

TỔNG HỢP VÀ BẢO QUẢN CÁC HỢP CHẤT PHENYL THIẾC TỪ THIẾC KIM LOẠI CHỨA ĐỒNG VỊ BỀN LÀM GIÀU

Nguyễn Văn Đông⁽¹⁾, Wolfgang Frech⁽²⁾, Solomon Tesfalidet⁽²⁾

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

Đại học Umea, Thụy Điển

TÓM TẮT: Phương pháp chiết lỏng-lỏng kết hợp với sắc ký điều chế trên cột C_{18} và SCX-300 đã được sử dụng để điều chế các chất monophenyl thiếc, diphenyl thiếc và triphenyl thiếc có độ tinh khiết >99% từ hỗn hợp phenyl thiếc. Hỗn hợp này được tổng hợp từ chuỗi phản ứng iodine hóa giữa Sn và I_2 , kế tiếp là phản ứng phenyl hóa với tác chất Grignard và quá trình chiết sơ bộ cô lập MPhT khỏi hỗn hợp DPhT và TPhT trong hệ dung môi nước/diethylether. Sắc ký trao đổi ion và pha động chứa diammonium hydrogen citrate không thành công trong việc tinh chế cũng như bảo quản các hợp chất phenyl thiếc. Hệ dung môi MeOH/nước/acid acetic/sodium acetate (59/30/6/8, v/v/v/w) trung hòa từ pha động MeOH/nước/acid acetic (59/30/11, v/v/v/w) được chứng minh là dung dịch bảo quản tốt nhất cho các hợp chất phenyl thiếc tinh khiết.

Từ khóa: Phân đoạn, phenyl thiếc, chiết lỏng lỏng, sắc ký điều chế, ICP-MS, GF-AAS, HPLC.

1. GIỚI THIỆU

Trong nhiều năm, các hợp chất thiếc hữu cơ (OTs) được sử dụng rộng rãi như là những thành phần hoạt tính trong các loại sơn chống hà, thuốc diệt nấm hay phụ gia trong polymer,^{i,ii,iii}. Do những ảnh hưởng có hại lên các động vật thủy sinh và trên cạn nên trong khoảng vài chục năm trở lại đây nhiều nước trên thế giới đã hạn chế dùng các hợp chất thiếc hữu cơ trong một số lĩnh vực. Dầu vậy, tributyl thiếc (TBT) và triphenyl thiếc (TPhT) có xu hướng tích tụ trong trầm tích và trở nên một nguồn ô nhiễm lâu dài vì các hợp chất này phóng thích dần dần vào môi trường ngay cả sau thời điểm chúng bị cấm sử dụng^{iv,v,vi,vii}.

Thêm vào đó, các hợp chất tributyl và triphenyl thiếc có thể chuyển hóa thành các hợp chất ít độc hơn như: monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT), monophenyltin (MPhT), and diphenyltin (DPhT)^{viii,ix,x,xi}. Để đánh giá đầy đủ tác động môi trường gây ra bởi các hợp chất thiếc hữu cơ, cần phải có các phương pháp xác định Ots tin cậy trong các dạng mẫu khác nhau. Tuy nhiên các phương pháp phân tích hiện này gặp rất nhiều khó khăn khi cho kết quả có độ tin cậy cao^{xii,xiii,xiv,xv,xvi,xvii}.

Khó khăn gặp phải khi phân tích nguyên dạng các hợp chất cơ kim nói riêng và hợp chất

thiếc hữu cơ là chúng rất kém bền và rất dễ bị phân hủy trong thời gian bảo quản mẫu cũng như trong quá trình phân tích mẫu^{xviii,xix,xx}. Vì vậy rất khó để có thể chiết tách triệt để chúng ra khỏi thành phần nền mẫu. Phương pháp phân tích nguyên dạng phải đảm bảo cho kết quả phân tích đúng và chính xác trên cơ sở hiệu chỉnh được sự chuyển hóa-phân hủy của các hợp chất thiếc hữu cơ trong chuỗi quá trình xử lý mẫu (ly trích, chiết tách, làm sạch, tạo dẫn xuất ...). Để khắc phục những khó khăn nêu trên, có thể dùng các biện pháp sau:

- Thêm các hợp chất thiếc hữu cơ có cùng một đồng vị làm giàu- SI-SSID (Single isotope species specific isotope dilution). Ví dụ: khi phân tích monobutyl thiếc (MBT), dibutyl thiếc (DBT) và tributyl thiếc (TBT); thêm hỗn hợp ^{116}Sn -MBT, ^{116}Sn -DBT, và ^{116}Sn -TBT (^{116}Sn là đồng vị làm giàu)^{xxi}.
- Thêm các hợp chất thiếc hữu cơ có các đồng vị làm giàu khác nhau- MI-SSID (multiple isotope species specific isotope dilution). Ví dụ: thêm hỗn hợp ^{119}Sn -MBT, ^{118}Sn -DBT, và ^{117}Sn -TBT (^{119}Sn , ^{118}Sn , ^{117}Sn là các đồng vị làm giàu)^{xxii}.

Các hợp chất thiếc hữu cơ chứa thiếc đồng vị làm giàu chưa được thương mại hóa và vì vậy chúng tôi phải tự tổng hợp chúng từ thiếc kim loại chứa đồng vị làm giàu. Do rất khó khăn chế điều kiện tổng hợp các hợp chất thiếc hữu cơ nên sản phẩm thu được thường là một hỗn hợp các butyl thiếc (hay phenyl thiếc) có thành phần rất khác nhau. Sản phẩm này chỉ phù hợp với biện pháp thêm chuẩn SI-SSID mà thôi.

SI-SSID là một biện pháp nội chuẩn tuyệt vời có thể giúp xác định chính xác nồng độ chất phân tích bất chấp hiệu suất chiết mẫu thấp hay cao và sự không lặp lại giữa các lần chiết mẫu cũng như giữa các mẫu khác nhau.

Trong những nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã tổng hợp thành công hỗn hợp các phenyl thiếc và dung hỗn hợp này xác định MPhT, DPhT và TPhT trong mẫu trầm tích bằng kỹ thuật SI-SSID. Kết quả nghiên cứu cho thấy các hợp chất phenyl thiếc bị phân hủy trong quá trình chiết mẫu và quá trình phân hủy phụ thuộc vào các điều kiện chiết tách như bản chất acid, dung môi, thời gian chiết và bản chất nền mẫu. Tuy nhiên SI-SSID không có khả năng phát hiện và hiệu chỉnh được ảnh hưởng của các quá trình phân hủy của các hợp chất thiếc hữu cơ^{xxiii}.

MI-SSID có thể phát hiện, tính toán và hiệu chỉnh các quá trình phân hủy và chuyển hóa qua lại giữa các hợp chất thiếc hữu cơ. Để thực hiện được điều này cần phải điều chế được các hợp chất thiếc hữu cơ khác nhau chứa đồng vị làm giàu khác nhau ở dạng tinh khiết sau đó phối trộn chúng lại với nhau ở một tỷ lệ thích hợp tương ứng với nồng độ của các hợp chất này (đồng vị tự nhiên) chứa trong mẫu.

