

## 40 LET OD VYTAŽENÍ PRVNÍ ČESKOSLOVENSKÉ KŘEMENNÉ KAPILÁRNÍ KOLONY

Motto: „*Gas chromatography is like an international building into the construction of which scientists from every country have put at least one brick.*“ E. Cremer

Šedesátá léta minulého století byla svým způsobem v naší novodobé historii ojedinělá, protože docházelo k bouřlivému rozvoji nejen v kulturní oblasti, ale i v oblasti vědecké. Rád bych zmínil jednu specifickou oblast, a sice oblast separačních chromatografických metod, ve které patřilo Československo k tehdejší světové špičce, a často se hovoří v této souvislosti o československé chromatografické škole. Významnou úlohu hrál, vedle celé řady dalších pracovišť, tehdejší Ústav analytické chemie ČSAV v Brně.

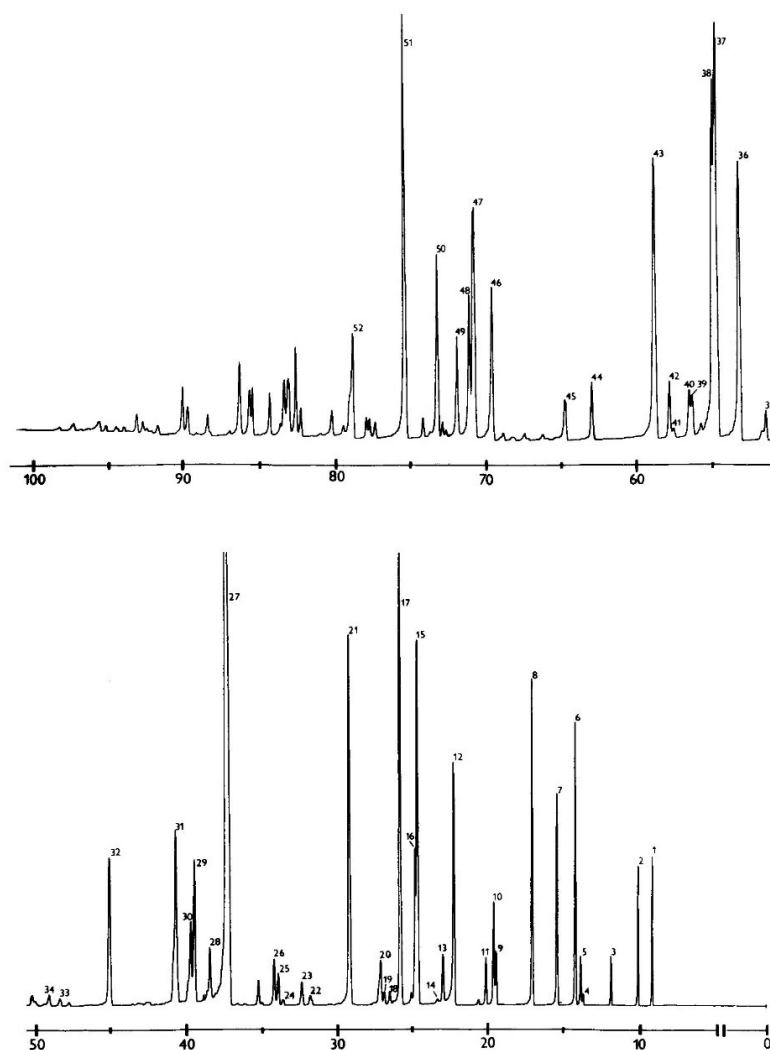
Jednou z důležitých oblastí byla plynová chromatografie a celá řada souvisejících věcí, které se zdají být dnes zcela samozřejmé, probíhala rychlým vývojem, např. kolony, detektory atd. Počátek moderní plynové chromatografie se datuje do roku 1952, kdy A. J. P. Martin a A. T. James publikovali zásadní práci o rozdělovací chromatografii plyn-kapalina a v témže roce získali A. J. P. Martin a R. L. M. Synge Nobelovu cenu za rozdělovací chromatografii. Přes nepříznivou mezinárodní situaci probíhala poměrně intenzivní výměna informací a jedním takovým zlomem bylo symposium v Amsterdamu v roce 1958 (500 účastníků z 18 zemí včetně Sovětského svazu, Československa, Maďarska a NDR), kde byly prezentovány výsledky výzkumu a vývoje v oblasti ionizačních detektorů, teplotního programování a kapilárních kolon, které vynalezl M. J. E. Golay, který ve své zprávě z 5. září 1956 pro firmu Perkin-Elmer napsal, že ... náplňovou kolonu je třeba uvažovat jako několik kapilárních kolon, jejichž průřez odpovídá prostoru kolem pevných částic... Na výše zmíněném symposiu přednesl zásadní příspěvek o vlivu různých parametrů na účinnost kapilární kolony a její výhody ve srovnání s kolonou náplňovou. Vyvrcholením jeho prezentace byla ukázka dvou chromatogramů, dělení *meta* a *para* xyleny, do té doby nemyslitelné, a dělení všech izomerů hexanu v 9 min. Pro zajímavost – jeho příspěvek ve Sborníku symposia čítal 21 stran textu a obsahoval 93 rovnic, ale ne chromatogramy.

