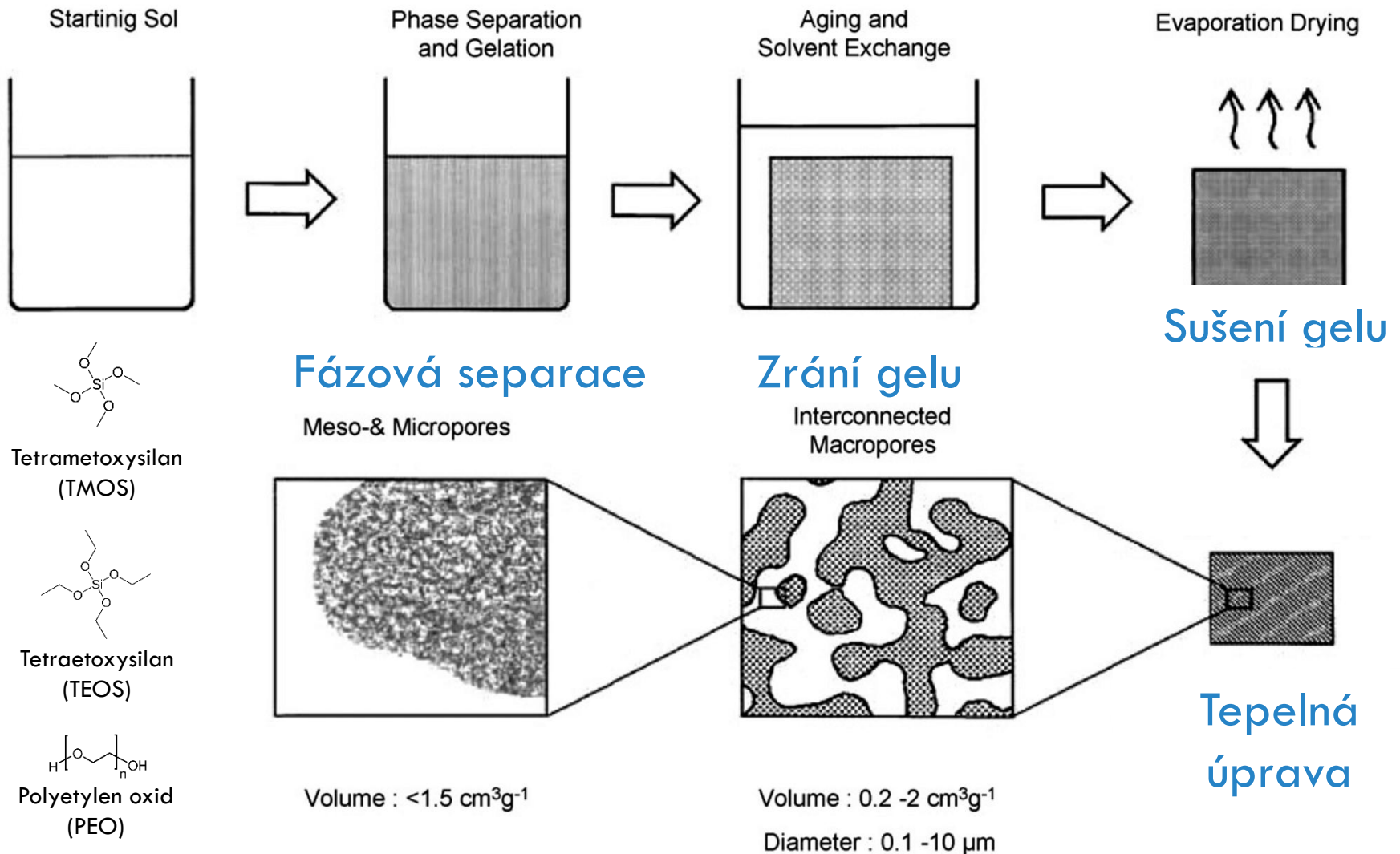
Příklad: Chromolith (L = 5 cm) schne asi měsíc



PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ

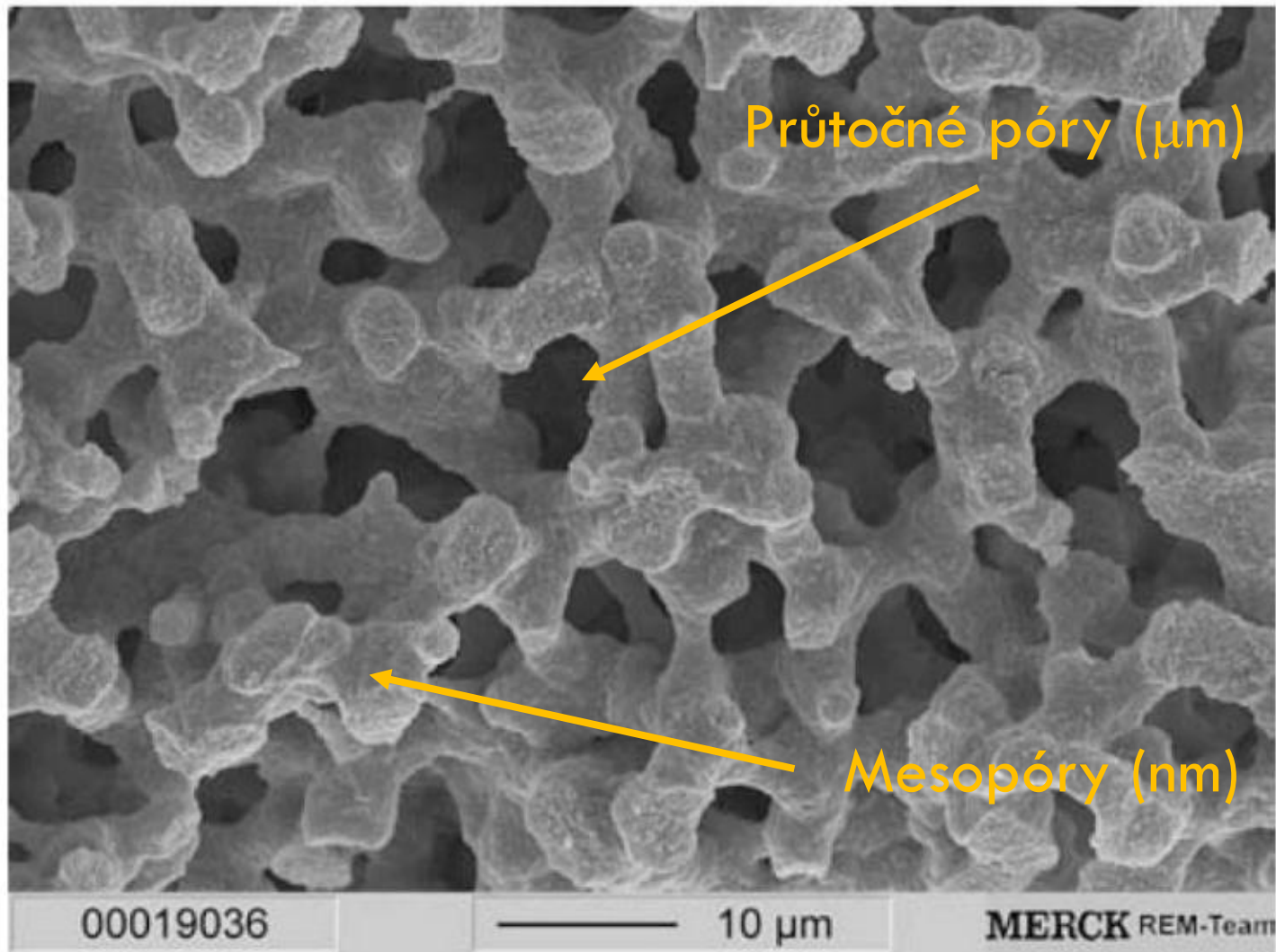


PŘÍPRAVA ANORGANICKÝCH MONOLITŮ

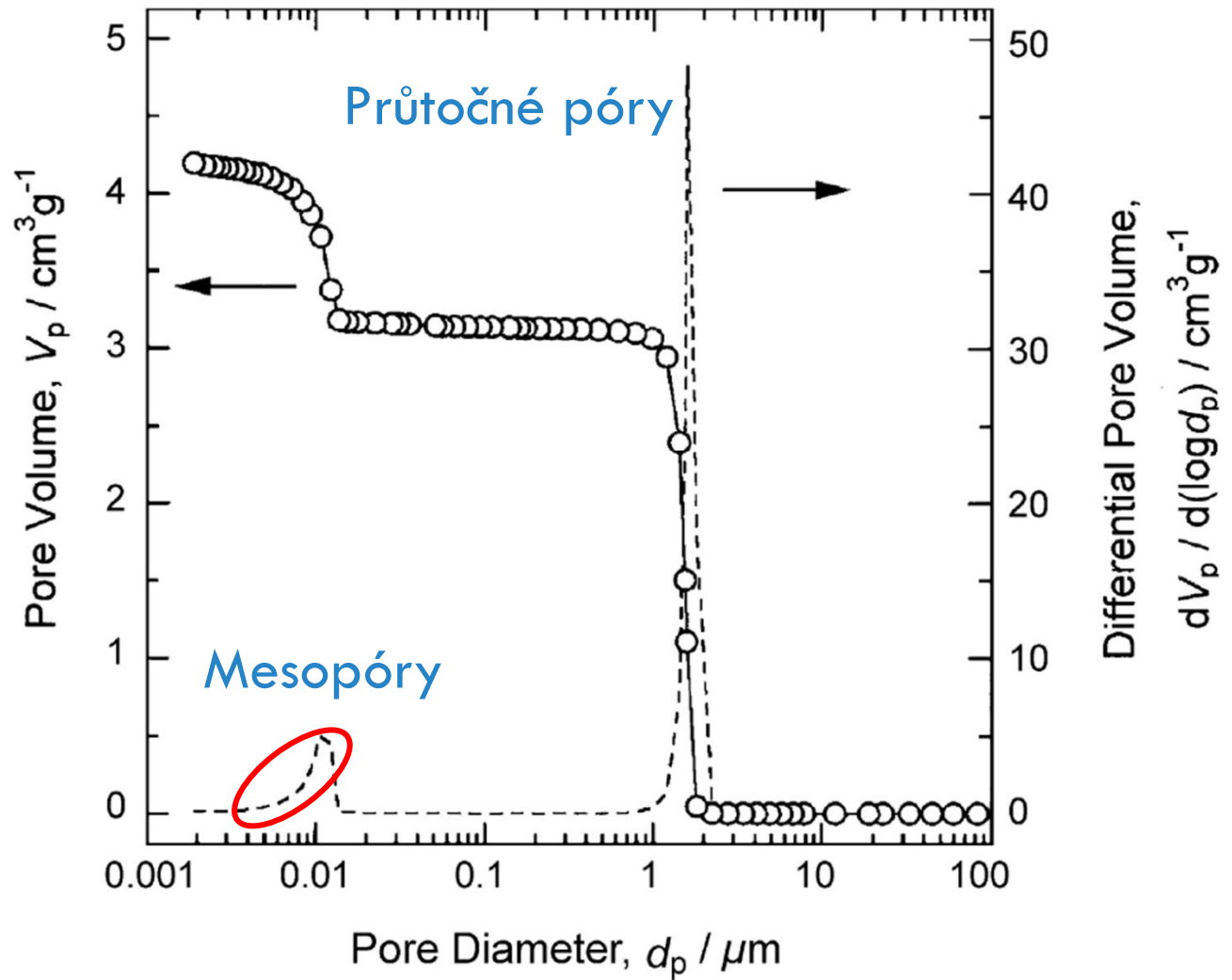


Vznik bimodální porézní struktury

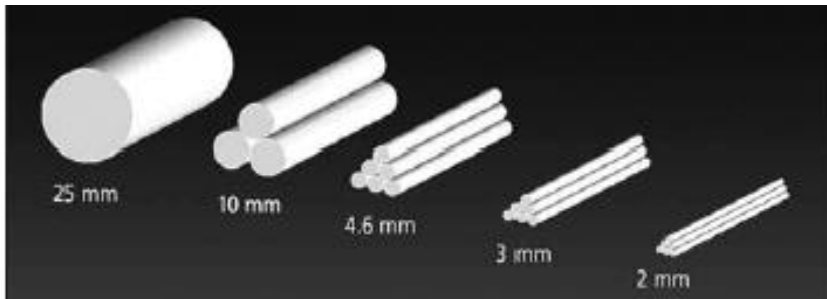
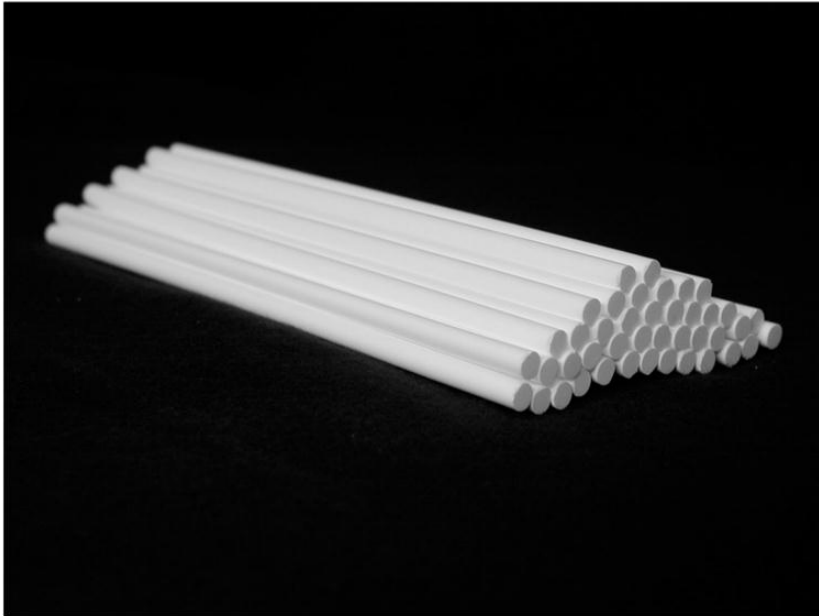
MONOLITICKÉ STACIONÁRNÍ FÁZE



DISTRIBUCE PÓRŮ



ZAPOUZDŘENÍ (CLADDING)



- PTFE (Polytetrafluorethylen)
- PEEK (Polyether ether keton)
- 20 MPa, pozor na THF
- Alternativně připravit „radiální“ monolity.

MODIFIKACE POVRCHU

Stejně jako u normálního silikagelu. Monolitická fáze je ponořená do reakčního roztoku

C18

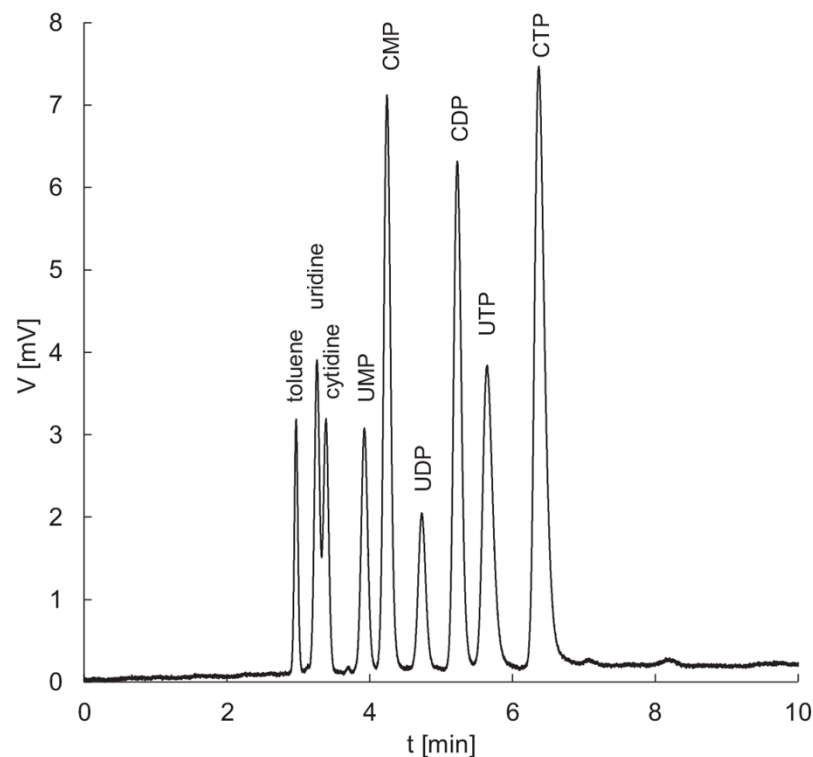
- octadecyldimethyl-*N,N*-diethylaminosilan

Endcapping (volné silanolové skupiny)

- Modifikace Hexamethyldisilazanem a *N*-(trimethylsilyl)imidazolem pro bazické látky a látky vytvářející vodíkové můsky
- Promýt 2 h s TMSI v suchém ACN při 60 °C.

HILIC kolona

2-methacryloyloxyethylphosphorylcholine



Separace nukleosidů a nukleotidů

VNITŘNÍ STRUKTURA

Spojování kolon

Dominantní průtočné póry

Využití nízkého tlakového spádu

Neuspokojivé výsledky ($\uparrow \epsilon_0 \sim \downarrow k$)



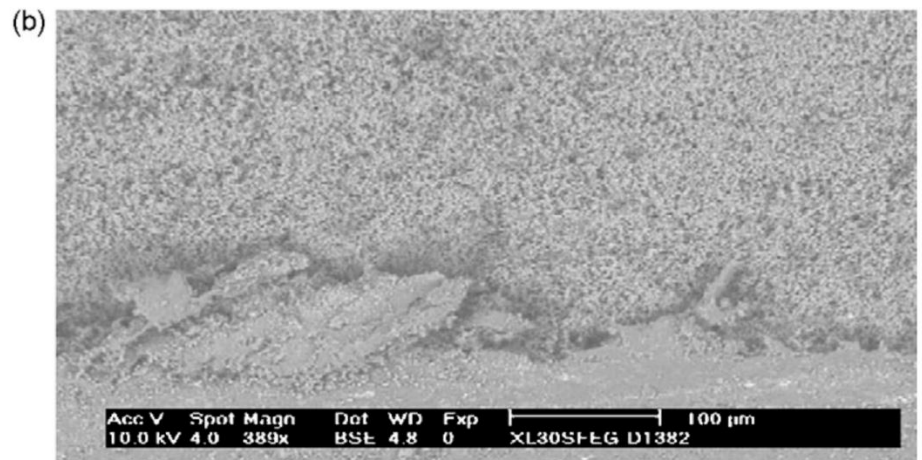
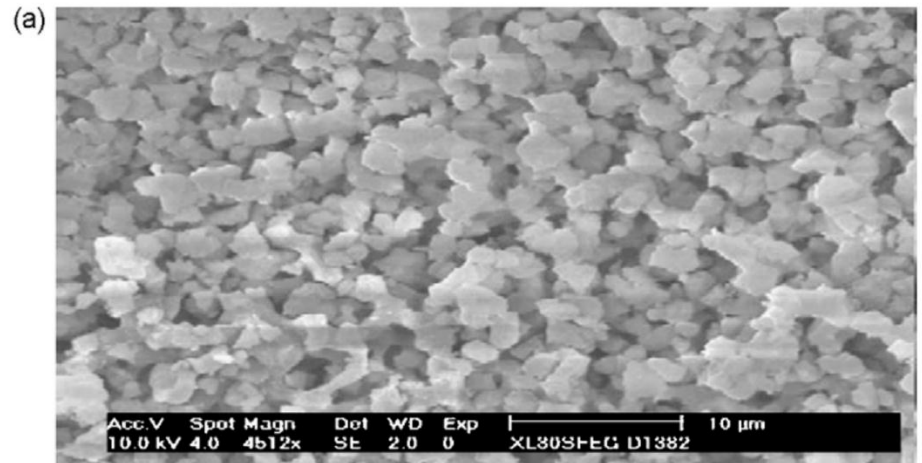
Radiální heterogenita

Mechanická a termální (hodně reakcí)

