

Nghiên cứu ghép EDTA lên bề mặt nhựa Amberlite XAD-4 định hướng ứng dụng cho chiết pha rắn

Phạm Quang Trung*, Nguyễn Minh Ngọc

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 03 tháng 8 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 23 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Bài báo nghiên cứu quá trình ghép ethylendiamintetraacetic axit (EDTA) biến tính lên nhựa Amberlite XAD-4 nhằm chế tạo vật liệu polyme hấp phụ định hướng xử lý và tách các cation kim loại trong nước thải bằng phương pháp chiết pha rắn. Phân tử EDTA được biến tính gắn thêm một nhóm COOH rồi được ghép lên bề mặt nhựa đã được amin hoá để tạo thành liên kết amit. Cấu trúc phân tử EDTA-COOH được khẳng định bởi phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton và cacbon ($^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$). Các bước ghép lên bề mặt nhựa được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).

Từ khoá: Chiết pha rắn, EDTA, Amberlite XAD-4.

1. Tổng quan

Ngày nay, cùng với sự phát triển của công nghiệp và nông nghiệp, sự tồn tại của các cation kim loại trong nước thải đang trở nên ngày càng phổ biến, gây ra nhiều vấn đề về sức khoẻ và môi trường, môi sinh. Vấn đề xử lý tách, làm giàu và xác định hàm lượng các cation kim loại trong nước đang ngày càng trở nên cấp bách. Trong số các phương pháp đang được dùng thì phương pháp chiết pha rắn (Solid Phase Extraction - SPE) có vai trò đáng kể. Được bắt đầu phát triển từ những năm 70, nguyên lý chiết pha rắn dựa trên việc chuyển chất cần tách từ trong pha lỏng (mẫu) sang pha rắn. Pha rắn là vật liệu hấp phụ dạng xốp và có thể chứa các nhóm chức có ái lực với chất cần tách [1, 2]. SPE đã khắc phục được những nhược điểm của chiết pha lỏng (Liquid-Liquid Extraction -

LLE) như hạn chế sử dụng dung môi, giảm thời gian chiết qua đó làm giảm giá thành. Hệ số làm giàu của phương pháp SPE có thể đạt tới 1000 lần, rất hữu ích trong phân tích lượng vết và có thể được sử dụng kết hợp cùng với các phương pháp như sắc ký lỏng hay quang phổ hấp thụ nguyên tử. Hơn nữa, vật liệu hấp phụ trong SPE có độ chọn lọc cao và có khả năng tạo phức bền vững với cation kim loại, cho phép bảo vệ và tái sử dụng vật liệu hấp phụ sau khi rửa giải.

Trong các kỹ thuật chiết pha rắn, phương pháp SPE chelat có độ chọn lọc cao với các đối tượng phân tích và khả năng làm giàu tốt (hệ số làm giàu có thể đạt 10^4) [3]. Kỹ thuật này sử dụng vật liệu hấp phụ chứa các nhóm chức có khả năng tạo phức với các cation kim loại. Ngoài yêu cầu về kích thước lỗ xốp, vật liệu còn phải có tính chất ưa nước, bền trong một khoảng pH rộng. Do đó, trong SPE chelat, vật

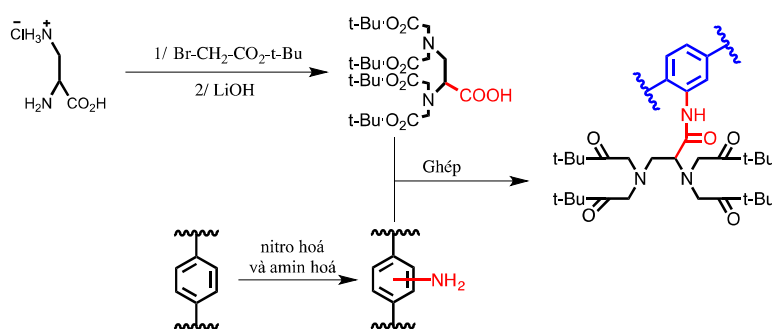
* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-976707169
Email: trungpham781@hus.edu.vn

liệu polyme hữu cơ có những ưu điểm nổi trội hơn so với vật liệu vô cơ như silic.

