SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG ÁP SUẤT CAO VỚI HỆ THỐNG PHẢN ỨNG SAU CỘT ĐỂ TÁCH VÀ PHÁT HIỆN MỘT SỐ ION KIM LOẠI

Lê Như Thanh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

1. Mở đầu

Phương pháp sắc ký lỏng áp suất cao (SKLASC) đã được sử dụng rộng rãi để tách và phát hiện thành công nhiều hỗn hợp các ion kim loại [1, 2]. Chất tạo phức để rửa giải thông dụng nhất là axit α-hydroxyisobutyric. Một số chất rửa giải khác cũng được sử dụng như EDTA, axit lactic. Hai kỹ thuật thường được sử dụng là kỹ thuật sắc ký cặp ion và kỹ thuật sắc ký trao đổi ion. Hỗn hợp kim loại được quan tâm nhiều nhất là hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm [3]. Trong thời gian gần đây, cùng với sự phát triển của một số lĩnh vực như sản xuất các vật liệu mới, sản xuất các oxit đất hiếm tinh khiết. Nhu cầu tách và phát hiện hỗn hợp các ion kim loại, trong đó có chứa các ion đất hiếm và một số ion kim loại khác, đã được đặt ra ở Việt Nam. Trong công trình này, chúng tôi sử dụng chất rửa giải thông dụng và dễ kiếm ở Việt Nam là axit lactic. Cả hai kỹ thuật SKLASC – trao đổi ion và SKLASC – cặp ion đều được sử dụng.

2. Phần thực nghiệm

2.1. Dụng cụ máy móc

Bộ chương trình dung môi (gradient former) và bơm cao áp (Gynkotek, Đức), van bơm mẫu (Rheodyne 7125, Mỹ), với vòng mẫu 20 và 50μl. Vòng phản ứng được chế tạo từ Teflon (dài 80 và 100cm, đường kính 0,5cm), bơm nhu động (Gilson, Pháp), detector UV-Vis (Applied Biosystem, Mỹ), recorder (Kipp and Zonen BD - 40, Hà Lan), máy đo pH (Philips, Hà Lan), cột sắc ký: cỡ 250x4,6cm được nạp nhựa Hypersil ODS (trong kỹ thuật sắc ký cặp ion) và cột Zorbax 300SCX (Dupont, Mỹ)

2.2. Hóa chất

Các dung dịch chuẩn được chuẩn bị từ dung dịch gốc loại 1000 ppm của hãng Merck. Thuốc thử 4-(2-pyridylazo) resorcinol [PAR] và Asenazo I của hãng Aldrich-Chemical. Axit lactic của hãng BDH. Natri dodexylsunphat [SDS] của hãng Merck.