Elektronový mikroskop vs. permeabilita

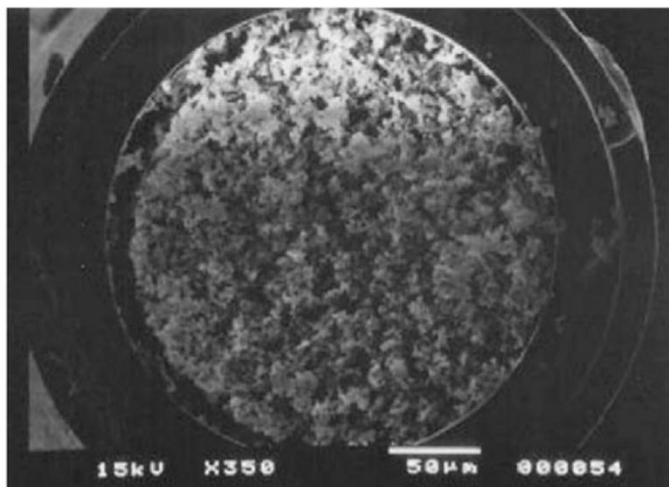


Nutná kontrola přípravy

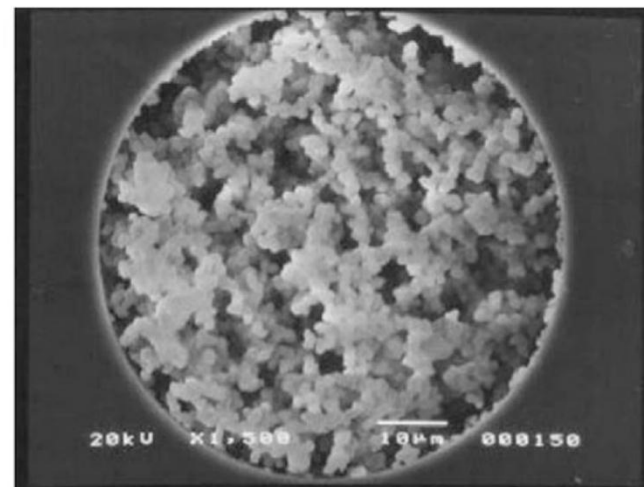


RADIÁLNÍ HETEROGENITA, VLIV ID

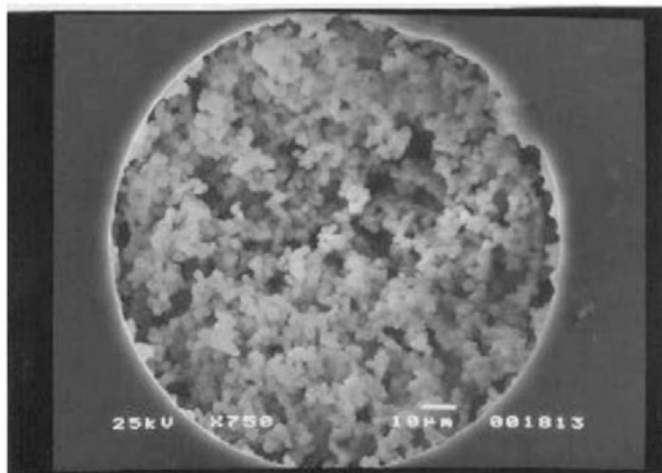
250 μm



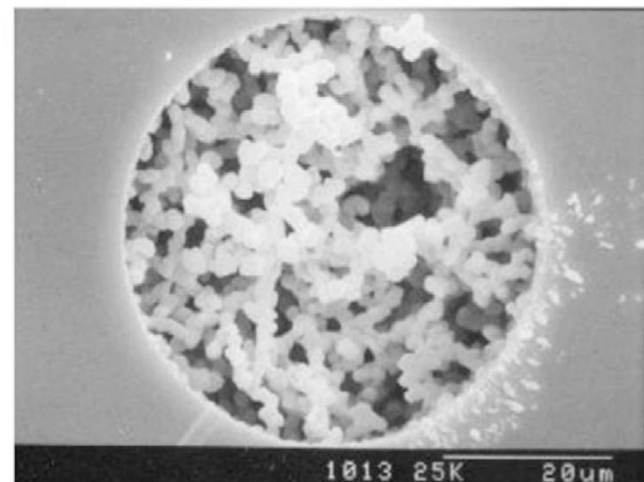
100 μm



75 μm

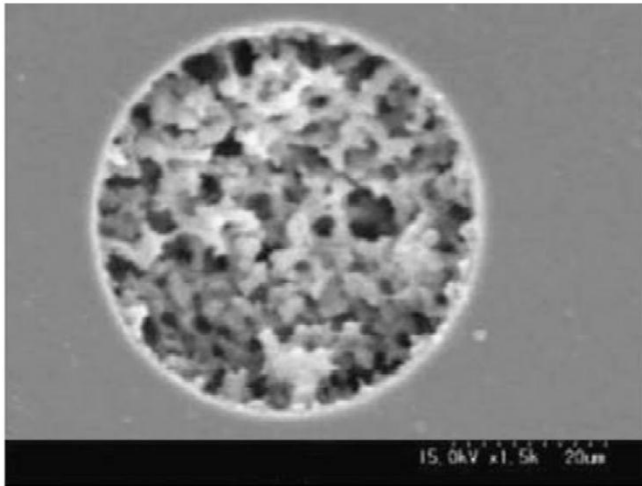


50 μm



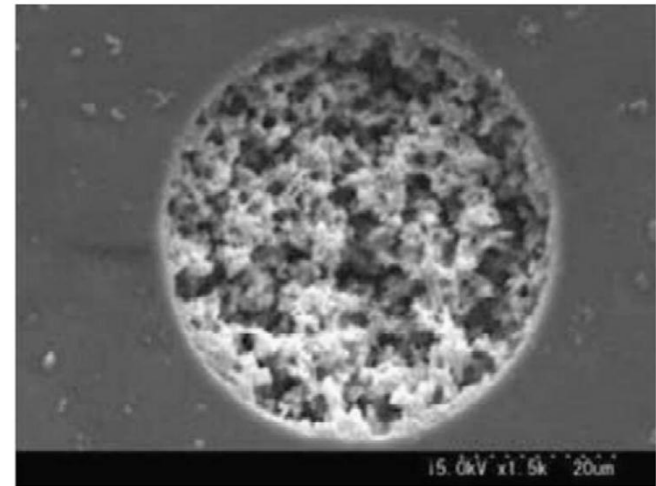
RADIÁLNÍ HETEROGENITA, ÚPRAVA SMĚSI

50 μm

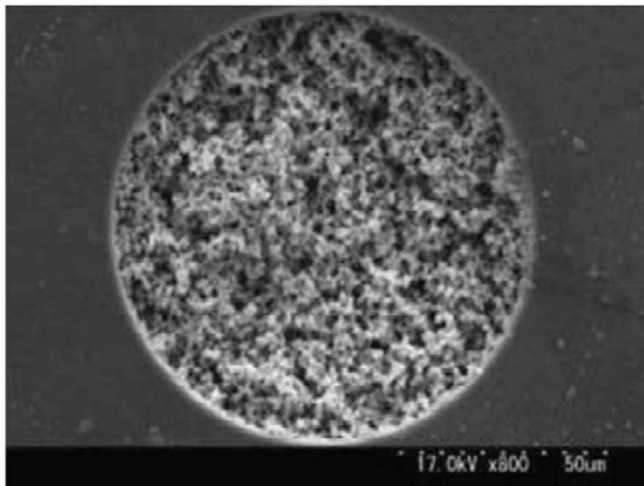


(methyltrimethoxysilan)

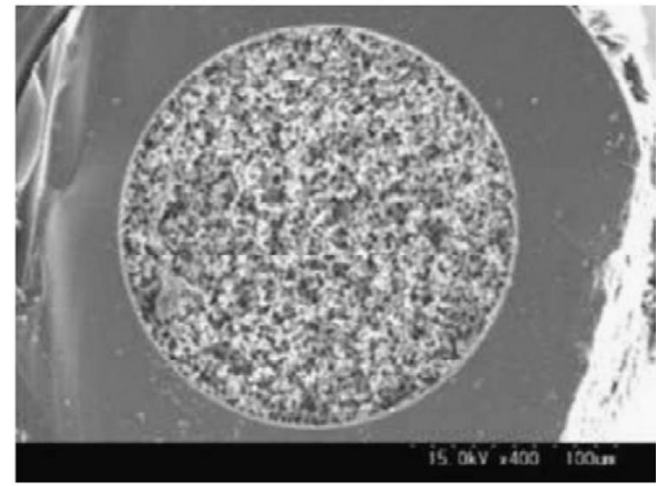
50 μm



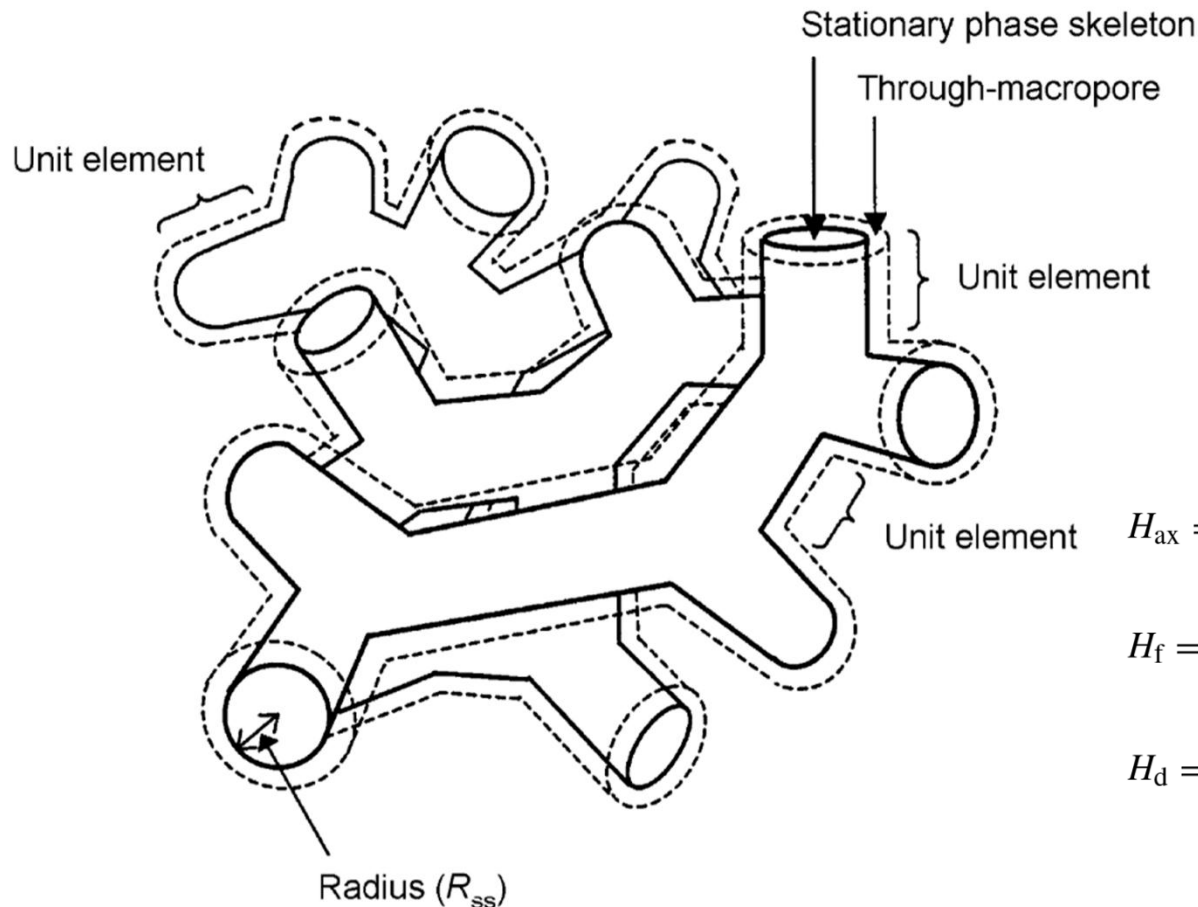
100 μm



200 μm



(MATEMATICKÉ) MODEL



$$H = H_{ax} + H_f + H_d$$

- Podélná difúze
- Mass transfer
- Difúze v pórech

$$H_{ax} = \frac{2D_L}{u_F}$$

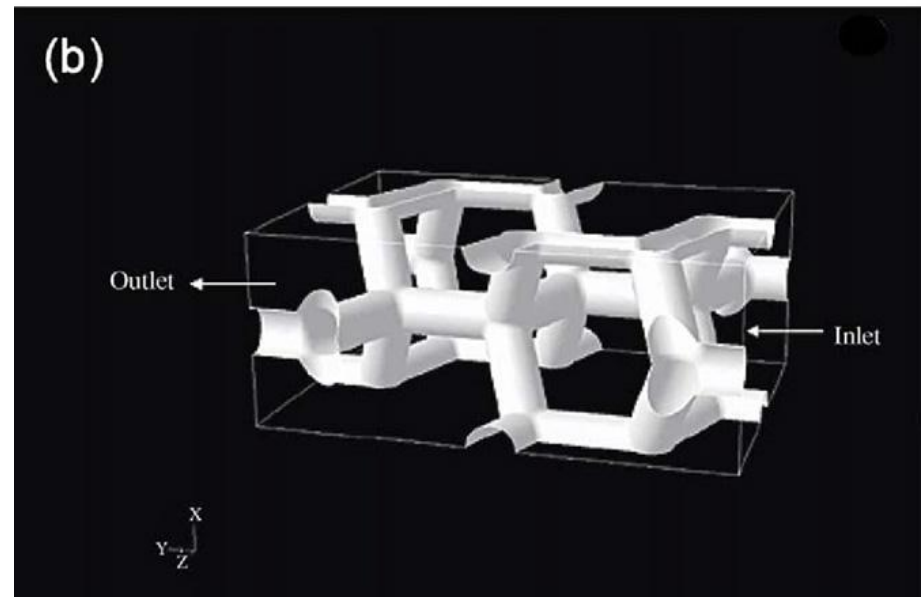
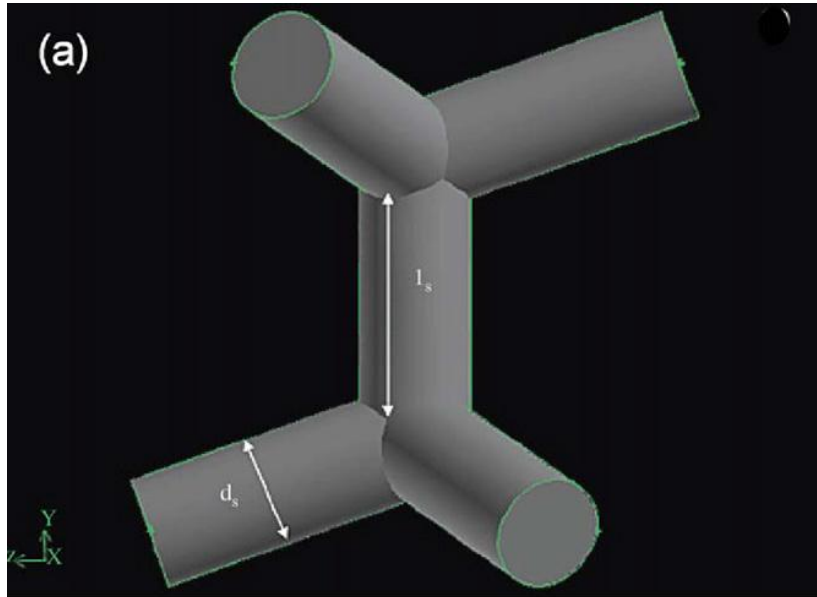
$$H_f = 2u_F \frac{(1 - \epsilon_e)(R_{ss}/2k_f)[\epsilon_i + (1 - \epsilon_i)K_a]^2}{[\epsilon_e + (1 - \epsilon_e)[\epsilon_i + (1 - \epsilon_e)K_a]]^2}$$

