

TỔNG HỢP SILICAGEN CHO SẮC KÍ LỚP MỎNG: MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HỆ SỐ DI CHUYỂN R_F

LÊ THỊ HOÀI NAM, ĐỖ XUÂN ĐÔNG, NGUYỄN THUYẾT NGÀ, LÊ KIM LAN,
NGUYỄN THUYẾT HẰNG, TRẦN THỊ KIM HOA

I. MỞ ĐẦU

Sắc kí là một trong những phương pháp phân tích vật lí hiện đại, đóng vai trò rất trong hoá học. Nó được ứng dụng rất rộng rãi trong hầu hết các ngành khoa học liên quan tới hoá học phân tích định tính, định lượng, điều chế các chất tinh khiết, xác định các hằng số hoá lí... [1 - 8].

Một trong các phương pháp sắc kí là sắc kí lớp mỏng (SKLM). Bằng phương pháp SKLM, chúng ta có thể tách hỗn hợp phức tạp nhiều cấu tử với độ nhạy cao, lượng phân tích nhỏ, tốc độ phân tích nhanh (có thể phân tích hàng loạt và biết kết quả sau vài phút) thao tác đơn giản... [10] Chính vì vậy mà SKLM hiện nay vẫn được ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghiệp khác nhau, đặc biệt trong hoá hữu cơ, hoá sinh và hoá dược. Trong SKLM, silicagen là một trong những chất hấp phụ quan trọng nhất và được sử dụng rộng rãi nhất [6, 7, 10 - 12].

Hiện nay silicagen dùng cho mục đích SKLM nói chung chủ yếu vẫn phải mua từ nước ngoài, từ Pháp, Đức, Mỹ... nhất là các silicagen của hãng Merck được ưa chuộng và được tin nhiệm trên thị trường Việt nam. Để đáp ứng nhu cầu nghiên cứu khoa học trong nước, không phải nhập ngoại silicagen, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu, sản xuất silicagen cho SKLM bằng các nguyên liệu trong nước. Kết quả, chúng tôi đã thu được silicagen có các thông số kĩ thuật tương đương Merck của Đức sẽ được trình bày dưới đây.

II. THỰC NGHIỆM

1. Nghiên cứu tổng hợp silicagen cho SKLM

Người ta có thể điều chế silicagen cho SKLM bằng các phương pháp khác nhau. Để có được silicagen đặc biệt tinh khiết người ta đã điều chế bằng phương pháp trao đổi ion. Phương pháp này thường giá thành cao và năng suất thấp. Nâng cao tính năng, hiệu quả và giảm giá thành vật liệu tổng hợp là chủ đề rất được quan tâm của các nhà khoa học. Thông thường người ta điều chế silicagen cho SKLM bằng tác dụng một số nguồn silic khác nhau với các nguồn các axit vô cơ khác nhau. Trong công trình này chúng tôi đã điều chế silicagen theo phương pháp trung hoà natrisilicat bằng axit sunfuric theo phản ứng sau [1]:



Để tổng hợp các mẫu silicagen có diện tích bề mặt riêng khác nhau, chúng tôi đã thay đổi nồng độ axit, nồng độ thủy tinh lỏng ban đầu và điều chế tại các giá trị pH khác nhau. Tại pH

thấp ta sẽ thu được các silicagen có diện tích bề mặt cao. Điều này phù hợp với các kết quả trong tài liệu [2].

2. Các phương pháp nghiên cứu đánh giá silicagen

a. Đánh giá khả năng tách của silicagen bằng hệ số di chuyển R_f

Để hiểu rõ bản chất và đánh giá khả năng tách của silicagen điều chế dùng cho SKLM người ta thường sử dụng đại lượng đặc trưng quan trọng về mức độ tách trong SKLM đó là hệ số di chuyển R_f . Hệ số R_f được định nghĩa là tỉ số giữa khoảng cách từ tuyến xuất phát tới tâm vết sắc kí l và khoảng cách từ tuyến xuất phát tới tuyến dung môi l_0 , nghĩa là bằng tỉ số giữa đoạn đường chất tan đi được và đoạn đường dung môi, hoặc bằng tỉ số tốc độ di chuyển của chất tan và tốc độ của dung môi v_0 [3 - 5]:

$$R_f = l/l_0 \text{ hoặc } R_f = v/v_0$$

trong đó: $0 \leq R_f \leq 1$.

Như đã biết R_f có thể bị ảnh hưởng của một số yếu tố như độ sạch của chất hấp phụ, bề dày của lớp mỏng, độ tinh khiết của pha động, vị trí chất tan đưa lên lớp mỏng, ảnh hưởng của nhiệt độ, lượng mẫu đưa lên lớp mỏng... Chúng tôi đã dùng thông số R_f này để khảo sát chất lượng của silicagen điều chế được. Trong quá trình nghiên cứu khả năng hấp phụ và tách của silicagen, các yếu tố có thể gây ra biến đổi R_f được khống chế ở điều kiện không đổi.