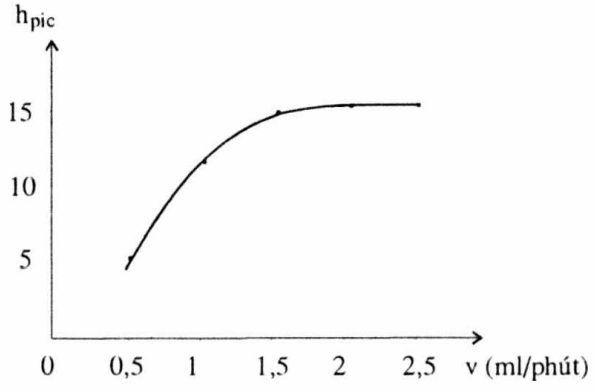
3. Kết quả và biện luận

3.1. Kỹ thuật sắc ký cặp ion:

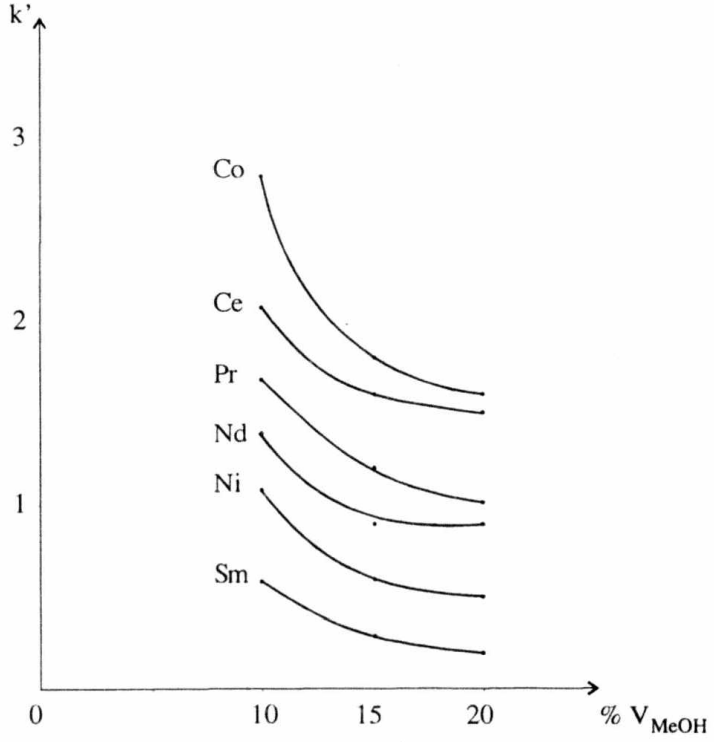
Trong kỹ thuật sắc ký cặp ion, các ion nghiên cứu gồm Co, Ni, Ce, Pr, Nd và Sm, các điều kiện tối ưu của hệ thống tách và phát hiện đã được khảo sát:

a - Ảnh hưởng của tốc độ thuốc thử đến chiều cao pic:

Để khảo sát, chúng tôi chọn dung dịch mẫu là dung dịch Co^{2+} 10 ppm, dung dịch pha động MeOH (metanol):H_2O=10:90 (V/V). Từ đó đã chọn được điều kiện tối ưu: tốc độ thuốc thử PAR là tối thiểu ứng với chiều cao tối đa của pic. Độ lặp lại của chiều cao pic cũng đã được khảo sát. Kết quả chỉ ra ở hình 1.



Hình 1: Ảnh hưởng của tốc độ thuốc thử đến chiều cao pic



Hình 2: Ảnh hưởng của tỷ lệ MeOH: H_2O trong pha động đến hệ số dung lượng k'

b - Ảnh hưởng của tỷ lệ MeOH: H_2O trong pha động đến hệ số dung lượng k':

Trong hệ sắc ký cặp ion, tỷ lệ thành phần pha động có ảnh hưởng rất lớn đến sự lưu giữ của chất tan, tức là ảnh hưởng đến hệ số dung lượng k'. Thực ra, trong trường hợp cụ thể của hệ sắc ký để tách các ion vô cơ, thành phần của pha động không ảnh hưởng trực tiếp đến sự lưu giữ của các ion vô cơ trên cột mà thông qua sự lưu giữ của ion tạo cặp ở trên cột (SDS). Do chất nhồi Hypersil - ODS có các mạch - C_{18} được gắn trên bề mặt nên SDS (có gốc - C_{12}) rất dễ dàng được hấp phụ trên bề mặt của chất nhồi này. Mặt khác, các ion vô cơ tạo cặp với SDS, do vậy bản thân chúng cũng bị hấp phụ trên bề mặt chất nhồi.

Trong quá trình sắc ký, chúng tôi phải điều chỉnh sự lưu giữ này. Sự hấp phụ trong thời gian ngắn hay dài của SDS trên cột đều ảnh hưởng xấu đến quá trình sắc ký. Chúng ta có thể dễ dàng điều chỉnh quá trình này thông qua tỷ lệ thành phần pha động gồm MeOH và H_2O.

Chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm với các tỷ lệ thành phần pha động khác nhau. Kết quả chỉ ra ở hình 2.

Tỷ lệ thành phần MeOH:H_2O trong pha động thấp: SDS lưu giữ lâu trên cột, do vậy hệ số dung lượng k' tăng, độ doãng pic lớn, dạng pic xấu.