$$H_d = 2u_F \frac{(1 - \epsilon_e)(R_{ss}^2/8D_e)[\epsilon_i + (1 - \epsilon_i)K_a]^2}{[\epsilon_e + (1 - \epsilon_e)[\epsilon_i + (1 - \epsilon_e)K_a]]^2}$$

R_{ss} – určeno pomocí SEM

Náhodné uspořádání propojených válců porézního silikagelu obklopené kruhovými průtočnými póry.

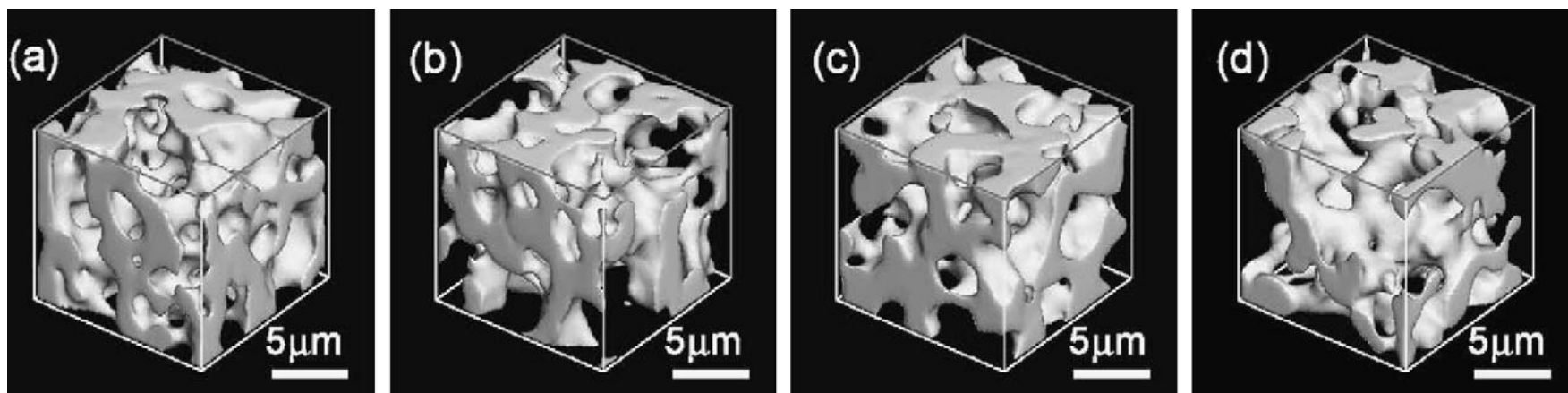
(MATEMATICKÉ) MODEL Y



Sít' válcovitého skeletonu. Všechny domény jsou stejné, skelet je tvořen krátkými válcovitými trubičkami umístěnými do tetraedru. Průtočné póry jsou vše ostatní.

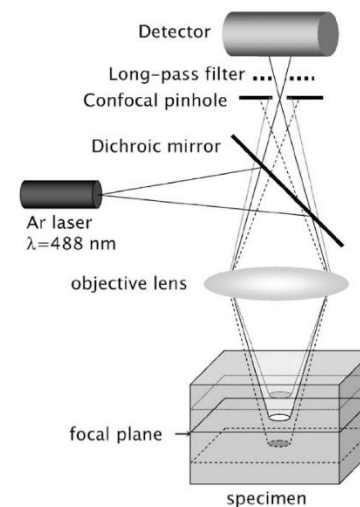
REKONSTRUKCE STRUKTURY

Konfokální mikroskopie a rekonstrukce pomocí zobrazovacích technik

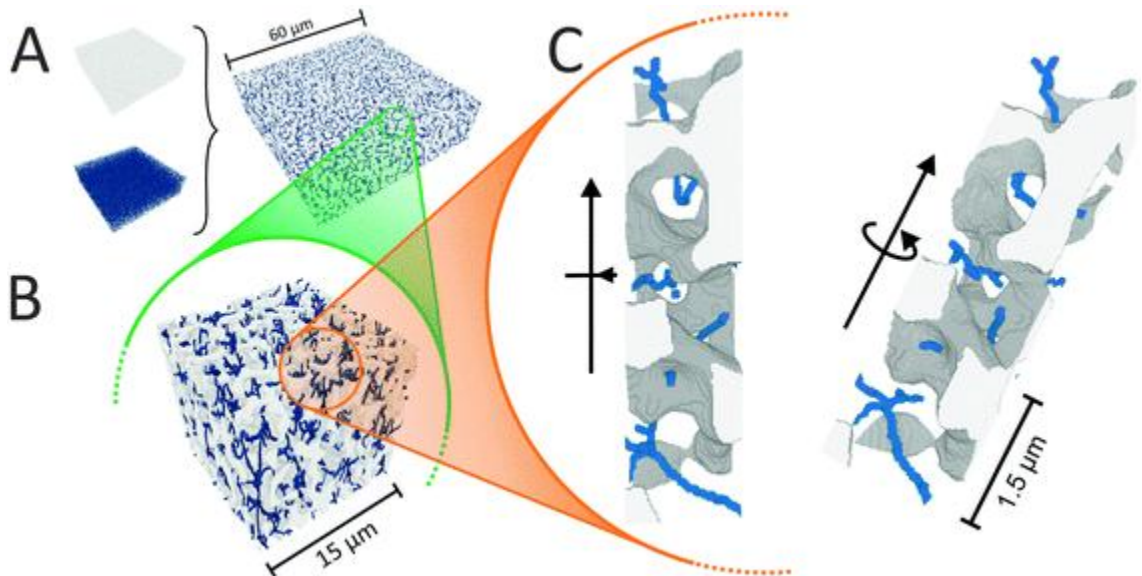
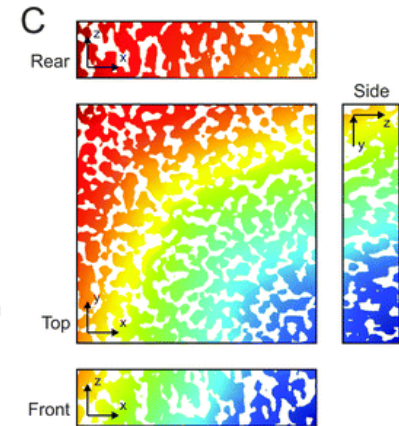
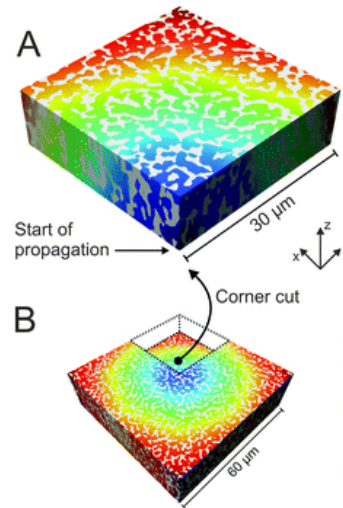
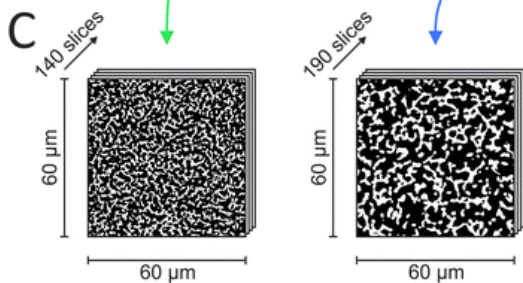
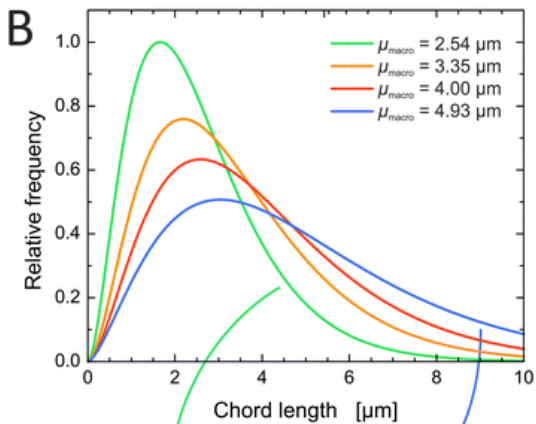
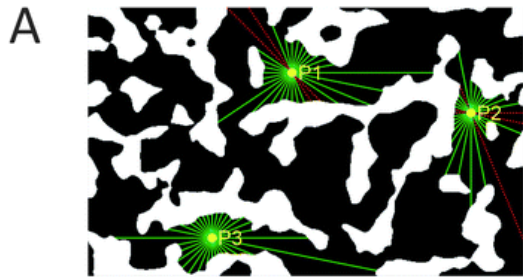