Theo hiểu biết của chúng tôi, hiện nay chưa có công bố nào về việc điều chế các hợp chất phenyl thiếc tinh khiết và sử dụng MI-SSID để nghiên cứu sự chuyển hóa/phân hủy các hợp chất phenyl thiếc trong suốt quá trình phân tích. Có nhiều công bố về việc tách các hợp chất phenyl thiếc bằng sắc ký lỏng sử dụng tác nhân tạo phức là tropolone^{13,14, xxiv}, (chiron. Tuy nhiên các công trình này không thể dùng để điều chế các hợp chất phenyl thiếc tinh khiết do các hợp chất này tồn tại trong sản phẩm ở dạng phức phenyl thiếc – tropolone. Khi được thêm vào mẫu ở dạng này, các hợp chất phenyl thiếc thêm vào sẽ không tương tác với nền theo cùng một

cách với các phenyl thiếc có sẵn trong mẫu và như vậy sự cân bằng cần phải có giữa phần thêm vào và phần có sẵn với nền mẫu không đạt được.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu khả năng tách, cô lập và bảo quản các hợp chất MPhT, DPhT và TPhT từ một hỗn hợp phenyl thiếc bằng sắc ký lỏng. Điều kiện tách và bảo quản các hợp chất này được tối ưu, đảm bảo sản phẩm thu được không những tinh khiết, nguyên trạng thái hóa học mà còn bền trong suốt thời gian bảo quản.

Chúng tôi cũng thảo luận hiệu năng của các cột tách khác nhau, các thành phần pha động và các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của sản phẩm tách cũng như đề nghị các biện pháp gia tăng độ ổn định, giảm thiểu sự phân hủy/chuyển hóa của các hợp chất phenyl thiếc.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thuốc thử

Tất cả dung dịch được chuẩn bị trong nước không ion (18M Ω cm) tinh chế qua hệ thống Millipore. Diammonium hydrogen citrate (DAHC), triethylamine, sodium perchlorate, sodium hydroxide, acid acetic băng và sodium acetate hạng tinh khiết phân tích (tkpt) của Merck. Monophenyl (MPhT)- (98%), diphenyl (DPhT)- (96%), triphenyl (TPhT)- (97%) và tripropyl (TPrT)- (98%) dạng muối chloride của Aldrich (Đức). Tất cả dung dịch trừ thiếc hữu cơ (1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ tính theo thiếc) được pha trên cân phân tích trong MeOH (hạng dùng cho HPLC của hãng JT Baker), và được bảo quản ở -20 °C trong các lọ thủy tinh dung tích 20 or 40 mL có nắp septum silicon/teflon (Coricon, Knivsta, Thụy Điển). Các dung dịch dùng trong thí nghiệm nghiên cứu tách phenyl thiếc (100 $\mu\text{g g}^{-1}$ tính theo Sn cho mỗi hợp chất) được pha loãng từ các dung dịch trữ bằng các dung môi dùng để tách ngay trước khi thí nghiệm. Dung dịch sodium tetraethyl borate 5% được pha từ 5 g NaBEt₄, (98%) (Galab, Geesthacht, Đức) với 20 mL tetrahydrofuran (THF) (Merck, tkpt) và bảo quản ở -20 °C. Đệm pH 5 (2 M) pha từ acid acetic băng (Merck, tkpt) và sodium acetate (Merck, tkpt).

2.2. Thiết bị

Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) và sắc ký ion (IC)

Hệ sắc ký gồm 1 bơm HPLC đẳng dòng (Model 2150KLB, Broma) và 1 bộ van tiêm tự động (Knauer) với một loop 100 μ L. Hai loại cột tách pha đảo là Reprosil Pur C₁₈-AQ và Reprosil 80 ODS-2 (150mm x 4.6mm, 5 μ m, Dr. Maisch HPLC GmbH, Germany) dùng cho hệ pha động methanol/nước/acid acetic băng chứa 1% sodium acetate và 0.05% triethylamine. Cột sắc ký trao đổi ion là Zorbax SCX-300 (150mm x 4.6mm, 5 μ m, GenTech Scientific, Inc., NY, USA) dùng cho hệ pha động chứa methanol/nước/acid acetic băng và 50mM ammonium dihydrogen citrate hay 300 mM sodium perchlorate.

Tất cả các pha động được chuẩn bị trong ngày và được đánh siêu âm 30 phút trước khi dùng.

Hệ thống HPLC được nối với đầu dò UV-VIS L-4200 detector (Merck-Hitachi) và máy tự ghi HP 3395 (Hewlett Packard).

GC-QF-AAS

Máy sắc ký khí Varian 3300 (GC) (Palo Alto, CA, USA), buồng tiêm trên cột (on-column) và cột mao quản 30 m (0.53 mm id, 1.5 μ m SPB-1, Supelco, Bellefonte, PA, USA).

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA 700 (Perkin-Elmer, Shelton, CT, USA) có lò FIAS-200 (Perkin-Elmer) dùng để gia nhiệt 1 ống thạch anh chữ T (Q-T). Nguồn bức xạ Sn là đèn phóng điện phi cực (EDL) (Perkin-Elmer).

Thiết bị đầu nối giữa máy GC và máy AAS tự chế. Hỗn hợp hydrogen và không khí (tỷ lệ 5:1) dùng để hỗ trợ quá trình nguyên tử hóa Sn.

Phần mềm tự viết dựa trên LABVIEW để thu thập và tính toán dữ liệu phân tích với thời gian ghi phổ không hạn chế và cho phép tính toán các thông số trên sắc ký đồ.

GC-ICPMS

Tách các hợp chất thiếc hữu cơ trên máy sắc ký khí Agilent (6890N, S/N: US10415042, USA), buồng tiêm chia dòng/không chia dòng và cột mao quản dài 30 m (0.25 mm id, 1 μ m, SPB-1, Sulpelco, Bellefonte, PA, USA), khay

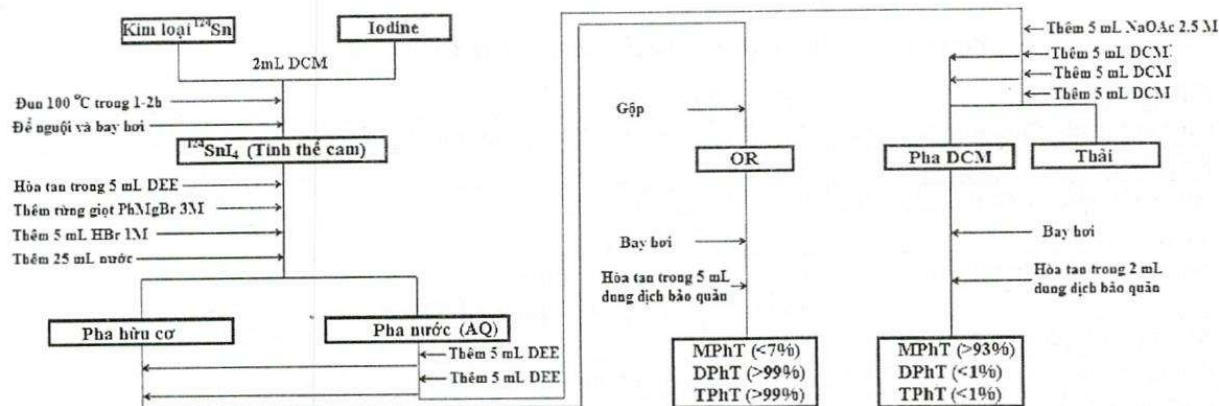
lấy mẫu tự động (G2614A, S/N: 42329192, China), và van tiêm mẫu tự động (7683 series, G2613A, S/N, CN41435849, China).

Máy khối phổ ghép nối cảm ứng cao tần ICP-MS Agilent 7500 (Japan) và thiết bị giao tiếp giữa sắc ký khí và máy ICP-MS (P/N G3158-80003, S/N JP134-00347, Agilent).

2.3. Tổng hợp các hợp chất phenyl thiếc và chiết lỏng-lỏng tách sơ bộ MPhT

Tổng hợp thiếc (IV) iodide: đun cách cát ở 100 °C khoảng 10-20 mg Sn kim loại (dạng hạt tròn, 25mesh, Mallinckrodt Chemical Works, USA, tkpt) và một lượng iodine (Merck, tkpt) có số mol gấp 2.5 lần so với Sn trong dung môi dichloromethane (Fluka, tkpt) trong một ống nghiệm 10mL đậy kín. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, tách bỏ phần thiếc kim loại dư và thổi khí N₂ đuổi hết dichloromethane (DCM). Thiếc (IV) iodide kết tinh thành các tinh thể màu da cam đậm.