Một trong các loại nhựa thường được sử dụng trong kỹ thuật SPE chelat là nhựa Amberlite XAD. Đây là polyme trên cơ sở poly(styren-co-divinylbenzene) có ký hiệu PS-co-DVB. Loại nhựa này tồn tại chủ yếu ở dạng bi nhỏ, có diện tích bề mặt riêng rất lớn. Tuy nhiên, bản thân nhựa lại không có khả năng trao đổi ion mà cần phải ghép thêm các nhóm chức có khả năng tạo phức một cách chọn lọc [4].

Trong nghiên cứu này, nhựa Amberlite XAD-4 được lựa chọn do có độ kết mạng thấp. Các phân tử EDTA được ghép lên nhựa để làm vật liệu hấp phụ trong chiết pha rắn chelat. EDTA có thể tạo phức bền theo tỷ lệ 1:1 với

hầu hết các cation kim loại. Tuy nhiên, do nhựa sau khi được gắn nhóm EDTA tồn tại ở pha rắn nên chỉ có thể nhận biết sự có mặt của nhóm tạo phức bằng các phương pháp như FTIR và NMR pha rắn, nên để tối ưu hoá quá trình ghép, phản ứng ghép EDTA lên nhựa được thực hiện và khảo sát trước hết ở quy mô phân tử nhỏ [5]. Phân tử được lựa chọn là anilin có cấu trúc tương đồng với Amberlite XAD-4 đã được amin hoá. Phân tử EDTA có thêm một nhóm –COOH được tổng hợp sau đó cho phản ứng với anilin tạo liên kết amit. Từ phản ứng mẫu này, EDTA-COOH được ghép lên nhựa Amberlite XAD-4 amin hoá bằng phản ứng tương tự giữa anilin và EDTA-COOH (hình 1).



Hình 1. Quá trình tổng hợp EDTA-COOH và ghép lên nhựa Amberlite XAD-4.

2. Phương pháp nghiên cứu

Nhựa Amberlite XAD-4 và các hoá chất sử dụng được cung cấp bởi hãng Sigma-Aldrich. Phổ ¹H và ¹³C NMR được chụp trên thiết bị Bruker Avance 400 MHz trong dung môi DMSO hoặc CDCl₃ với tetramethylsilan (TMS) là chất chuẩn nội. Phổ FTIR được đo trên thiết bị Nicolet Impact 410, chế độ đo truyền qua bằng phương pháp ép viên KBr.

2.1. Tổng hợp axit 2,3-bis[di(tert-butoxycarbonylmethyl)amino] propionic (EDTA-COOH)

Cho 46,2 mmol tert-butyl bromoacetate vào hỗn hợp 7,1 mmol axit 2,3-diaminopropionic hydrochloride và 49,8 mmol

ethyl-diisopropylamine (DIPEA) trong 50 mL acetonitrile. Hỗn hợp phản ứng được đun hồi lưu ở 80°C trong 16h, sau đó một lượng tert-butyl bromoacetate (7,1 mmol) và DIPEA (7,1 mmol) được thêm vào. Hỗn hợp tiếp tục được đun hồi lưu trong 32 h, sau đó để nguội về nhiệt độ phòng. Dung môi được cất loại bằng máy cô quay. Thêm vào 100 mL diethyl ether và tiếp tục đun hồi lưu trong 1 h, để nguội rồi lọc. Dịch lọc được rửa rồi chiết với dung dịch đệm phosphat 0,1 M pH = 2 (3x40 mL), sau đó được làm khô bằng MgSO₄ khan. Tiếp tục lọc và cất loại dung môi bằng máy cô quay. Phần thu được lại được hoà tan trong tetrahydrofuran (60 mL) và dung dịch LiOH 1 M (7,1 mmol). Hỗn hợp được khuấy trong 3h ở nhiệt độ phòng và 3,6 mmol LiOH tiếp tục được thêm vào và

khuấy trong 2h. Sau khi kết thúc, axit acetic (0,63 mL, 11 mmol) được thêm vào và dung môi được cất loại bằng máy cô quay. Sản phẩm được hoà tan vào 30 ml chloroform và được chiết với dung dịch đệm phosphate 0,1 M pH = 2 (3x40 mL). Pha hữu cơ được làm khô với MgSO₄ khan rồi dung môi được cất loại. Sản phẩm được tinh chế qua cột sắc ký silicagel với pha động là hỗn hợp chloroform/methanol (10:1). Sản phẩm thu được có dạng lỏng nhớt, màu vàng. Hiệu suất phản ứng đạt 20%.