Vliv experimentálních podmínek

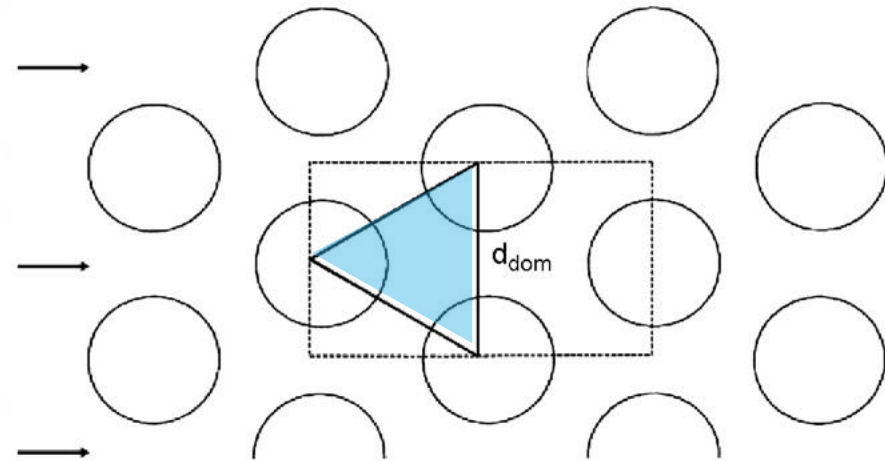
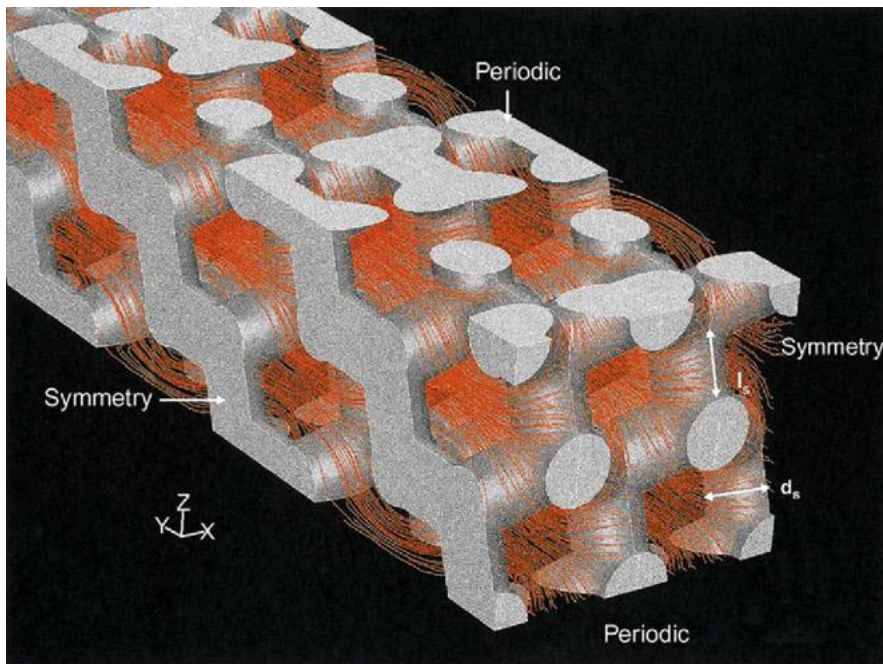
- Rostoucí koncentrace katalyzátoru hydrolýzy (HNO_3)
- Jiná koncentrace polyethylenoxidu
- Jiná aditiva



REKONSTRUKCE STRUKTURY



FLUIDNÍ DYNAMIKA



Doména

Skeleton + Průtočný pór

Odpovídá velikosti částic v plněných kolonách

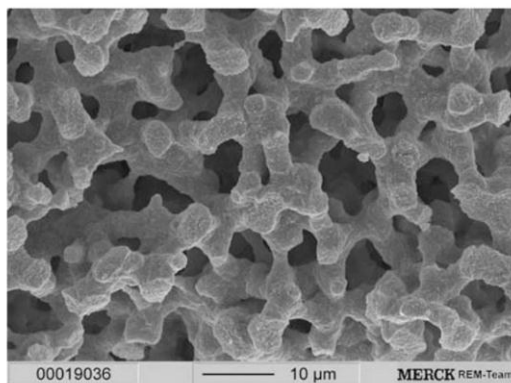
$$h = \frac{H}{d_{dom}} = 0.8$$

(pro vysoce homogenní monolit)

~ 60 % podélná difúze

PERMEABILITA

Definována velikostí, tvarem a distribucí průtočných pórů



Strukturní charakteristika

$$K_F = l^2 \frac{\varepsilon_0^3}{(1 - \varepsilon_0)^2}$$

l – délkový parametr odpovídající velikosti, distribuci a zakřivení průtočných pórů

Ekvivalentní velikost částic (permeabilita)

$$\frac{u_{sf}}{d_{perm}^2} = - \frac{\varepsilon_b^3}{180\eta_{mp}(1 - \varepsilon_b)^2} \frac{\Delta p}{L}$$

Ekvivalentní velikost částic (disperze)

$$d_{disp} = \left[30D_{eff} C \frac{[\varepsilon_b + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_b)m]^2}{\varepsilon_p^2(1 - \varepsilon_b)m^2} \right]^{1/2}$$

ÚČINNOST

Monolitické (silikagelové) fáze

Účinnost: 3 – 5 μm částice

Permeabilita: 5 – 10 μm částice

Rychlá analýza?

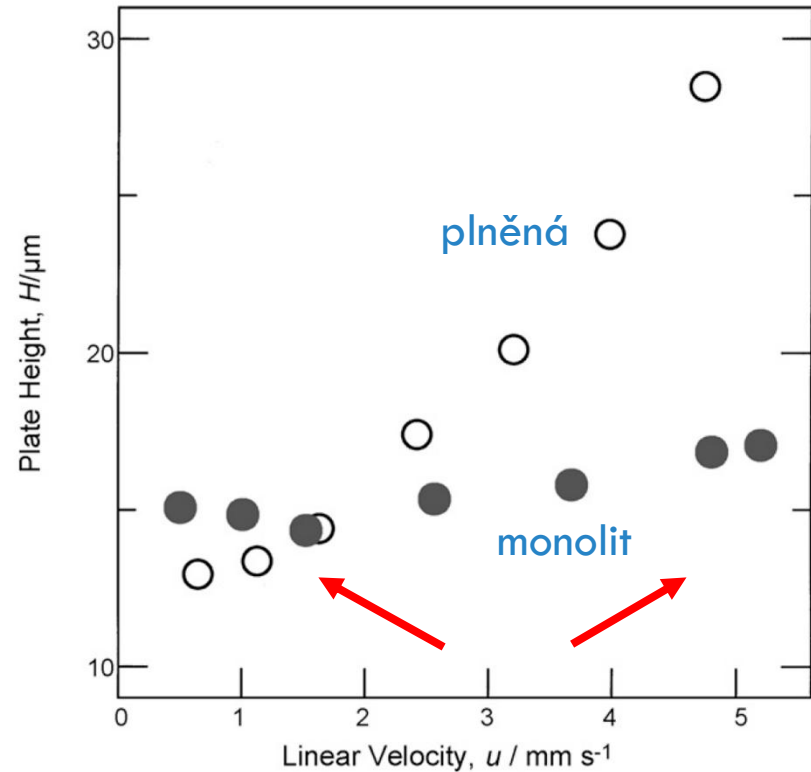
Krátká kolona, malé částice/doména

Účinná separace?

Větší doména, větší částice

Jak zlepšit účinnost (monolitických) kolon?

- 1) lepší radiální hustota (homogenita)
- 2) snížit průměr pórů a skeletonu (nevýhoda nižší K_F)
- 3) snížit rozptyl ve velikostech skeletu

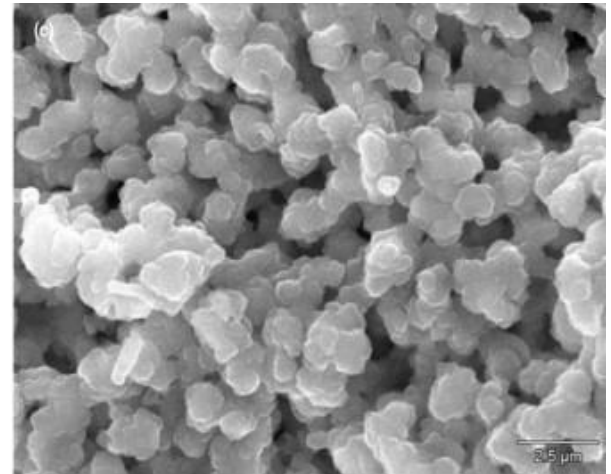
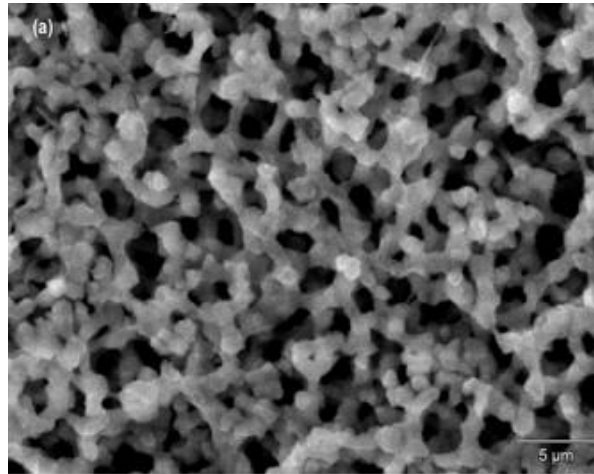


VNITŘNÍ STRUKTURA

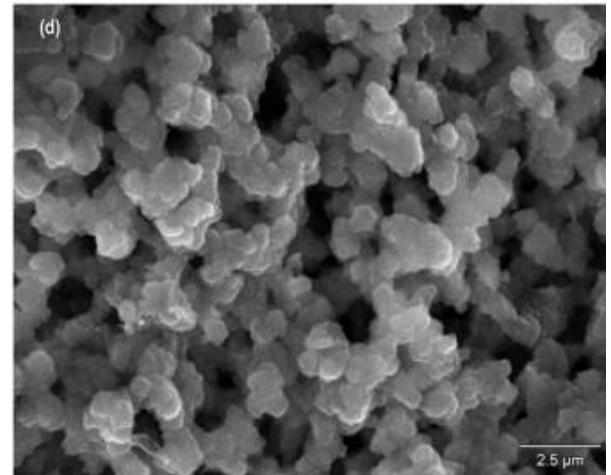
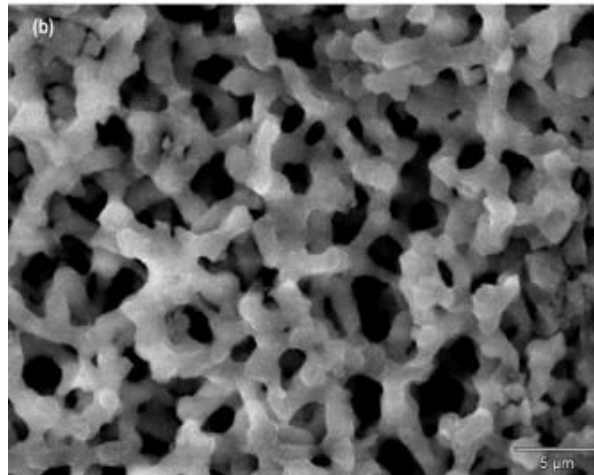
ID 2 mm