Tổng hợp các phenyl thiếc từ thiếc (IV) iodide Hòa tan thiếc (IV) iodide trong 5 mL diethylether (DEE) trong 1 lọ thủy tinh 40 mL có nắp. Vừa khuấy đều vừa thêm từng giọt phenyl magnesium bromide (PhMgBr) 3 M từ một syringe thủy tinh 250 μ L cho đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng nhạt (15 giây kể từ lúc bắt đầu thêm giọt đầu tiên PhMgBr). Thêm 5 mL HBr 1M để ngưng ngay lập tức phản ứng phenyl hóa, thêm tiếp 25 mL nước. Lắc mạnh hỗn hợp phản ứng trong 5 phút và ly tâm ở 2000 vòng/phút trong 2 phút. Chuyển pha DEE vào một lọ thủy tinh 40 mL, chiết pha nước 2 lần mỗi lần với 5 mL DEE sạch. Gộp chung các phần chiết DEE và thổi khô dung môi DEE bằng N₂. Hòa tan phần cặn trong 5 mL 5 mL MeOH/nước/acid acetic/sodium acetate (59/30/6/8; v/v/v/w) (pH 5). Thêm 5 mL đệm pH 5 (2.5 M) vào pha nước (sau khi chiết bằng DEE), chiết MPhT 3 lần mỗi lần với 5 mL DCM. Gộp chung dịch chiết DCM và chuyển vào một lọ thủy tinh 40 mL khô và sạch. Thổi khô dung môi DCM và hòa tan phần cặn trong 2 mL MeOH/nước/acid acetic /sodium acetate (59/30/6/8; v/v/v/w) (pH 5) (xem hình 1).



Hình 1. Biểu đồ quy trình tổng hợp phenyl thiếc và chiết sơ bộ MPHT

2.4. Tách các hợp chất phenyl thiếc

Tiêm $100\mu\text{L}$ dung dịch chuẩn đơn hay hỗn hợp các phenyl thiếc vào hệ HPLC. Thay đổi thành phần pha động để tối ưu hóa quá trình tách các hợp chất phenyl thiếc. Phát hiện các hợp chất phenyl thiếc trên đầu dò UV tại 254 nm. Cô lập các phân đoạn tương ứng với thời gian peak sắc ký xuất hiện. Định tính các hợp chất thiếc hữu cơ trong các phân đoạn này bằng phương pháp GC-QF-AAS.

2.5. Khảo sát độ bền của các hợp chất phenyl thiếc sau khi tinh chế.

Thu các phân đoạn cô lập từ cột pha đảo tương ứng với các khoảng thời gian lưu của các hợp chất MPHT, DPHT and TPHT. Để có đủ lượng mẫu cho phân tích bằng GC-QF-AAS, tiến hành gộp các phân đoạn tương ứng cho 4 lần tiêm. Như vậy sẽ có 3 dung dịch tương ứng với 3 hợp chất phenyl thiếc (MPHT, DPHT và TPHT). Chia mỗi dung dịch này thành 4 phần bằng nhau và pha loãng chúng 10 lần bằng các dung dịch pha loãng bên dưới.

Mỗi một dung dịch đã pha loãng được lấy vào 3 lọ nhỏ khác nhau như để bảo quản ở các nhiệt độ $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (trong tối) và ở nhiệt độ phòng ($+22\text{ }^{\circ}\text{C}$, ánh sáng thường).

1. Methanol:nước:acid acetic:sodium acetate (59:30:11:0.1:1; v/v/v/w) (E_{1A}).
2. E_{1A} đã được trung hòa đến pH5 (E_{1N}).
3. Methanol:nước:acid acetic: (20:70:10;v/v/v) chứa 50mM DAHC (E_{2A}).
4. E_{2A} đã được trung hòa pH5 (E_{2N}).

Độ ổn định của các dung dịch này được khảo sát qua việc phân tích nồng độ các phenyl thiếc theo các thời gian đã định trước bằng GC-QF-AAS or GC-ICPMS.

2.6. Ethyl hóa

Cân khoảng $250\text{ }\mu\text{L}$ mẫu vào ống nghiệm thủy tinh có nắp, thêm 1mL toluene và $100\text{ }\mu\text{L}$ (khoảng 0.076 g) nội chuẩn TPrT ($2\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ tính theo Sn), thêm 1 mL đệm pH 5 và $40\text{ }\mu\text{L}$ tác nhân ethyl hóa NaBEt_4 25%. Đậy nắp và lắc mạnh trên máy lắc trong 1 giờ, ly tâm ở 5700 vòng/phút trong 5 phút. Chuyển pha toluene vào lọ đựng mẫu 1.5 mL cho phân tích bằng GC. Bảo quản ở $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.7. Xác định các hợp chất thiếc hữu cơ bằng GC-QF-AAS

Tiêm $4\text{ }\mu\text{L}$ mẫu chứa các hợp chất phenyl thiếc đã ethyl hóa, mỗi mẫu lặp thực hiện 3 lần lặp. Tín hiệu hấp thụ của mỗi chất tính theo diện tích peak. Định lượng các phenyl thiếc qua một đường chuẩn gồm 8 điểm dùng nội chuẩn TPrT. Kiểm tra độ nhạy của máy hàng ngày bằng một dung dịch chuẩn mới pha. Điều kiện vận hành hệ thống GC-QF-AAS được trình bày trong bảng 1.

2.8. Xác định các hợp chất phenyl thiếc bằng GC-ICPMS

Tiêm $1\text{ }\mu\text{L}$ mẫu vào GC ở chế độ không chia dòng. ICPMS đo Sn tại 2 đồng vị ^{118}Sn and ^{120}Sn , thời gian lấy tín hiệu là 100 ms mỗi đồng vị. Các thông số vận hành của máy ICP-MS tham khảo theo tài liệu ¹⁸. Các thông số vận hành của máy sắc ký khí trong hệ GC-ICPMS được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện vận hành của các máy GC và máy AAS

Các thông số GC	GC-QFAAS	GC-ICPMS
Chương trình nhiệt buồng tiêm	110°C đến 280°C, 70°C/phút, giữ 1 phút	280°C
Khí mang	Helium	Helium
Áp suất đầu cột/tốc độ khí mang	9 psi/18mL/phút	3.6 mL/phút
Chương trình nhiệt độ cột:	110°C → 180°C, 10°C/phút 180°C → 280°C, 30°C /phút, (4.5 phút)	110°C → 280°C, 30°C/phút (2 phút)
Nhiệt độ bộ phân kết nối.	280°C	300°C
Khí cháy nguyên tử hóa	H ₂ 300 mL /phút, air 60 mL / phút	-
Các thông số AAS		
Light source	EDL, 350 mA	
Sn wavelength	286.4 nm	
QF temperature	750 °C	

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp các hợp chất phenyl thiếc và chiết lỏng-lỏng tách sơ bộ MPhT