Tỷ lệ thành phần MeOH:H_2O trong pha động quá cao: SDS lưu giữ trên cột nhanh do vậy hệ số dung lượng k' giảm, pic gọn nhưng các cấu tử khó tách khỏi nhau.

Tỷ lệ thành phần MeOH:H_2O trong pha động tốt nhất trong khoảng 10: 90 đến 12: 88 (V/V).

c - Ảnh hưởng của pH pha động đến hệ số dung lượng k' của các nguyên tố:

Cũng phù hợp với các tác giả trước [4], pH tối ưu của pha động được phát hiện là 4,3. Ở pH này hệ số dung lượng k' của các nguyên tố khảo sát khác biệt nhau khá nhiều, tức là khả năng tách sẽ tốt. Kết quả khảo sát được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Sự phụ thuộc của hệ số dung lượng k' vào pH pha động

k_i' \ pH	4,3	4,5	4,7	5,0
Sm	0,6	0,8	0,2	0,1
Ni	1,1	1,3	0,4	0,2
Nd	1,4	1,5	0,4	0,2
Pr	1,7	2,0	0,6	0,2
Ce	2,1	2,5	0,8	0,4
Co	2,8	3,0	1,0	0,5

d - Ảnh hưởng của nồng độ axit lactic đến hệ số dung lượng k':

Sự phụ thuộc của nồng độ axít lactic trong pha động vào hệ số dung lượng k' của các nguyên tố cũng đã được khảo sát. Kết quả được chỉ ra ở hình 3 và bảng 2.

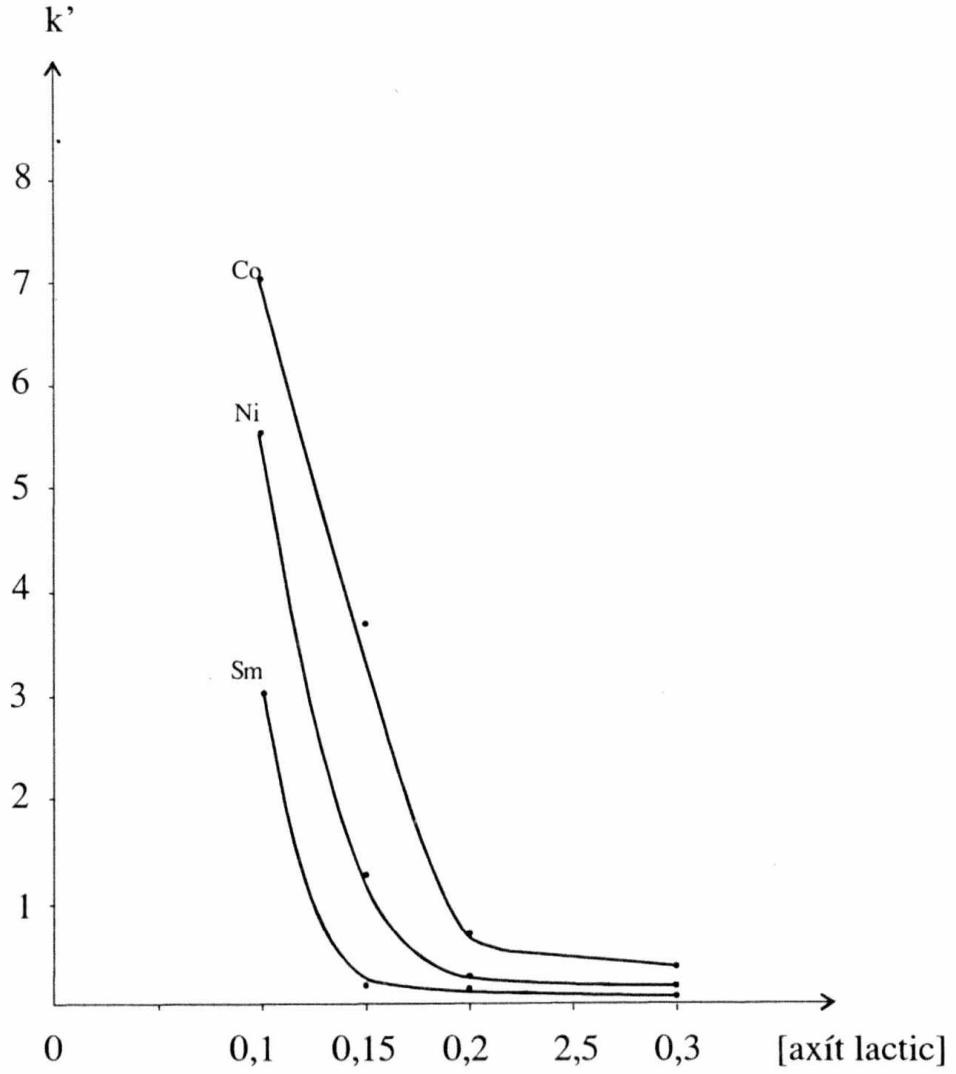
Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ axit lactic đến hệ số dung lượng k'