ID 3(.2) mm

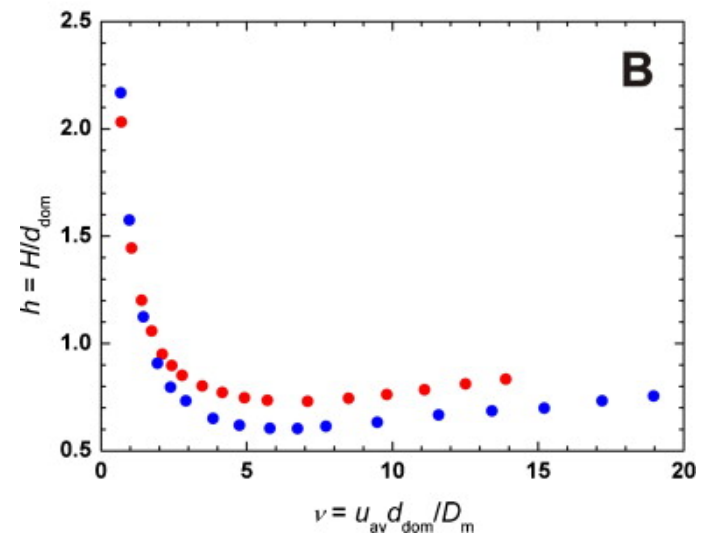
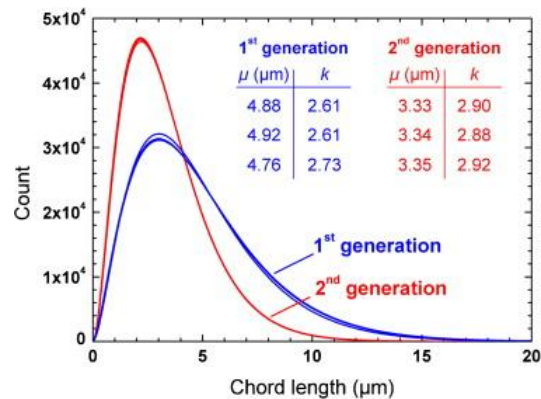
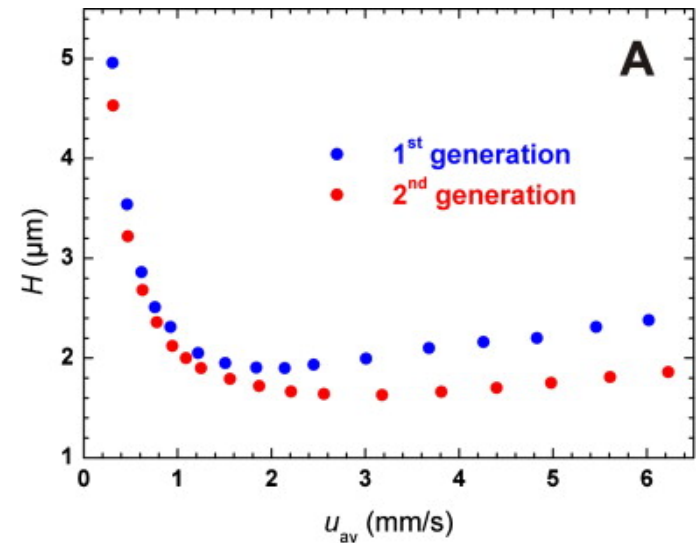
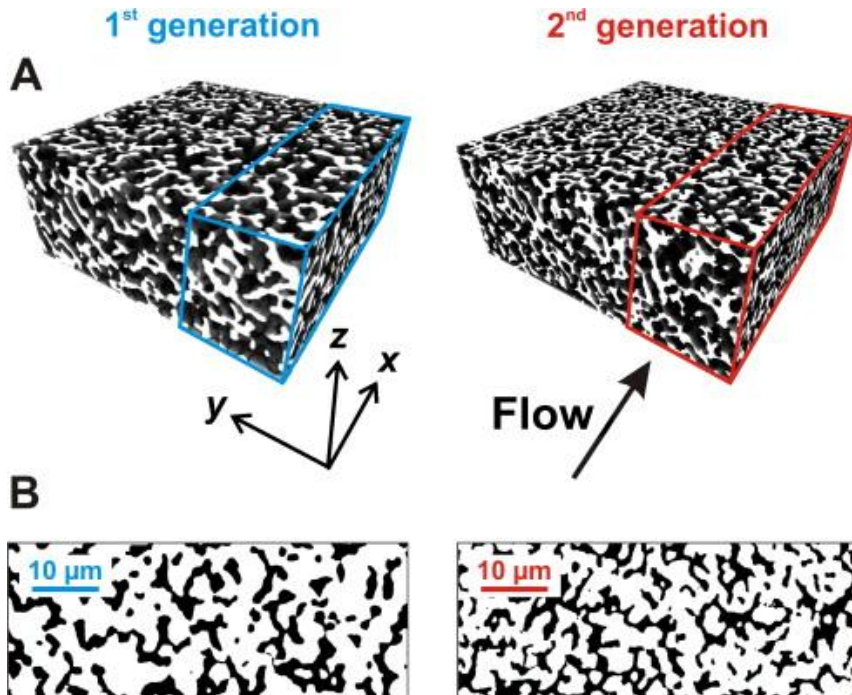
První generace



Druhá generace



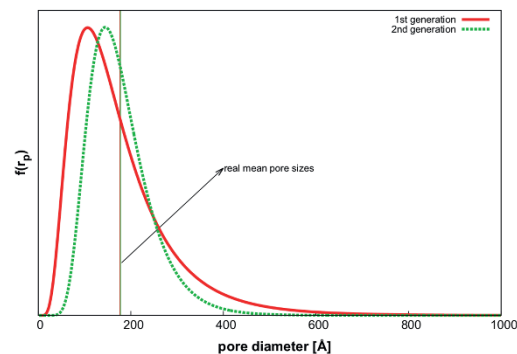
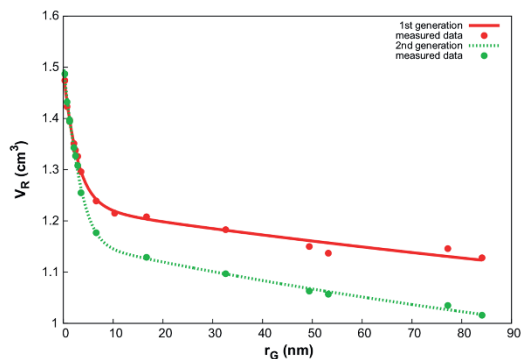
DRUHÁ GENERACE



DRUHÁ GENERACE

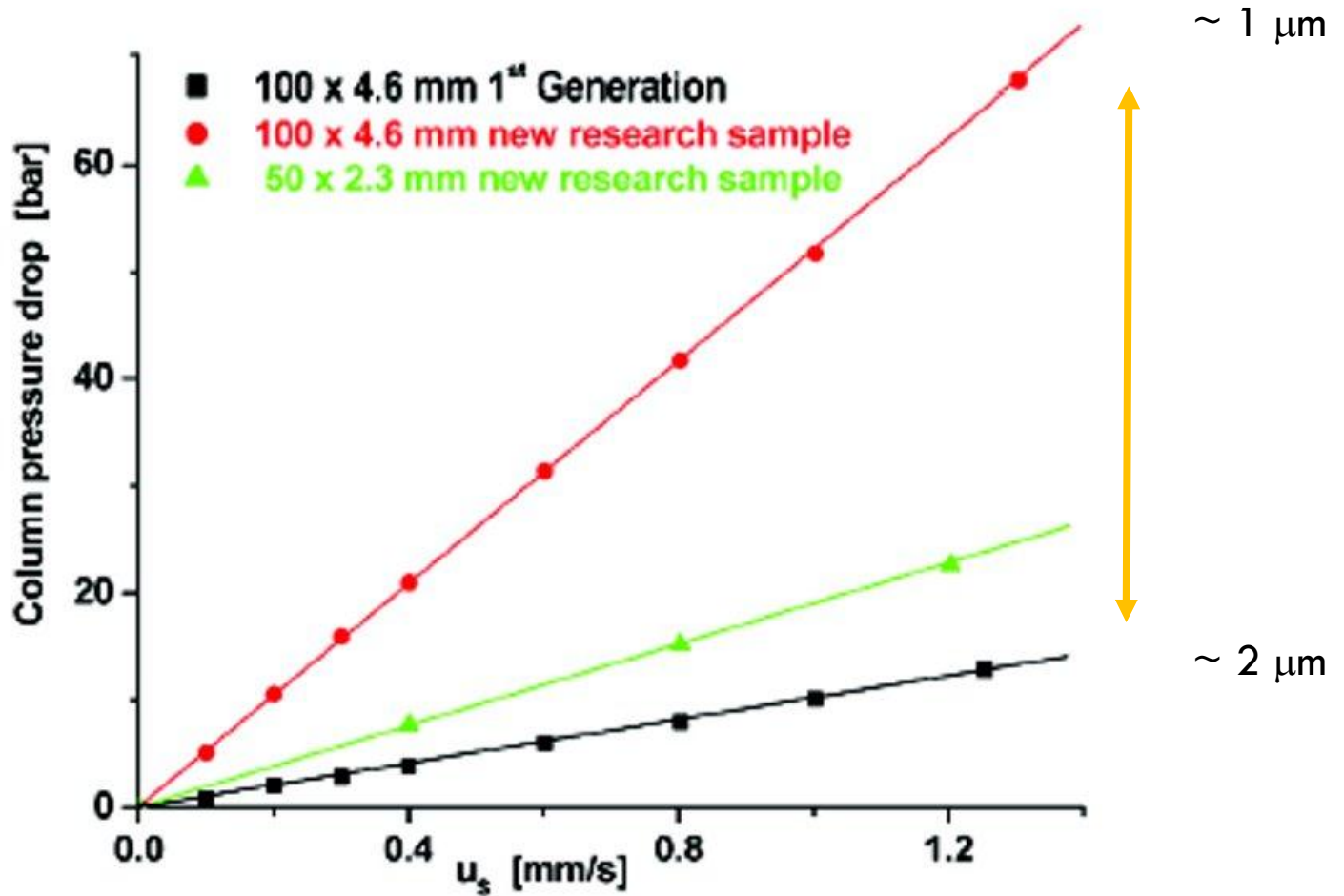
Inverzní chromatografie stérické výluky

	Monolithic column	
	1G	2G
V_0 (cm ³)	1.225 ± 0.011	1.160 ± 0.007
r_0 (μm)] Průtočné póry	1.545 ± 0.280	0.949 ± 0.075
V_p (cm ³)	0.265 ± 0.007	0.343 ± 0.008
$r_{p,0}$ (nm)] Mesopóry	7.446 ± 0.326	8.297 ± 0.318
σ Rozptyl	0.580 ± 0.093	0.369 ± 0.120
χ^2	3.465×10^{-5}	6.659×10^{-5}
μ_{1,r_p} (nm)	8.810	8.882