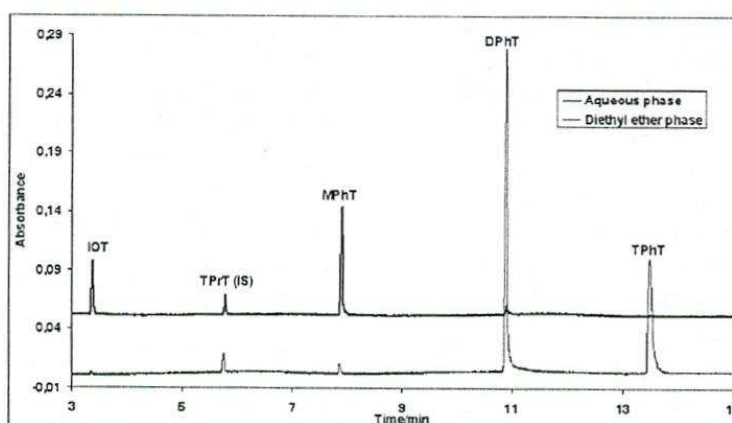
Trong hệ nước/DEE, MPhT phân bố chủ yếu trong pha nước trái lại TPhT phân bố chủ yếu trong pha hữu cơ trong khi DPhT thể hiện cả hai tính chất kỵ nước và ái nước nhưng phân bố nhiều trong pha hữu cơ hơn. Sau hai lần chiết liên tiếp pha nước bằng DEE 99% DPhT và TPhT đã chuyển vào pha DEE, và 94% MPhT nằm trong pha nước. Thành phần của các hợp chất phenyl thiếc trong hai pha nước và DEE trình bày trong bảng 2 và trong sắc ký đồ trong hình 3. Việc chiết lỏng lỏng tách sơ bộ MPhT ra khỏi DPhT và TPhT giúp giai đoạn tách và tinh

chế các hợp chất phenyl thiếc bằng sắc ký cột sau này đơn giản và hiệu quả hơn.

Hiệu suất của toàn bộ quá trình tổng hợp phenyl thiếc là 46-50%.

Bảng 2 Hàm lượng tương đối (%) của các hợp chất phenyl thiếc trước và sau khi chiết lỏng lỏng tách sơ bộ MPhT

	IOT	MPhT	DPhT	TPhT
Hàm lượng tương đối trước khi chiết	1.5	10.3	60.5	27.7
Pha DEE	19.0	6.2	99.8	99.9
Pha nước-HBr	81.0	93.8	0.2	0.1



Hình 3. Các sắc ký đồ của các hợp chất thiếc hữu cơ xác định bằng phương pháp GC-QFAAS trong pha DEE và trong pha nước. Sắc ký đồ của OTs trong pha nước được dời trục cho dễ nhìn.

3.2. Tách và tinh chế các hợp chất phenyl thiếc

Do dung môi hấp thu mạnh ở các bước sóng ngắn hơn 250 nm nên bước sóng 254 nm được chọn để đo các hợp chất phenyl thiếc (có vòng benzene). MPhT kém nhạy hơn DPhT và TPhT do chỉ có 1 vòng benzene. Ion thiếc vô cơ (IOT) không cho tín hiệu hấp thu tại 254 nm nên mọi tính toán liên quan đến nồng độ IOT phải thông qua ngoại suy bằng định luật bảo toàn khối lượng.

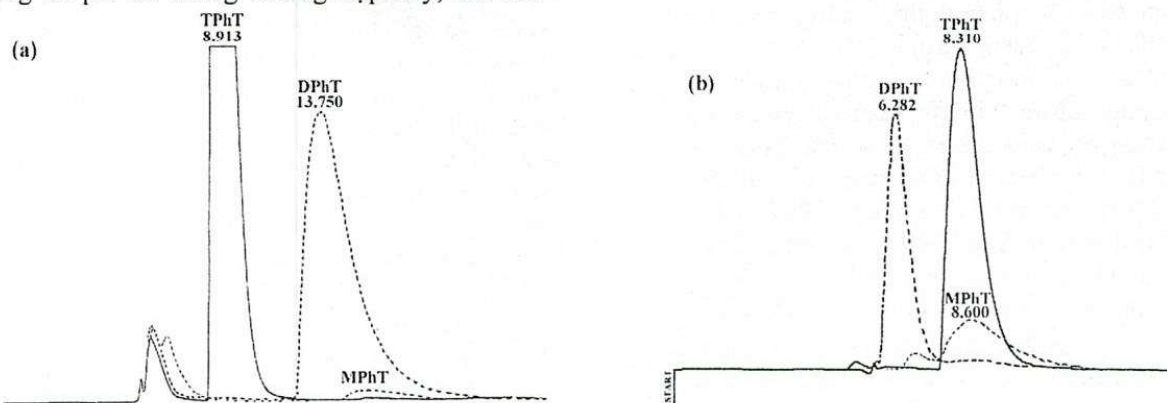
Theo như truyền thống, thường dùng các cột sắc ký pha đảo (C_{18}) và cột trao đổi cation (Zorbax 300 SCX) để tách các hợp chất thiếc hữu cơ. Tuy nhiên mục tiêu của nghiên cứu này không chỉ dừng lại ở việc tách các phenyl thiếc mà còn cô lập chúng và giữ chúng ổn định để sử dụng lâu dài hết mức có thể. Pha động phải được lựa chọn sao cho các hợp chất phenyl thiếc giữ nguyên trạng thái hóa học của chúng tức là tồn tại ở dạng ion hay các phức không bền. Tuy vậy chúng tôi khởi đầu các khảo sát pha động dựa trên những hệ thường sử dụng trong phân tích nguyên dạng các hợp chất thiếc hữu cơ.

Sắc ký ion

Zorbax 300 SCX tách khá thành công hỗn hợp các butyl thiếc^{xxv}. Theo khuyến cáo của nhà sản xuất, cột này không nên sử dụng trong pha động có $pH < 2$. Trong trường hợp này, các ion

MPhT và DPhT có điện tích lớn sẽ liên kết chặt chẽ hơn với pha tĩnh vì không có sự cạnh tranh của ion H^+ từ pha động. Hậu quả là các ion này rửa giải dần tới sự chập peak. Với pha động MeOH/nước/acid acetic (60/39.5/0.5) chứa 50mM ammonium acetate, các peak sắc ký thu được bị bành rộng và rửa giải khá chậm, TPhT (20 phút) và DPhT (45 phút) và MPhT thậm chí không được rửa giải sau 1 giờ. Có lẽ DPhT và MPhT tồn tại ở dạng ion có điện tích tương ứng +2 và +3 tương tác rất mạnh với pha tĩnh. Sự gia tăng nồng độ chất điện ly trong pha động giúp cải thiện tốt hơn tốc độ rửa giải của các hợp chất phenyl thiếc ra khỏi cột. Hình 2 cho thấy khi sử dụng pha động MeOH/nước/acid acetic (20/70/10) chứa 0.3M sodium perchlorate TPhT tách rất tốt khỏi DPhT và rửa giải ở 7.4 phút trong khi đó DPhT và MPhT bị rửa giải đồng thời tại thời gian 10.7 phút. Như vậy TPhT tinh khiết có thể được cô lập trong khoảng thời gian 5-8 phút (xem hình 4).

Khi dùng diammonium hydrogen citrate (DAHC) 100 mM thay cho sodium perchlorate thứ tự rửa giải của DPhT và TPhT thay đổi (hình 1b). Trong trường hợp này DHAC không những đóng vai trò là chất điện ly mạnh mà còn là tác nhân tạo phức với Sn. Hình 1b. cho thấy DPhT tách tốt nhưng TPhT và MPhT chập nhau (xem hình 4).



Hình 4. Các sắc ký đồ của các hợp chất phenyl thiếc ($100\mu g\ g^{-1}$ tính theo Sn) riêng rẽ ghi chồng lên nhau trên cột Zorbax 300 SCX dùng các pha động

- MeOH/nước/acid acetic (20/70/10, v/v/v) chứa 300mM sodium perchlorate.
- MeOH/nước/acid acetic (70/20/10, v/v/v) chứa 100mM DAHC.

Detector: UV-VIS ghi tại 254nm, thể tích mẫu tiêm: $100\mu L$

Cột pha đảo

Mặc dù các hợp chất butyl thiếc và phenyl thiếc thể hiện tính chất ion, sắc ký pha đảo cũng được dùng rất phổ biến để tách các ion này. Thực tế phải dùng thêm một tác nhân hóa học phù hợp như cặp ion hay một chất tạo phức để làm giảm tính chất ion của các phenyl thiếc và tạo điều kiện cho tương tác với pha rắn không phân cực.