C_M / M^{n+}	0,1		0,15		0,2		0,3	
	t_R	k'	t_R	k'	t_R	k'	t_R	k'
Fe	9'0	2,0	3'6	0,2	3'0	0	3'0	0
Ni	19'6	5,5	8'6	1,9	4'0	0,3	4'0	0,3
Co	22'6	6,5	14'0	3,7	4'4	0,5	4'0	0,3
Sm	12'6	3,0	7'0	1,3	3'6	0,2	3'4	0,1
Nd	22'6	6,3	9'0	2,0	4'0	0,3	3'6	0,2

Khi nghiên cứu các nguyên tố đất hiếm, hình dạng của đồ thị cũng trùng lặp với các tác giả trước [4].

Với hỗn hợp các ion đã nêu ở trên, có thể sử dụng nồng độ axit lactic trong khoảng 0,1-0,15M. Trong khoảng nồng độ này, các nguyên tố khảo sát tách hoàn

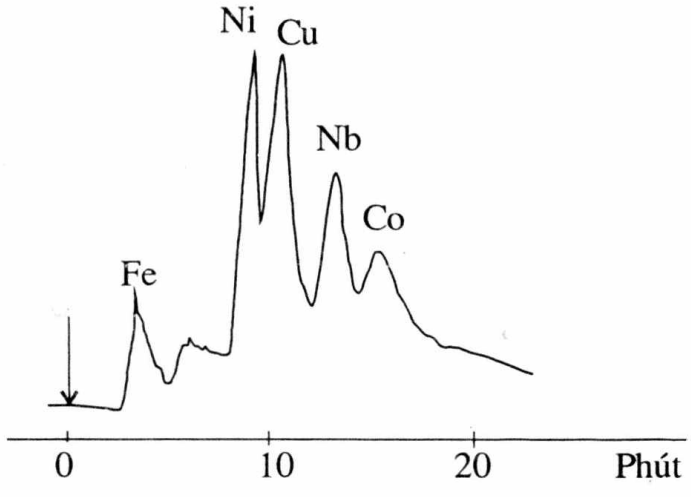
toàn ra khỏi nhau. Tuỳ từng trường hợp cụ thể, có thể chọn nồng độ axit lactic thích hợp để thu được hiệu quả tách tốt nhất trong khoảng thời gian tối ưu.



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ axit lactic đến hệ số dung lượng k'

Sử dụng các kết quả khảo sát, hỗn hợp gồm 5 nguyên tố Fe, Ni, Cu, Nd, Co đã được tách khỏi nhau. Kết quả được chỉ ra trong sắc đồ ở hình 4.