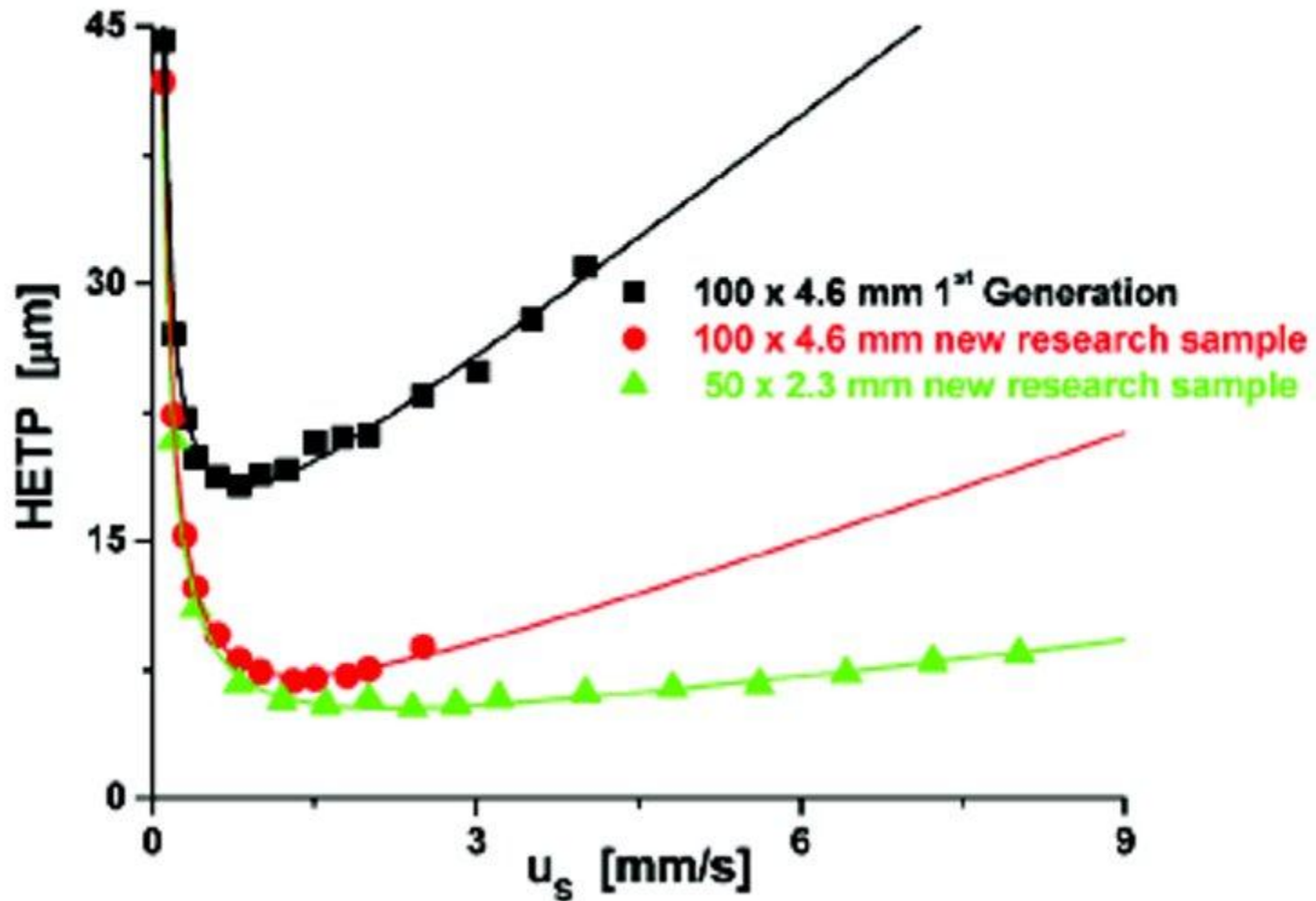


DRUHÁ GENERACE

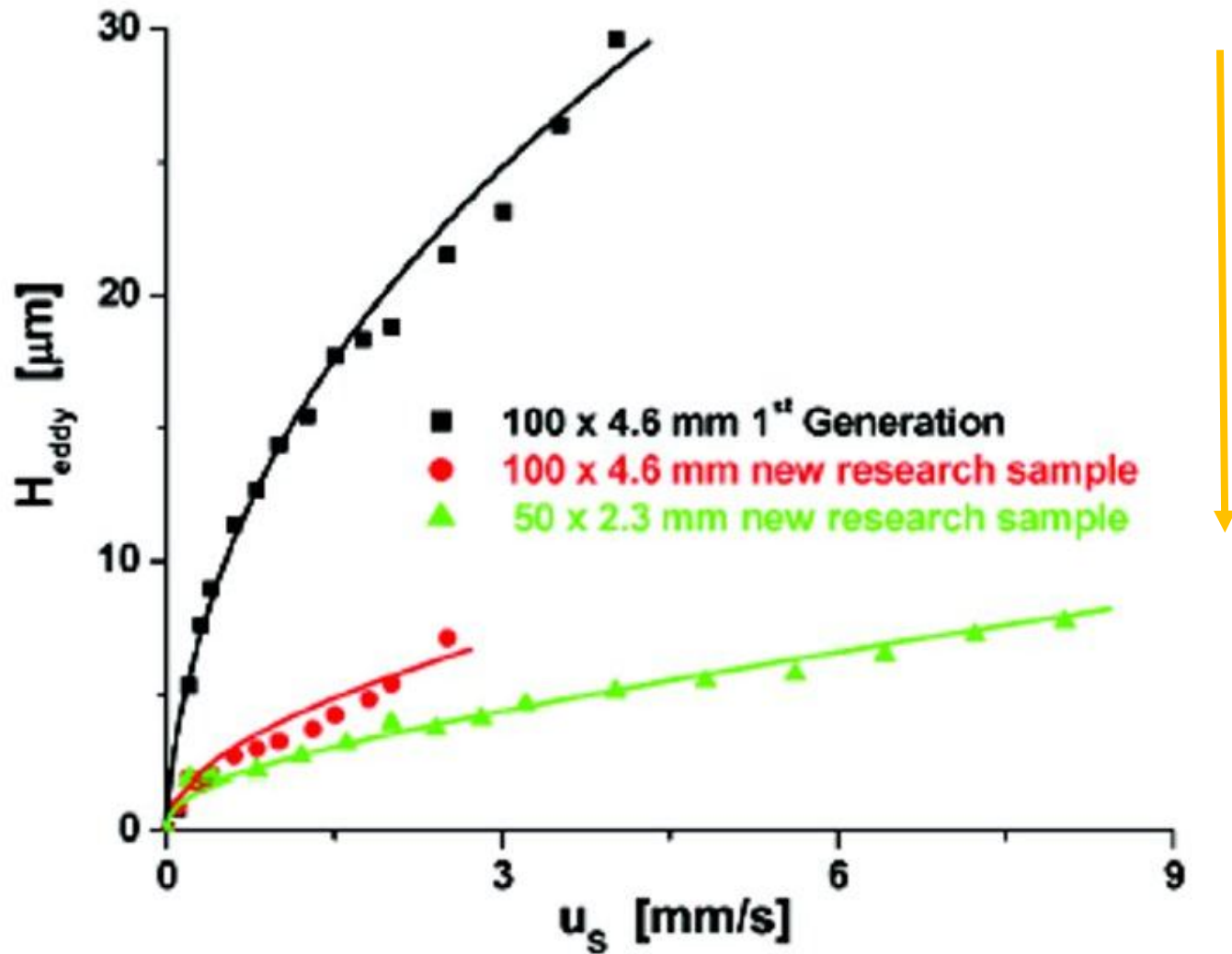
Snížení velikosti domény & zmenšení průtočných pórů & zlepšení homogenity