Tropolone trong vai trò là một tác nhân tạo phức và triethylamine và acid acetic trong vai trò của một tác nhân tạo cặp ion thường được thêm vào pha động khi tách các hợp chất thiếc hữu cơ^{13,14,24}. Pha động chứa tropolone và triethylamine trong MeOH/nước/acid acetic AcOH (72.5/21.5/6) tách rất tốt hỗn hợp butyl và phenyl thiếc [S.Chiron]. Trong nghiên cứu này, do yêu cầu các sản phẩm phenyl thiếc sau khi tách phải tinh khiết và có công thức hóa học không thay đổi để dùng cho phương pháp MISSID nên chúng tôi tránh sử dụng các pha động có thành phần phức tạp, như tropolone, tạo phức bền với phenyl thiếc. Các cặp ion thường không bền nên sự có mặt của chúng, không giống với phức phenyl thiếc-tropolone, không ảnh hưởng đến cân bằng giữa chất thêm chuẩn-chất phân tích có trong mẫu-nền mẫu.

Vì thế chúng tôi một mặt tránh dùng tropolone, mặt khác tăng cường khả năng tạo cặp ion với các phenyl thiếc bằng cách tăng nồng độ acid acetic trong pha động. Thực nghiệm cho thấy hỗn hợp các phenyl thiếc được tách tương đối tốt trên cột Reprosil Pur khi gia tăng nồng độ acid acetic từ 6 đến 11% (xem hình 5a). Các peak tương ứng với DPhT và TPhT rất sắc nhọn và tách nhau ra khá xa trong khi peak tương ứng với MPhT, bị bành rộng và kéo đuôi, che phủ một phần peak của DPhT. Do MPhT mang nhiều tính ion và có kích thước phân tử tương đối nhỏ nên nó có xu hướng tương tác mạnh với các nhóm silanol tự do trên pha tĩnh là cho quá trình rửa giải khó khăn hơn nhiều¹⁶. Điều này được chứng minh khi dùng cột ODS-2 có pha tĩnh có mật độ che phủ của nhóm C₁₈ thấp nhiều so với cột Reprosil Pur, tức chứa nhiều nhóm silanol hơn. Thực hiện tách hỗn hợp phenyl thiếc trên cột này cho thấy các peak DPhT và TPhT bị kéo đuôi (hình 5b) và phương

pháp GC-QFAAS đã phát hiện MPhT xuất hiện trong các phân đoạn từ 9.5-20 phút.

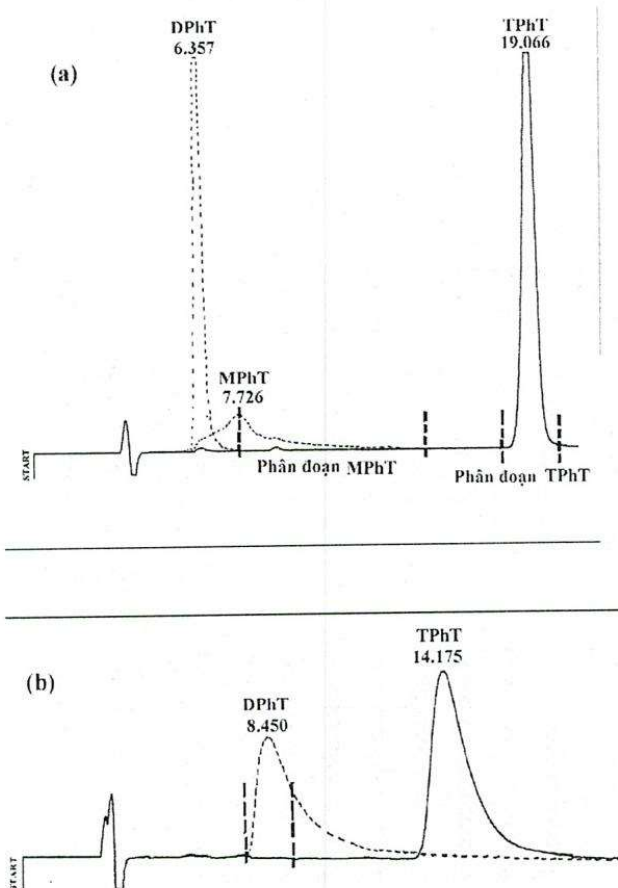
Thời gian lưu và dạng peak của các hợp chất phenyl thiếc khi tách bằng cột pha đảo C₁₈ phục thuộc vào các yếu tố sau:

- i. Tính chất của các hợp chất phenyl thiếc (kích cỡ, điện tích và tính kỵ nước-hydrophobicity)
- ii. Lực dung môi và khả năng tạo cân bằng hóa học thứ cấp khi có mặt tác nhân tạo cặp ion/tạo phức trong pha động.
- iii. Chất lượng cột sắc ký.

Trong sắc ký pha đảo, thời gian lưu tỷ lệ với tính kỵ nước và kích cỡ phân tử chất phân tích và tỷ lệ nghịch với điện tích của nó. Vì vậy các hợp chất phenyl thiếc sẽ rửa giải theo thứ tự MPhT < DPhT < TPhT khi có mặt acid acetic làm tác nhân tạo cặp ion. Acid acetic phản ứng với DPhT (Ph₂Sn²⁺) và MPhT (PhSn³⁺)²⁴ thành các ion có điện tích thấp và kích thước lớn hơn Ph₂SnAc⁺ và PhSnAc⁺ làm các ion này tương tác với silanol trên pha tĩnh yếu hơn khi không có acid acetic.

Do có cùng điện tích nên các cấu tử cặp ion chứa DPhT và MPhT phải rửa giải đồng thời, thực tế (hình 4a) cho thấy DPhT rửa giải trước ở dạng 1 peak rất sắc nhọn chứng tỏ cặp ion chứa DPhT tương tác rất ít với pha tĩnh. Trong khi đó cặp ion chứa MPhT rửa giải chậm và kéo đuôi rất dài, do kích thước nhỏ nên xâm nhập sâu vào tương tác mạnh với pha tĩnh. Trong một chừng mực nào đó, tương tác giữa MPhT và silanol của pha tĩnh là có lợi giúp tách một phần MPhT ra khỏi DPhT. Cô lập các phân đoạn sau mỗi 0.5 phút và phân tích các phân đoạn này từ hình 5a cho thấy có thể tách được 100% TPhT và 60% MPhT tinh khiết trong khi DPhT luôn bị lẫn với MPhT. Như vậy không thể thu được các dung dịch chứa từng phenyl thiếc tinh khiết. Tuy nhiên theo khảo sát trong hình 5a, chúng tôi nhận thấy nếu hỗn hợp phenyl thiếc chứa MPhT nồng độ thấp thì có thể không ảnh hưởng tới DPhT vì lượng nhỏ MPhT sẽ tương tác rất mạnh với pha tĩnh và vì vậy không rửa giải đồng thời DPhT. Tương tự nếu tách qua cột sắc ký hỗn hợp phenyl thiếc chứa ít DPhT và TPhT thì có thể có thu được MPhT tinh khiết và quy trình sắc ký sẽ có hiệu suất thu hồi MPhT khá cao. Xuất phát từ những nhận định này và dựa trên

mức độ khác nhau về tính kỵ nước và ái nước giữa các phenyl thiếc, chúng tôi tiến hành chiết lỏng lỏng để tách sơ bộ MPhT ra khỏi DPhT và TPhT trong giai đoạn tổng hợp từ thiếc (IV) iodide như đã trình bày phân trên.