Ačkoliv první kolony používané Golayem byly skleněné, probíhala první dekáda kapilární plynové chromatografie ve znamení kovových kapilár (nerezová ocel a v malé míře měď). Pamětníci si určitě vzpomenu na oblíbenou nerezovou kapilární kolonu smočenou skvalanem, nicméně vývoj v úpravě vnitřního povrchu skleněných kapilárních kolon postupně pokročil natolik, že v letech 1970–1972 začaly být kovové kapilární kolony vytlačovány skleněnými. K většímu rozšíření skleněných kapilárních kolon v tuzemských laboratořích přispěla i výroba přístrojů na jejich tažení v Ústavu analytické chemie ČSAV v Brně (K. Tesařík). Ani sklo však nebyl ideál-

ní materiál vzhledem k náročnosti úprav vnitřního povrchu kapilárních kolon a vzhledem k jejich křehkosti. Po letech dalšího vývoje patentovali a publikovali v roce 1979 R. Dandeneau a E. Zerenner, pracovníci firmy Hewlett-Packard v Avondale v USA, která se kromě jiného zabývala vývojem světlovodných vláken, myšlenku využít stávající technologii pro tažení křemenných kapilárních kolon a otevřeli tak další kapitolu v historii chromatografie.

První křemenná kapilární kolona u nás spatřila světlo světa v roce 1981. Rychlý vývoj v této oblasti byl dán tím, že již existovala Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů, společné pracoviště VŠCHT a ČSAV se znalostmi z přípravy světlovodných vláken na světové úrovni, a Laboratoř syntetických paliv na VŠCHT zabývající se vedle chemie adamantanu a jeho derivátů také vývojem analytických metod v oblasti kapilární plynové chromatografie. Základní rozdíl v přípravě skleněných a křemenných kapilár spočívá v teplotě, na kterou je nutno ohřát skleněnou (650 °C až 700 °C) a křemennou (2000 °C až 2100 °C) trubici při tažení, abychom dostali kapiláru o tloušťce stěny 1 až 2 mm pro sklo a 20 až 60 μm pro křemen. Křemenné sklo je proti multikomponentnímu (Sial, Simax) chemicky odolnější a má vyšší pevnost. Tyto vlastnosti umožňují připravit ohebné kapiláry, jejichž vnější povrch však musí být chráněn vhodným polymerem proti mechanickému poškození a hlavně proti působení vzdušné vlhkosti a kyslíku. Jako materiál pro přípravu křemenných kapilárních kolon byl používán téměř výhradně tavený přírodní křemen z n.p. Sklotas Svor. Syntetický křemen (fused-silica) připravovaný reakcí chloridu křemičitého s vodní parou při vysoké teplotě byl v té době prakticky nedostupný. Kapiláry byly taženy na speciálním zařízení vyvinutém pro tažení optických vláken rychlostí 1 až 2 m s<sup>-1</sup> a nezbytné korekce během procesu tažení byly prováděny pomocí zpětnovazebných obvodů s využitím tažené kapiláry jako dobrého vodiče světla.

První křemenné kapilární kolony byly pokryty vrstvičkou silikonového polymeru, ale jak se ukázalo, nebylo to vhodné řešení. Čtenáři si jistě dovedou představit trpké zklamání výzkumníků, když po umístění testované kapilární kolony do termostatu chromatografického přístroje Chrom 5 nebyl na detektoru zaznamenán žádný signál a po otevření termostatu se na výzkumníky dívala popraskaná a rozježená kapilární kolona. Silikonový polymer nebyl vhodný z mnoha důvodů, jednak pro svou nízkou teplotní stabilitu a jednak umožňoval rychlou difuzi vodní páry a kyslíku k povrchu kapilární kolony. Situace se zlepšila použitím embargovaných polyimidových laků, které byly stabilní až do teplot cca 300 °C, nepropouštěly plyny a páry, mohly být nanášeny v mnohem tenčí vrstvičce a které se nakonec podařilo dovézt stejnými cestami jako tehdy embargované počítače. Do vývoje polyimidových laků se postupně zapojila i tehdejší Katedra polymerů



Obr. 1. Chromatogram benzínu z katalytického reformování

VŠCHT. Souběžně s přípravou křemenných kapilárních kolon byly vyvíjeny metody smáčení jejich vnitřního povrchu, a to jak dynamická, tak statická, a metody jejich testování. Výsledkem celého dlouhého a náročného vývoje byly křemenné kapilární kolony srovnatelné se zahraničními kolonami, což přispělo k tomu, že se n.p. Laboratorní přístroje rozhodl koncem osmdesátých let je začít vyrábět pod značkou Silflex. Pro ilustraci je uveden na obr. 1 jeden z prvních chromatogramů, v tomto případě analýza benzínu z katalytického reformování. Na způsob výroby křemenných kapilárních kolon bylo uděleno Autorské osvědčení (Vodička L., Tříška J., Mostecký J., Götz J., Hayer M., Kuncová G.: Způsob výroby ohebných křemenných kapilárních kolon a zařízení k provádění způsobu. AO 240 116) a postup byl přihlášen k patentování do celé řady evropských zemí a do Spojených států. Velká většina přihlášek prošla úspěšně celým řízením na rozdíl od patentového úřadu Spojených států, jehož námítky se překonat

nepodařilo. Na dalším vývoji křemenných kapilárních kolon a jejich uvedení do výroby se podepsal rozpad týmu koncem osmdesátých let, malý zájem výrobce a zrušení Ústavu chemie skelných a keramických materiálů ČSAV v roce 1993. Prakticky ve stejné době probíhal vývoj křemenných kapilárních kolon i na Slovensku (J. Doupovec, Fyzikální ústav ČSAV Bratislava), který skončil úspěšněji, protože tyto křemenné kapilární kolony byly cca. v první polovině devadesátých let vyráběny pod značkou Spira KI v a.s. Lachema Brno.

Jestliže se ale vrátíme k mottu uvedenému na začátku tohoto zamyšlení, není pochyb o tom, že přes všechny peripetie, jak už to v životě bývá, položili do světové chromatografické stavby všichni výzkumníci podílející se na vývoji křemenných kapilárních kolon alespoň tu jednu příslovečnou cihlu.

Jan Tříška