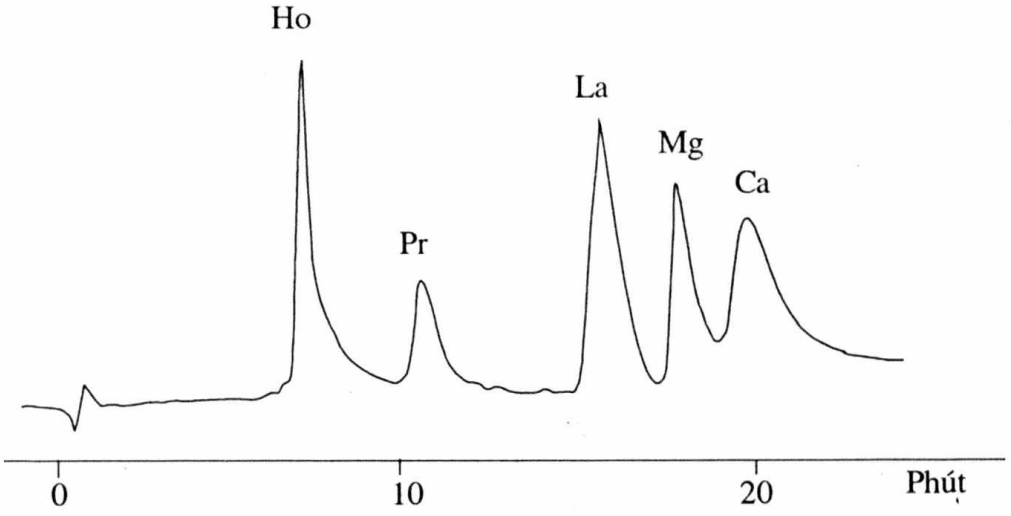
Hình 4: Tách hỗn hợp 5 nguyên tố Co, Ni, Fe, Cu, Nd bằng phương pháp sắc ký lỏng áp suất cao-cặp ion. Điều kiện thực nghiệm: cột tách 250x4mm. Chất nhồi cột Hypersil-ODS. Pha động MeOH:H_2O=10:90 (V/V), 10^{-3}M SDS, pH=4,3, axit lactic 0,15M. Hệ thống phát hiện sau cột: dung dịch PAR 2.10^{-4}M trong đệm NH_4COOCH_3 1M+NH_4OH 2M.



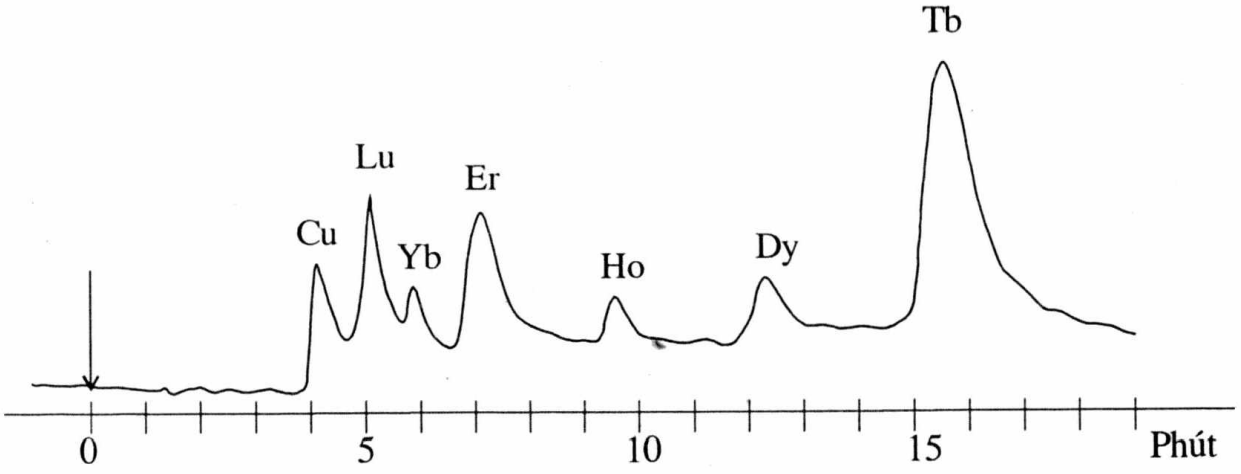
3..2. Kỹ thuật sắc ký trao đổi ion

Trong kỹ thuật sắc ký trao đổi ion, thuốc thử của phản ứng phát hiện sau cột được sử dụng là asenazo I. Các điều kiện tối ưu khi dùng thuốc thử này cũng đã được khảo sát. Hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm với Ca và Mg đã được tách và xác định. Hỗn hợp Ca và Mg với các nguyên tố đất hiếm đã được lựa chọn để tách xuất phát từ thực tế là các nguyên tố này thường đi kèm các nguyên tố đất hiếm. Ngay cả trong các oxit đất hiếm tinh khiết được điều chế theo các quy trình nghiêm ngặt vẫn có một lượng nhỏ Ca. Vì vậy, việc tách và xác định hỗn hợp các nguyên tố này là một yêu cầu cần thiết.