Hình 5. Các sắc ký đồ của các hợp chất phenyl thiếc ($100\mu\text{g g}^{-1}$ tính theo Sn) riêng rẽ ghi chồng lên nhau trên cột a. Cột Reprosil Pur C_{18} -AQ và b. Cột Reprosil 80 ODS-2; dùng các pha động dùng pha động MeOH/nước/acid acetic (30/59/11, v/v/v) chứa 0.1% triethylamine và 1% sodium acetate phát hiện bằng đầu dò UV-VIS

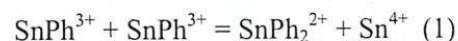
3.3. Độ bền của các phân đoạn phenyl thiếc thu được qua quá trình bảo quản

Như đã đề cập, mục tiêu chính của nghiên cứu là tổng hợp các dung dịch tinh khiết phenyl thiếc phục vụ cho phân tích nguyên dạng các hợp chất phenyl thiếc bằng kỹ thuật MI-SSID. Trong một nghiên cứu trước đây, chúng tôi nhận thấy rằng các hợp chất thiếc hữu cơ bị phân hủy trong quá trình bảo quản [ref] và việc tách/tinh

chế các hợp chất phenyl thiếc sẽ vô nghĩa nếu chúng phân hủy trong quá trình bảo quản. Vì vậy chúng tôi tiến hành nghiên cứu độ bền của các hợp chất phenyl thiếc trong chính các dung môi là pha động đã sử dụng trong quá trình tách/tinh chế các hợp chất phenyl thiếc (sắc ký cột pha đảo và sắc ký trao đổi ion). Do các pha động có nồng độ acid khá cao nên chúng tôi cũng nghiên cứu độ bền các hợp chất phenyl thiếc trong các pha động này khi đã trung hòa về pH 5.

MPhT

Sự chuyển hóa của MPhT thành IOT và DPhT quan sát thấy trong dung môi MeOH ngay cả ở nhiệt độ -20°C . Cơ chế của quá trình chuyển hóa như sau¹³



Trong các dung dịch khảo sát của nghiên cứu này, không quan sát thấy sự chuyển hóa của MPhT khi bảo quản ở -20°C trong 197 ngày. Khi bảo quản ở nhiệt độ phòng, MPhT bền trong ít nhất 37 ngày. Acid acetic nồng độ cao (11%) không ảnh hưởng đến độ bền của MPhT. Theo chúng tôi, có lẽ lực ion có tác dụng bảo vệ MPhT, do hạn chế xác suất va chạm giữa các phân tử MPhT vì vậy ức chế sự hình thành DPhT và IOT theo phương trình 1.

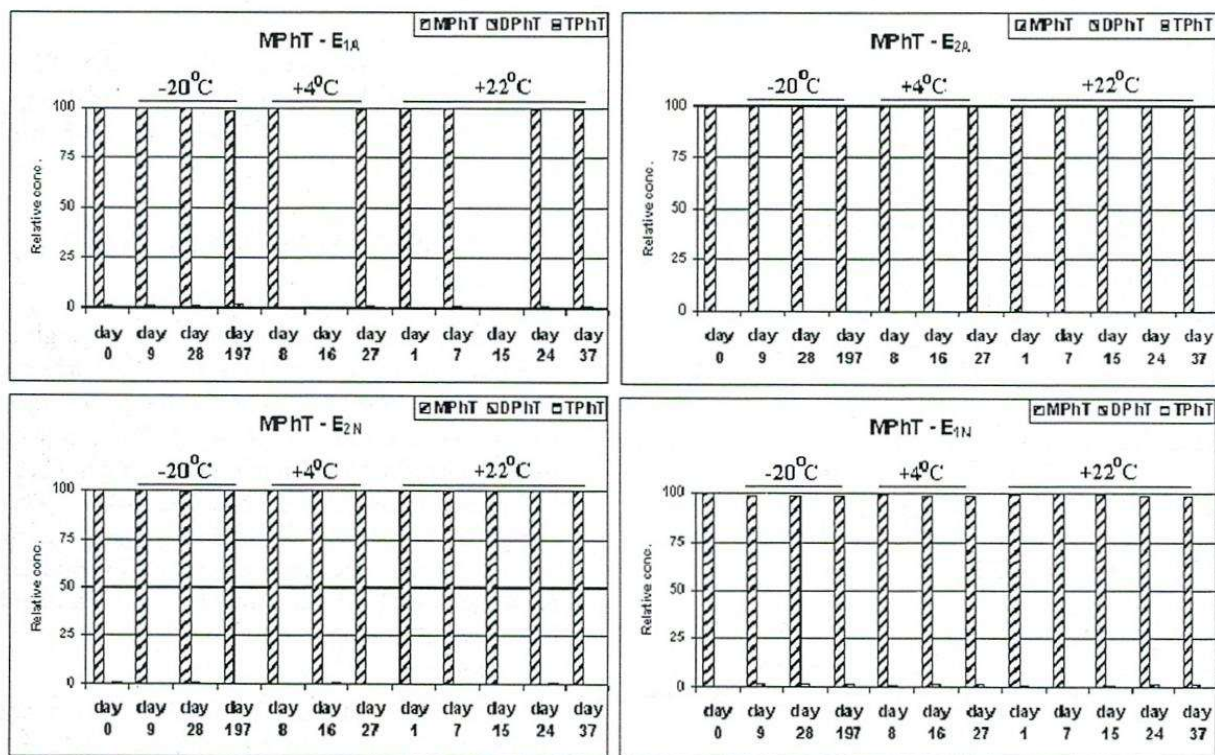
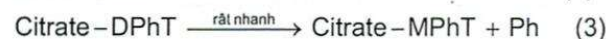
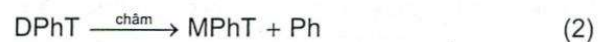
DPhT

Trong MeOH, DPhT bị phân hủy thành MPhT. Quá trình phân hủy phụ thuộc vào thời gian và đồng hành với nhiệt độ bảo quản. Kết quả trình bày trong hình 7 cho thấy khi không có mặt DAHC, DPhT bền tối thiểu 197 ngày nếu bảo quản ở -20°C , bất kể nồng độ acid trong dung dịch là bao nhiêu. Ở các nhiệt độ cao hơn, DPhT sự phân hủy đáng kể; 4.1% sau 27 ngày ở $+4^{\circ}\text{C}$ và 5.5% sau 7 ngày ở $+22^{\circ}\text{C}$.