Chúng tôi đã xác định hệ số R_f của các silicagen ở tại cùng một điều kiện thực nghiệm, cùng chất phân tích và cùng hệ dung môi.

b. Phương pháp BET

Diện tích bề mặt và kích thước lỗ của silicagen được xác định bằng phương pháp hấp phụ BET đối với N_2 ở 77K được đo trên máy ChemBET (Quantarhome, Mỹ) và được đo tại Viện xúc tác Lyon.

c. Phương pháp kính hiển vi điện tử

Kích thước hạt silicagen được đo bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét trên máy 5300 của hãng Jeol-Nhật.

3. Chế tạo bản mỏng và phân tích bản mỏng

Kĩ thuật làm bản mỏng và sắc kí lớp mỏng được thực hiện như tài liệu tham khảo [3].

Bản mỏng silicagen được tạo trên cơ sở silicagen với bột bó là $CaSO_4$ 10%.

– Chất cần phân tích: Cholesterol (công thức cấu tạo xem tài liệu [4]) và tạp chất trong sản phẩm thương phẩm đã được pha loãng trong dung môi axeton.

– Quá trình tách được chạy ở hệ dung môi n-hexan: etylaxetat = 4 : 1. Sau khi chạy xong, bản mỏng được sấy khô, phun axit H_2SO_4 10% và sấy tiếp đến khi có các màu của các chất xuất hiện và ta dùng thước đo để xác định R_f .

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

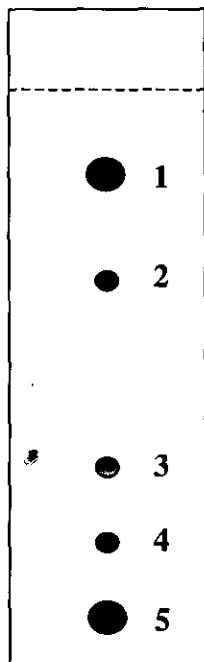
1. Tổng hợp silicagen

Các mẫu silicagen tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng khác nhau 150 m²/g, 300 m²/g, 350 m²/g, 400m²/g, 550 m²/g được đưa ra trong bảng 1.

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến hệ số di chuyển R_f

a. Ảnh hưởng của diện tích bề mặt đến hệ số di chuyển R_f

Trên các mẫu silicagen có diện tích bề mặt khác nhau, chúng tôi đã tiến hành đo các hệ số trình xác định R_f đã nêu trên đã và thu được sơ đồ sắc kí sau:



- 1- Cholesterol có màu nâu hồng ngọc
1. Tạp chất trong sản phẩm thương phẩm hoặc là đồng phân ở mạch nhánh -màu nâu nhạt.
2. Tạp chất trong sản phẩm thương phẩm hoặc là đồng phân ở mạch nhánh -màu ngọc nhạt.
3. Tạp chất trong sản phẩm thương phẩm hoặc là đồng phân ở mạch nhánh -màu ngọc đậm.
4. đồng phân ở mạch nhánh -màu ngọc đậm.
5. Mẫu ban đầu - màu nâu

Các nghiên cứu ảnh hưởng của diện tích bề mặt đến hệ số di chuyển R_f được đưa vào bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của diện tích bề mặt đến hệ số di chuyển R_f

S (m ² /g)	150	297	350	400	550
Kích thước trung bình của lỗ, A°		100			38
R _f	0,8	0,7	0,64	0,57	0,19
ΔR _f	0,31	0,24	0,23	0,21	0,11

ΔR_f ở đây là hiệu của hệ số di chuyển cholesterol và hệ số di chuyển của tạp chất gần nhất.

Từ kết quả này ta nhận thấy, hệ số di chuyển R_f tăng lên khi diện tích bề mặt của silicagen giảm xuống. Trong trường hợp này, R_f thay đổi phụ thuộc chủ yếu vào đoạn đường chất tan đi

được, có nghĩa là phụ thuộc vào tốc độ của chất tan đi được. Từ các số liệu thực nghiệm ta nhận thấy, khi diện tích bề mặt tăng kích thước mao quản giảm và số nhóm OH trên một đơn vị diện tích bề mặt tăng, kết quả này phù hợp với các tài liệu tham khảo [5 - 7, 14 - 15]. Việc tăng số nhóm OH và giảm đường kính mao quản khi tăng diện tích bề mặt, dẫn đến lực tương tác của silicagen (nhóm OH bề mặt) đến cholesterol tăng và mặt khác cholesterol khuếch tán chậm hơn, tất cả các yếu tố này dẫn đến giảm R_f khi tăng diện tích bề mặt riêng của silicagen.

Trên mẫu Đức ta đo được R_f bằng 0,65 ứng với diện tích bề mặt là 345,7 m²/g. So sánh kết quả đo của mẫu Đức với kết quả đo được trong bảng 1 (mẫu có diện tích bề mặt 350 m²/g) ta thấy R_f tương đương và ta có thể điều chế được silicagen có khả năng tách tốt tương đương mẫu Đức.

b. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hệ số di chuyển R_f

Quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt đến hệ số di chuyển R_f được nghiên cứu trên cùng silicagen có diện tích bề mặt là 297 m²/g. Chúng tôi đã dùng phương pháp sa lắng để tạo ra 7 mẫu silicagen có kích thước khác nhau (bảng 2). Kết quả bảng 2 cho ta thấy, khi thay đổi kích thước hạt hệ số di chuyển R_f gần như không thay đổi.