Kết quả tách hỗn hợp các nguyên tố gồm Ho, Pr, La, Mg, Ca được chỉ ra trong hình 5.



Hình 5: Tách hỗn hợp Ca, Mg, La, Pr, Ho bằng phương pháp sắc ký lỏng áp suất cao-trao đổi ion. Điều kiện thực nghiệm: cột tách 250x4,6 mm-Zorbax 300 SCX. Pha động: axit lactic 0,14M, pH=4,3. Hệ thống phát hiện sau cột với dung dịch asenazo I nồng độ $1,3.10^{-4}$ M.



Hình 6: Tách Cu, Lu, Yb, Er, Ho, Dy, Tb bằng phương pháp sắc ký lỏng áp suất cao-trao đổi ion. Cột tách 250x4,6 mm Zorbax SCX. Pha động: axit lactic 0,04M, pH=4,3. Hệ thống phát hiện sau cột với dung dịch asenazo I nồng độ $1,3.10^{-4}$M.

Từ sắc phổ, Ca và Mg được tách hoàn toàn ra khỏi La. Kết quả đó chỉ ra rằng Ca và Mg được tách hoàn toàn ra khỏi bất kỳ nguyên tố đất hiếm nào vì trong các nguyên tố đất hiếm, La là nguyên tố có hệ số dung lượng k_i' lớn nhất.

Đường chuẩn để định lượng Ca và Mg đã được khảo sát. Khoảng tuyến tính để xác định Ca nằm trong khoảng 25-50 ppm và Mg nằm trong khoảng 20-40 ppm.

Một hỗn hợp nữa đã được khảo sát là hỗn hợp của các nguyên tố đất hiếm với Cu. Kết quả được chỉ ra trong sắc phổ ở hình 6.

Từ sắc phổ cũng dễ dàng nhận thấy Cu được tách hoàn toàn khỏi Lu tức là được tách hoàn toàn khỏi các nguyên tố đất hiếm khác. Đường chuẩn xác định Cu cũng đã được khảo sát, khoảng tuyến tính nằm trong khoảng 2-8 ppm Cu.

4. Kết luận

Cả hai phương pháp sắc ký lỏng áp suất cao - trao đổi ion và cặp ion với axit lactic làm tác nhân rửa giải đều thu được kết quả tốt và áp dụng được vào thực tế. Chúng tôi hy vọng rằng các kết quả này sẽ được sử dụng trong thực tế như tách và xác định tạp chất trong đất hiếm tinh khiết và giúp cho việc phân tích các vật liệu mới được tạo thành từ hỗn hợp của một vài nguyên tố đất hiếm và các nguyên tố khác một cách nhanh chóng và thuận tiện.

Tài liệu tham khảo

1. R.M. Cassidy, S.Elchuk, *J.Chromatogr. Sci.,* Vol 18, 1980, pp.217.
2. J.A.Tielrooy, J.C.Kraak, F.J.M.J Maessen, *J.Anal, Chim. Acta.,* Vol 176, 1985, pp.161.
3. K.Yoshida, H.Haraguchi, *J.Anal. Chem.,* Vol 56, 1984, pp.2580.
4. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Như Thanh, Phạm Ngô Tuấn, Vũ Quang Lợi, *Tạp chí Hóa học,* T.29, số **4**, 1991, tr.10.

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XX, $N_0$1, 2004

USING HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD WITH POST-COLUMN REACTION SYSTEM FOR THE SEPARATION AND DETERMINATION OF SOME METALS

Le Nhu Thanh

College of Sciences - VNU

The separation and the determination of some metal ions by high pressure liquid chromatography method with acid lactic as an elution reagent have been studied.