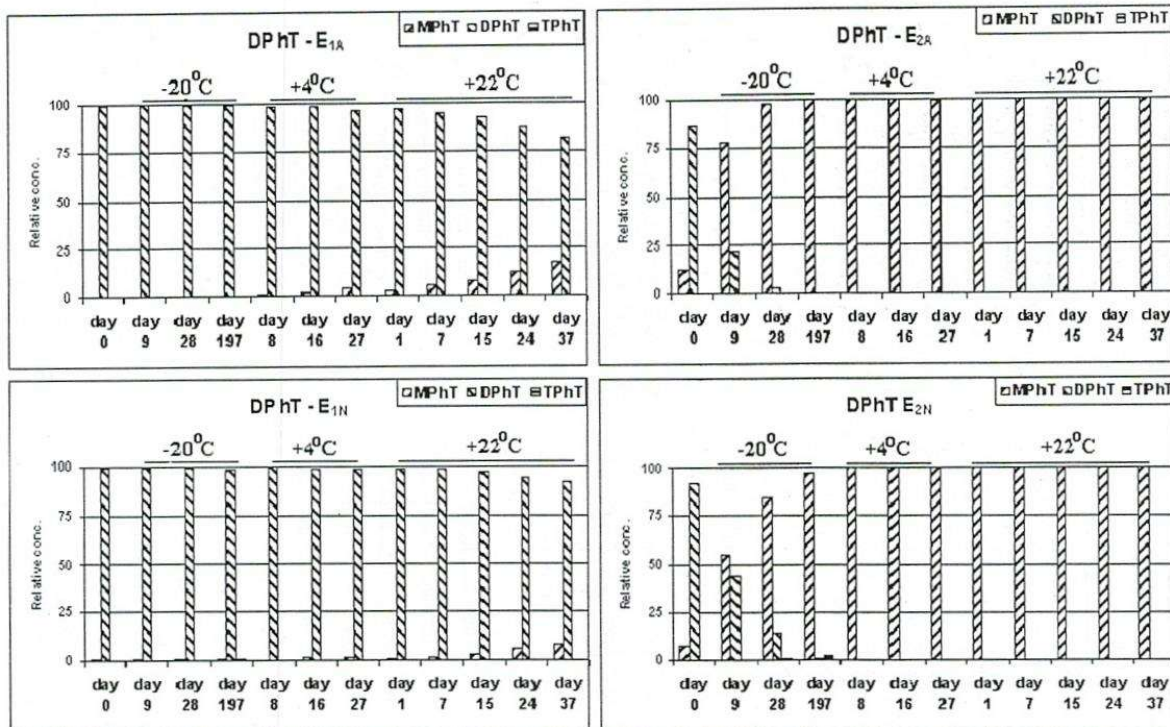
Acid acetic xúc tác cho quá trình phân hủy DPhT. Khoảng 18.1% và 9.1% DPhT phân hủy khi bảo quản trong 11% acid acetic và trong pH 5 sau 37 ngày ở $+22^{\circ}\text{C}$. Không quan sát thấy DPhT chuyển hóa thành TPhT trong bất kể trường hợp nào ở các điều kiện khảo sát. Điều này cũng minh chứng cho vai trò của đệm ion trong việc ức chế quá trình chuyển hóa của DPhT.

Sự hiện diện của DAHC xúc tác cho quá trình phân hủy DPhT. 78.0% và 55.7% DPhT, trong E_{2A} và E_{2N} tương ứng, phân hủy thành MPhT ở -20 °C sau 9 days. Gần như 100% DPhT phân hủy thành MPhT trong E_{2N} sau 1 ngày để ở nhiệt độ phòng, hoặc sau 28 ngày ở -22 °C. Như các chất điện ly khác, DAHC hỗ trợ quá trình rửa giải các hợp chất ion PhT khỏi cột tạo đổi ion. Tuy nhiên, ion citrate cũng tạo phức với DPhT làm yếu đi liên kết Sn-Ph gây ra sự

phân hủy của DPhT-citrate để hình thành MPhT-citrate. Cơ chế đề nghị cho phản ứng phân hủy này là:



Hình 6. Chuyển hóa của MPhT ($84.3 \pm 3.6 \text{ ng g}^{-1}$) trong dung dịch đệm: E_{1A}, E_{1N}, E_{2A}, E_{2N}



Hình 7. Chuyển hóa của DPHT ($518 \pm 38 \text{ng g}^{-1}$) trong dung dịch đệm: E_{1A} , E_{1N} , E_{2A} , E_{2N}

TPhT

TPhT bền trong MeOH tại những điều kiện nhiệt độ bảo quản thông thường trong ít nhất 45 ngày. Tuy nhiên TPhT phân hủy trong môi trường acid.

Trong dung dịch đệm pH 5, sự phân hủy diễn ra khá chậm nhất là ở nhiệt độ thấp. Phản ứng phân hủy diễn ra theo phương trình 3.

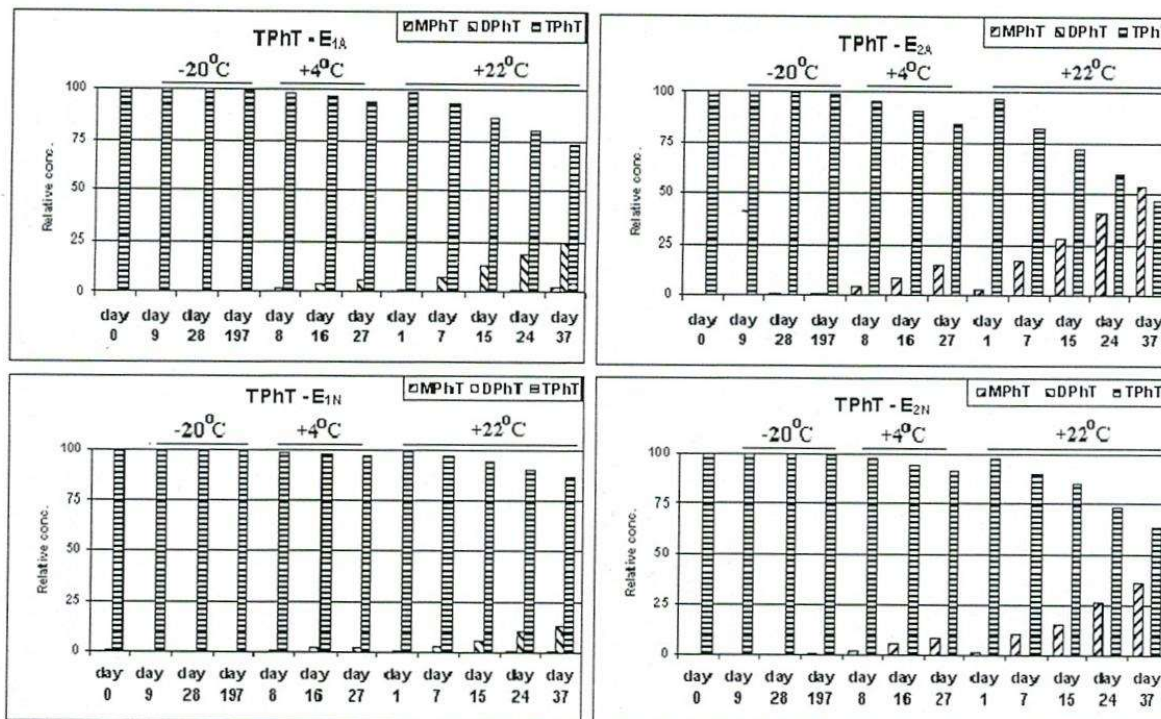


Hình 8 cho thấy TPhT không phân hủy trong ít nhất 197 ngày khi bảo quản trong E_{1A} và E_{1N} ở -20°C . Ở $+4^\circ\text{C}$ trong E_{1A} và E_{1N} lần lượt 5.9% và 2.5% TPhT phân hủy sau 27 ngày. Sự phân hủy của TPhT trong các dung dịch này

diễn ra nhanh hơn tại nhiệt độ phòng; 27% trong E_{1A} và 13% trong E_{1N} . Trái với MPhT, TPhT không bền trong môi trường acid^{xxvi, xxvii} (34, 35) hay trong môi trường có lực ion lớn nếu bảo quản ở nhiệt độ $+4^\circ\text{C}$ hay ở nhiệt độ phòng.

Khi có mặt DAHC, TPhT phân hủy nhanh hơn. There was no significant degradation of ở -20°C , TPhT không phân hủy nếu bảo quản trong E_{2A} và E_{2N} trong 197 ngày. Tuy nhiên ở 22°C , và được bảo quản trong E_{2A} , và E_{2N} , %TPhT phân hủy thành DPHT sau 37 ngày 53.5% và 22.9% .

Sự phân hủy nhanh hơn của TPhT thành DPHT khi có DAHC có thể do sự phân hủy của DPHT về MPhT và như vậy làm dịch chuyển cân bằng của phương trình 5 về bên phải.



Hình 8. Chuyển hóa của TPhT ($1117 \pm 63 \text{ ng g}^{-1}$) trong dung dịch đậm: E_{1A} , E_{1N} , E_{2A} , E_{2N}

Bảng 3. hàm lượng (%) của các hợp chất phenyl thiếc điều chế được, xác định bằng GC-ICPMS.