Bảng 2. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến hệ số di chuyển R_f

Mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Kích thước hạt	> (70*120)	(70*120)	(10*15)	(10*10)	(8*8)	(5*6)	(1*1) hoặc (1*2)
	μm	μm	μm	μm	μm	μm	μm
R_f	-	0,695	0,7	0,7	0,69	0,68	-

Trong quá trình thay đổi kích thước hạt này, R_f không thay đổi do tốc độ chất tan và tốc độ dung môi cùng thay đổi đồng thời theo một tỉ lệ nhất định. ở đây ta chỉ đưa ra kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt đến tốc độ dung môi bảng 3. Nhìn vào bảng 3 ta thấy khi kích thước hạt giảm tốc độ dung môi giảm. Điều này được giải thích trong SKLM dung môi thấm từ dưới lên trên do tác dụng của lực OH bề mặt, nên khi giảm kích thước hạt sẽ tăng diện tích mặt ngoài, số nhóm OH tương tác với dung môi tăng nên tốc độ thấm giảm.

Bảng 3. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến tốc độ dung môi

τ (phút)	L(chiều cao dung môi dịch chuyển ứng với thời gian τ), cm							
	M ₁ > (70 - 120) μm	M ₂ (70 - 120) μm	M ₃ (10 - 15) μm	M ₄ (10) μm	M ₅ (8) μm	M ₆ (5 - 6) μm	M ₇ (1 - 1) μm	Mẫu Đức
1	Không trắng được bản mỏng	6,0	4,0	3,9	3,5	3,0	Bản mỏng bị nứt	4
2,5		7,6	5,0	4,7	4	3,8		4,6
3		8,1	5,3	5,0	4,2	4,0		4,8
4		9,0	6,0	5,5	4,5	4,3		5,5
6		10	7,5	6,3	5,4	5,0		7
8		11,0	8	7,0	6,0	5,7		7,2

τ: Thời gian cần thiết để dung môi chạy được đoạn đường L.

Từ kết quả này ta nhận thấy, trên một loại silicagen có diện tích bề mặt xác định, muốn điều khiển tốc độ dung môi (cũng như tốc độ chất tan) ta chỉ cần thay đổi kích thước hạt silicagen. Kích thước hạt trung bình ~ 10 μm (mẫu 4) là kích thước hạt phù hợp dùng cho SKLM.

IV. KẾT LUẬN

Qua các kết quả nghiên cứu chúng ta có thể nhận rằng, tất cả các loại silicagen với diện tích bề mặt khác nhau đều có khả năng tách được các chất và hệ số di chuyển sẽ tăng khi diện tích bề mặt giảm.

Bằng các nguyên liệu trong nước sẵn có và rẻ tiền, chúng tôi đã tổng hợp được loại silicagen có diện tích bề mặt 300-350 m²/g với kích thước hạt khoảng 10μm có các tính chất tương tự silicagen của hãng Merk dùng cho SKLM.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. И. Е. Неймарк, Р.Ю.Щейнфий - Силикагелью, Егополучение, свойства и применение издательство, Наукова дуюова, Киев, 1973.
2. UK Patent Application. GB 2125780 A.
3. Kurt Randerath - Sắc kí lớp mỏng, Nhà xuất bản Y học dịch, 1974
4. И. Л. Кнунянц - Химический Энциклопедический словарь, Москва, 1983.
5. J. B. Peri, A. L. Hensley - The surface structure of silica gel, The Journal of Physical Chemistry 72(8) (1968) 2926-2933.
6. R. P. W. Scott - Silica gel and Bonded phases, Separation Science Series, John Wiley and Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1993.
7. J. D. Seader, E. J. Henley - Separation Process Principles, John Wiley and sons, New York-Chichester-Weinheim-Brishane-Singapore-Toronto, 1998.
8. Ivan Spenik, Gabriela Horvathova, Antonia Janacova, and Jan Krupcik - Determination of glibenclamide in human plasma by liquid chromatography and atmospheric pressure chemical ionization/MS-MS detection, J. Chromatography B 846 (2007) 222-229.
9. M. Adharvana Chari, and K. Syamasundar - Silicagel supported sodium hydrogensulfate as a heterogenous catalyst for high yield ynthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones, J. Molecular Catal. A 221 (2004) 137-139.
10. Viljem Pavli, and Vojko Kmetec - Fast separation of bacitracin on monolithic silica columns, J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis 36 (2004) 257-264.
11. Werner Kordel, Joeg Stutte, and Gisela Kotthoff - HPLC-sceening method to determine the adsorption coefficient in soil-comperison of immobilized humic acid and clay mineral phases for cyanopropyl columns, Scie. Ttal Enviroment 162 (1995) 119-125.