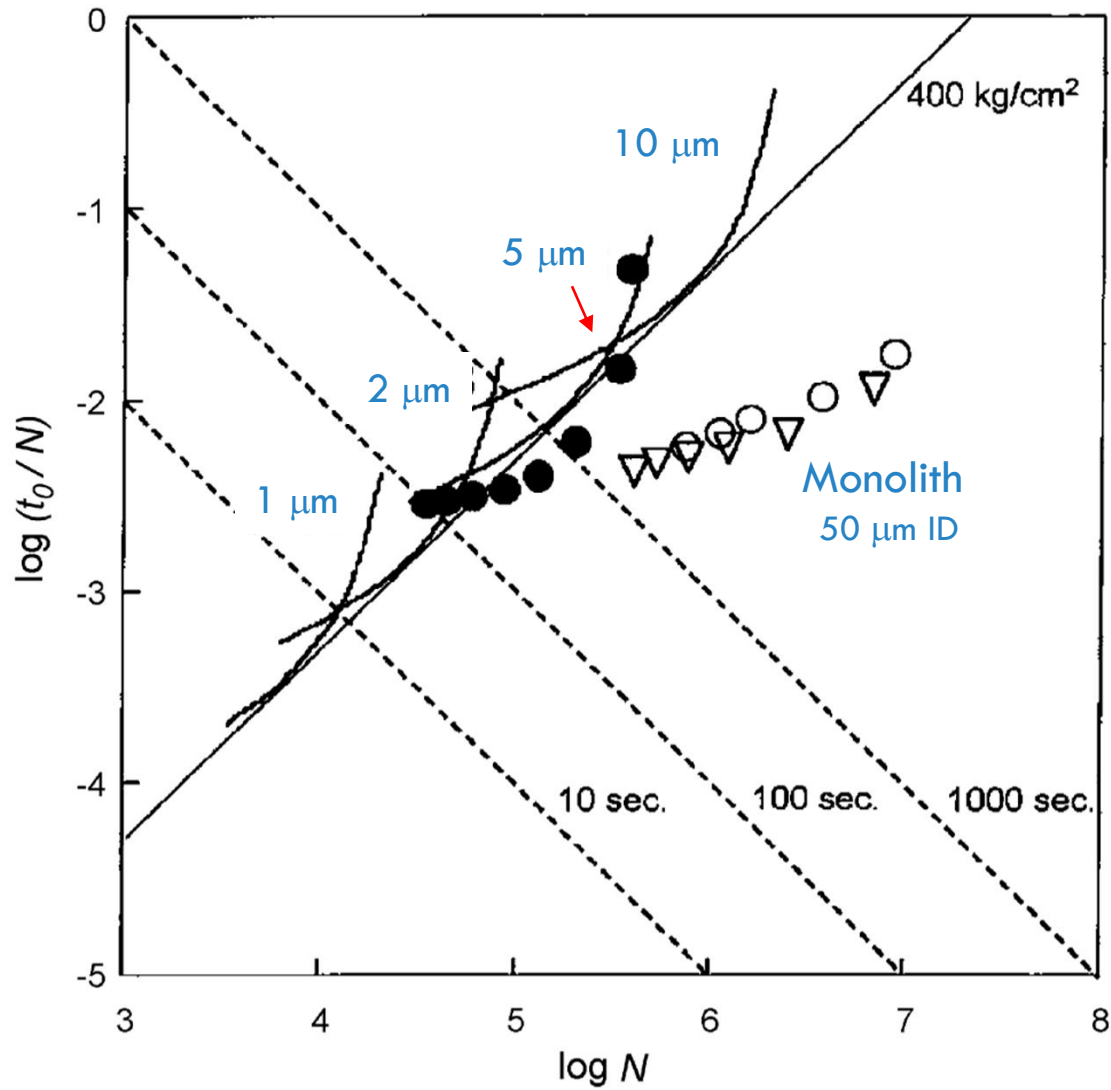
DRUHÁ GENERACE



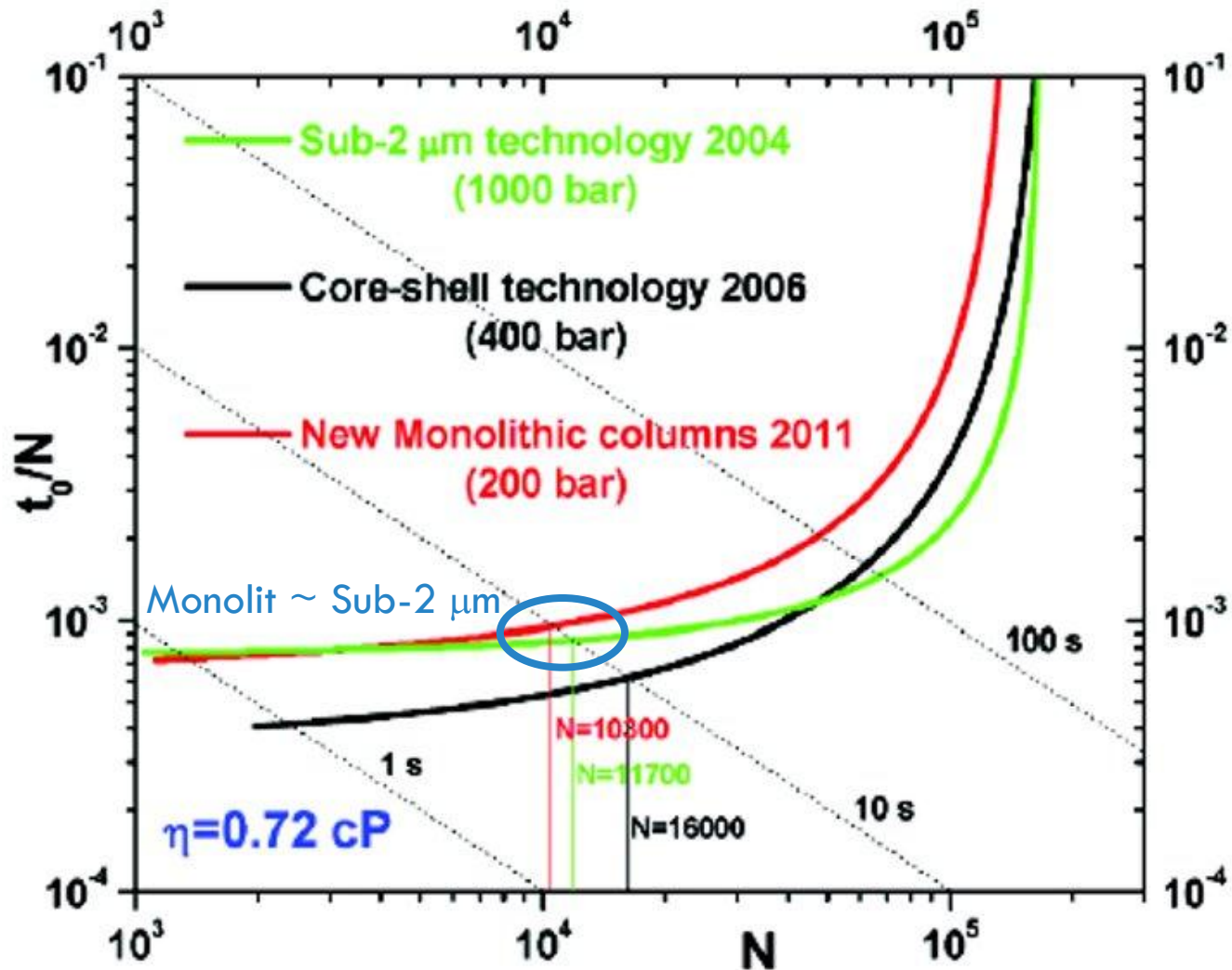
VLIV PODÉLNÉ DIFÚZE



KINETIC PLOT



DRUHÁ GENERACE



IMPEDANCE KOLONY

$$E = \frac{t_M}{N^2} \frac{\Delta p}{\eta} = \frac{H^2 \varepsilon_T}{K_F}$$

- Plněné kolony 3000
- Monolity 250 – 800
- OTC 32 (maximum)

Vztah mezi rychlostí analýzy (t_M), účinností (N), pracovním tlakem (Δp) a viskozitou mobilní fáze (η)

Zvýšení impedance kolony

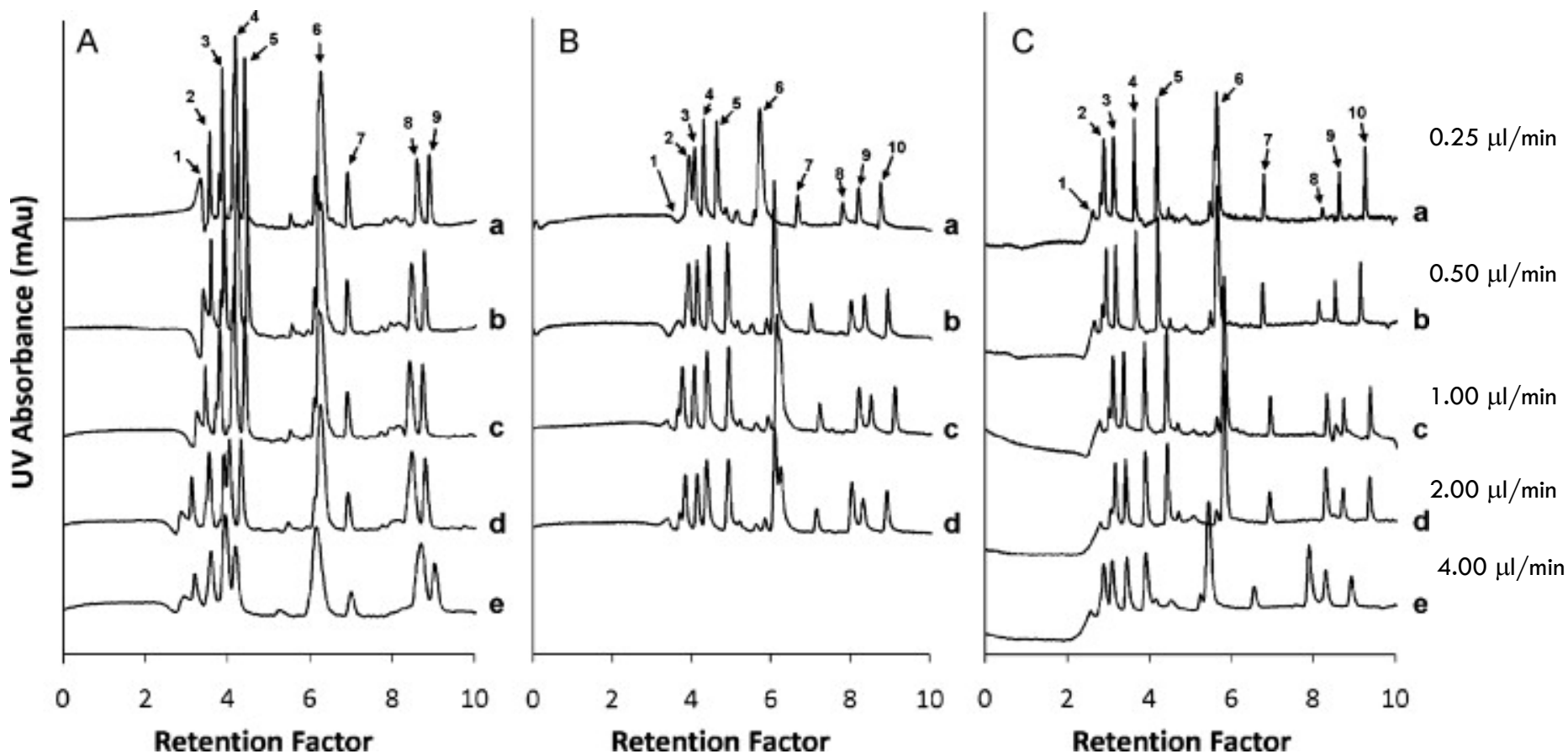
- 1) nižší viskozita mobilní fáze (zvýšení pracovní teploty)
- 2) vyšší tlak (spojení kolon)
- 3) redukce heterogenity stacionární fáze (radiální i domény) a velikosti domény
- 4) nižší K_F (zvýšení objemu průtočných pórů, pozor na mechanickou stabilitu)

CYTOCHROM C, DIGEST

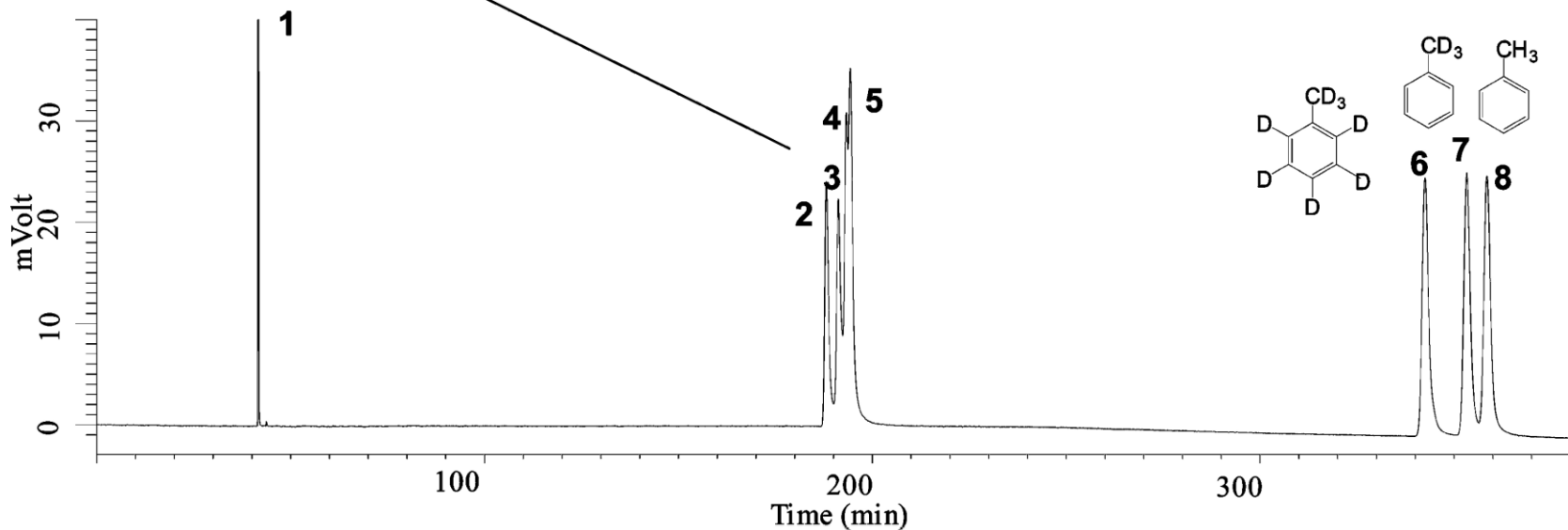
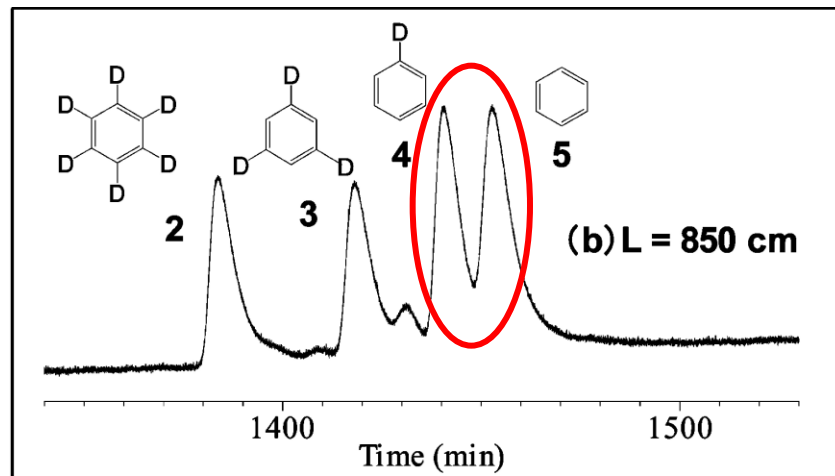
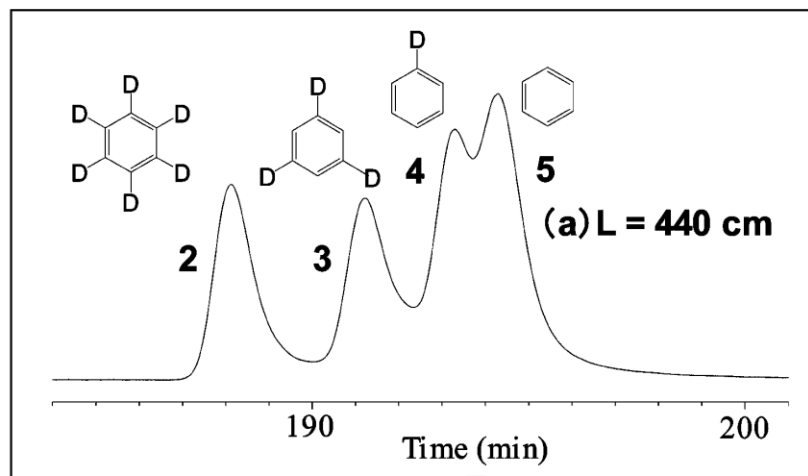
3 μm Porézni

2.7 μm Core-shell

Monolit



1 000 000 PATER



„*Science is organized knowledge.
Wisdom is organized life.*“

Immanuel Kant