2.2. Phản ứng giữa EDTA-COOH và anilin

Hoà tan 100 mmol EDTA-COOH và 100 mmol 1-hydroxybenzotriazole hydrate (HOBt.H₂O) trong hỗn hợp gồm 3 mL dichloromethane và 1,5 mL dimethylformamide (DMF). Thêm vào hỗn hợp 100 mmol dicyclohexylcarbodiimide (DCC, dung dịch 1 M trong dichloromethane) ở 5°C. Khuấy hỗn hợp phản ứng ở 5°C trong 1 h và 20°C trong 2 h, sau đó đem lọc. Cất loại dung môi bằng máy cô quay rồi hoà tan lại trong 2 mL dichloromethane và 5 mL DMF. Thêm vào hỗn hợp 120 mmol anilin và 3 mmol DIPEA rồi khuấy hỗn hợp ở 20°C trong 24 h. Sau khi phản ứng kết thúc, dung môi được cất loại và sản phẩm được hoà tan trong 10 mL ethyl acetate rồi chiết với dung dịch đệm phosphate 0,1 M pH = 2 (3x5 mL). Pha hữu cơ được làm khô với MgSO₄ khan rồi dung môi được cất loại bằng máy cô quay.

2.3. Phản ứng khử nhóm nitro thành amit

Nhựa XAD-4 được nitro hoá theo quy trình đã trình bày tại [4].

Cho vào bình phản ứng 1 g XAD-4 đã nitro hoá, 42,2 mmol SnCl₂, 9 mL axit HCl đặc và 10 mL cồn tuyệt đối. Khuấy hỗn hợp trong 18 h ở

90°C. Sau đó, chất rắn được lọc và rửa với 300 mL nước cất và 100 mL ethanol. Tiếp theo, nhựa được khuấy với dung dịch NaHCO₃ 1 M trong 10 phút rồi lọc và rửa với 300 mL nước. Cuối cùng, nhựa được khuấy với dung dịch NaOH 0,2 M trong 1 h rồi lọc, rửa với 300 mL nước cất và đem sấy chân không trong 24h.

2.4. Phản ứng ghép EDTA lên nhựa XAD-4

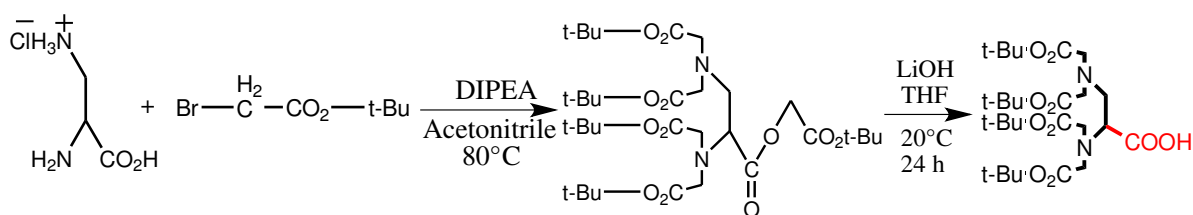
Phản ứng ghép EDTA lên XAD-4 được thực hiện tương tự như phản ứng cộng với anilin.

Hoà tan 100 mmol EDTA-COOH và 100 mmol 1-hydroxybenzotriazole hydrate (HOBt.H₂O) trong hỗn hợp gồm 3 mL dichloromethane và 1,5 mL dimethylformamide (DMF). Thêm vào hỗn hợp 100 mmol dicyclohexylcarbodiimide (DCC, dung dịch 1 M trong dichloromethane) ở 5°C. Khuấy hỗn hợp phản ứng ở 5°C trong 1 h và 20°C trong 2 h, sau đó đem lọc. Cất loại dung môi bằng máy cô quay rồi hoà tan lại trong 2 mL dichloromethane và 5 mL DMF. Thêm 1 g XAD-4 đã được amin hoá và 3 mmol DIPEA rồi khuấy hỗn hợp ở 20°C trong 24 h. Sau khi phản ứng kết thúc, lọc lấy XAD-4 và rửa với 300 mL nước cất và 100 mL methanol.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp axit 2,3-bis[di(tert-butoxycarbonylmethyl)amino] propionic (EDTA-COOH)

Axit EDTA-COOH được tổng hợp từ tert-butylbromoacetate và 2,3-diaminopropionic monohydrochloric ở 80°C sau đó là phản ứng với LiOH ở nhiệt độ thường theo sơ đồ sau.