Đồng vị làm giàu\Phenyl thiếc	IOT	MPhT	DPhT	TPhT
118	0.55	99.26	0.04	0.15
122	0.01	0.08	99.85	0.06
124	ND	ND	ND	100.0

ND: không phát hiện ($< 0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ đối với MPhT và DPhT và $< 0.3 \mu\text{g g}^{-1}$ đối với TPhT)

Chúng tôi đã tiến hành tổng hợp các phenyl thiếc từ các đồng vị ^{118}Sn , ^{122}Sn và ^{124}Sn . Thành phần tiêu biểu của một hỗn hợp dùng cho MI-SSID được trình bày trong bảng 3

4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở kết hợp các quy trình tổng hợp và chiết tách phù hợp, chúng tôi đã tổng hợp thành công các hợp chất phenyl thiếc có độ tinh

khuyết cao. Chúng tôi cũng chọn được các điều kiện bảo quản các hợp chất này trong thời gian khảo sát. MeOH/nước/acid acetic (30/59/11, v/v/v) trung hòa đến pH 5 có tác dụng bảo quản tốt cho cả 3 hợp chất phenyl thiếc ở nhiệt độ -20°C trong ít nhất 6 tháng. Một dung môi thay thế khác có thể dùng để bảo quản TPhT là MeOH tinh khiết. TPhT sau khi tinh chế qua cột HPLC có thể được chiết vào DCM, loại DCM và hòa tan cận TPhT trong MeOH. Kết quả nghiên cứu có thể được áp dụng để tổng hợp các hợp chất phenyl thiếc từ thiếc kim loại có đồng vị làm giàu khác nhau. Từ đó có thể tạo ra thành nhiều tổ hợp đồng vị khác nhau, ví dụ từ 3 đồng vị làm giàu ^{118}Sn , ^{122}Sn và ^{124}Sn có thể tạo ra 6 tổ hợp chứa MPhT, DPhT và TPhT có đồng vị làm giàu khác nhau. Các hợp chất này có thể sử dụng cùng với phương pháp MI-SSID để nghiên cứu các phản ứng chuyển hóa/phân hủy các hợp chất phenyl thiếc và trên cơ sở đó giúp lựa chọn quy trình phân tích tối ưu cho từng loại nền mẫu khác nhau.

SYNTHESIS AND STORAGE OF SINGLE PHENYL TIN COMPOUNDS SYNTHESIZED FROM ISOTOPICALLY ENRICHED TIN METAL

Dong Nguyen Van⁽¹⁾, Wolfgang Frech⁽²⁾, Solomon Tesfalidet⁽²⁾

(1) Department of Analytical Chemistry, Hochiminh University of Sciences, Vietnam

(2) Faculty of Chemistry, Umea University, Sweden

ABSTRACT: A method combining liquid/liquid extraction and chromatographic fractionation has been developed for the preparation of pure monophenyltin (MPhT), diphenyltin (DPhT), and triphenyltin (TPhT), synthesized from isotope enriched Sn-metal using phenylation of SnI₄ in diethylether (DEE) followed by quenching with HBr and water.

After two successive extractions of the aqueous HBr phase with DEE, more than 99% of the DPhT and TPhT were recovered in the combined DEE phase and 94% of the MPhT remained in the aqueous phase. The MPhT in the aqueous phase was extracted into dichloromethane. The organic phases were vaporised and the PhTs were re-dissolved in MeOH/water/acetic acid/sodium acetate (59/30/6/8, v/v/v/w), which was also used as storing solution. Aliquots of the two solutions containing either DPhT and TPhT or MPhT were injected into a silica based C₁₈ column for isolating and purifying single species. The yield of the purification of MPhT, DPhT, and TPhT was better than 99%. At -20 °C, all the fractionated phenyltin species were stable in the storing solution for at least 197 days. When these standards were stored at 4 °C or 22 °C, 4% to 6% of DPhT and TPhT degraded during 27 days. The degradation of DPhT and TPhT increased with the ionic strength and acidity of the storage solution.

Keywords: ICP-MS, GF-AAS, HPLC.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L. Tiano, D. Fedeli, M. Moretti, G. Falcioni, *Appl. Organometal. Chem.*, 2001, 15, 575-580.
- [2]. V. Moschino, M.G. Marin, *Appl. Organometal. Chem.*, 2002, 16, 175-181.
- [3]. T. Horiguchi, H. Shiraishi, M. Shimizu, M. Morita, *Appl. Organometal. Chem.*, 1997, 11, 451-455.
- [4]. Berg M, Arnold CG, Muller SR, Muhlemann J, Schwarzenbach RP (2001) *Environ Sci Technol* 35:3151-3157.
- [5]. Huang JH, Matzner E (2004) *European J Soil Sci* 55:693-698.
- [6]. Looser PW, Bertschi S, Fent K (1998) *Appl Organomet Chem* 12:601-611
- [7]. Weidenhaupt A, Arnold C, Mueler SR, Haderlein SB, Schwarzenbach RP (1997) *Environ Sci Technol* 31:2603-2609
- [8]. Yamaoka Y, Inoue H, Takimura O, Oota S (2001) *Appl Organometal Chem* 15:757-761
- [9]. Huang JH, Matzner E (2004) *J Plant Nutr Soil Sci* 167:33-38
- [10]. Landmeyer J, Tanner T, Watt BE (2004) *Environ Sci Technol* 38:4106-4112
- [11]. Kannan K, Lee R (1996) *Environ Toxicol Chem* 15:1492-1499
- [12]. Looser PW, Berg M, Fent K, Muhlemann J, Schwarzenbach RP (2000) *Anal Chem* 72:5136-5141
- [13]. Chiron S, Roy S, Cottier R, Jeannot R (2000) *J Chromatogr A* 879:137-145
- [14]. Dauchy X, Cottier R, Batel A, Jeannot R, Borsier M (1993) *J Chromatogr Sci* 31:416-421
- [15]. White S, Catterick T, Fairman B, Webb K (1998) *J Chromatogr A* 794:211-218
- [16]. Rosenberg E, Kmetov V, Grasserbauer M (2000) *Fresenius J Anal Chem* 366:400-407

- [17]. Tao H, Rajendran RB, Quetel CR, Nakazato T, Tominaga M, Miyazaki A (1999) *Anal Chem* 71:4208-4215
- [18]. Gomez-Ariza JL, Giraldez I, Morales E, Ariese F, Cofino W, Quevauviller Ph (1999) *J Environ Monit* 1:197-202
- [19]. Morabito R, Soldati P, de la Calle MB, Quevauviller Ph (1998) *Appl Organomet Chem* 12:621-634
- [20]. Van DN, Lindberg R, Frech W, (2005) *J Anal At Spectrom* 20:266-272
- [21]. Kumar SJ, Tesfalidet S, Snell J, Frech W (2003) *J Anal At Spectrom* 18:714-719
- [22]. Alonso IJ, Encinar J, González P, Sanz-Medel A (2002) *Anal Bioanal Chem* 373:432-440
- [23]. Kumar SJ, Tesfalidet S, Snell J, Van DN, Frech W (2004) *J Anal At Spectrom* 19:368-372
- [24]. Kadokami K, Uehiro T, Morita M, Fuwa K (1988) *J Anal At Spectrom* 3:187-191
- [25]. García Alonso JI, Sanz-Medel A, Ebdon L (1993) *Anal Chim. Acta* 283:261-271
- [26]. Simon S, Bueno M, Lespes G, Mench M, Gautier MP (2002) *Talanta* 57:31-43
- [27]. Abalos M, Bayona JM, Quevauviller P (1998) *Appl Organomet Chem* 12:541-549