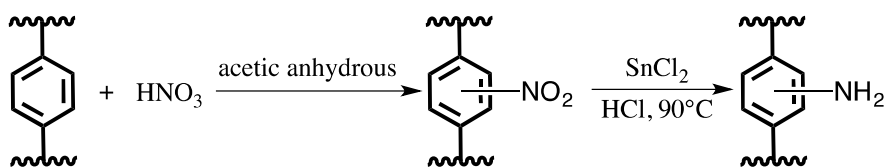


Kết quả phổ NMR (dung môi CDCl_3) cho thấy tất cả các nhóm tert-butyl đều được giữ nguyên. Các pic đặc trưng của vòng thơm (xuất hiện ở 7,67 ppm, 7,29 ppm, 7,06 ppm trong phổ ^1H và 138,1 ppm, 118,8 ppm, 128,1 ppm, 122,8 ppm trong phổ ^{13}C), so sánh với phổ của anilin, đều ít nhiều bị chuyển dịch. Ngoài ra, tín hiệu đặc trưng của nhóm NH_2 ở 3,67 ppm không còn nữa, thay vào đó là pic ở 10,53 ppm đặc trưng của proton trong nhóm $-\text{CO}-\text{NH}-$. Điều này cho

phép khẳng định sản phẩm của phản ứng giữa EDTA-COOH và anilin.

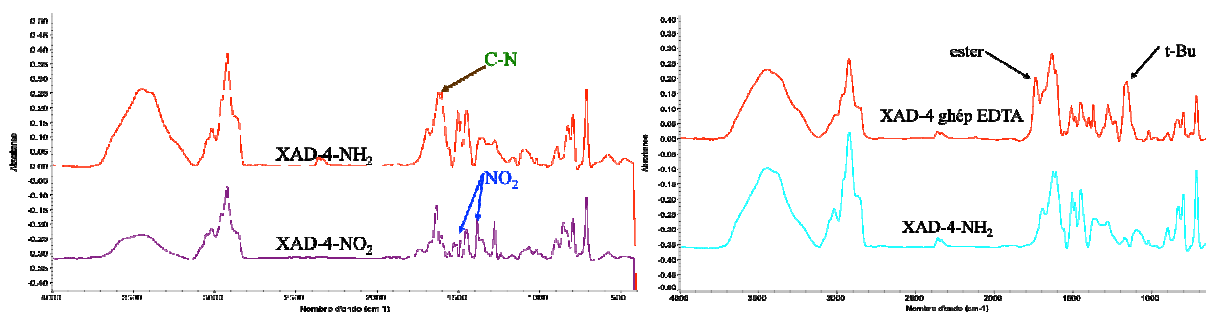
3.3. Ghép EDTA-COOH lên nhựa XAD-4 bằng liên kết amit

Trước khi ghép EDTA-COOH, nhựa XAD-4 phải được amin hoá. Quá trình amin hoá trải qua hai giai đoạn gồm: nitro hoá và khử nhóm nitro thành amin [5].



Kết quả khảo sát bằng FTIR cho thấy nhựa XAD-4 sau khi nitro hoá, trên phổ xuất hiện các băng sóng đặc trưng của nhóm NO_2 nổi với vòng thơm ở 1524 và 1344 cm^{-1} . Sau khi khử nhóm nitro, các băng sóng của nhóm NO_2

không còn xuất hiện, thay vào đó là băng sóng đặc trưng của nhóm amin ở 1623 cm^{-1} cho phép khẳng định sự hình thành của nhóm NH_2 ở vòng thơm của nhựa XAD-4.



Hình 4. Phổ hồng ngoại của nhựa Amberlite XAD-4. Trái - XAD-4 trước và sau khi khử nhóm nitro. Phải - XAD-4 trước và sau khi ghép EDTA.

Quá trình ghép EDTA-COOH diễn ra ở cùng điều kiện với phản ứng với anilin. Kết quả phân tích phổ FTIR cho thấy sau khi ghép có sự xuất hiện thêm băng sóng ở 1730 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm este và ở 1147 cm^{-1} đặc trưng của nhóm tert-butyl. Kết quả này bước đầu cho thấy đã ghép thành công phân tử EDTA lên nhựa XAD-4.

4. Kết luận

Phân tử EDTA có thêm một nhóm $-\text{COOH}$ ở vị trí cacbon của nhóm $-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-$ đã được tổng hợp thành công. Cấu trúc của phân tử được khẳng định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C . Phân tử EDTA-COOH phản ứng tốt với anilin, làm tiền đề cho việc ghép lên bề mặt nhựa XAD-4 amin hoá. Quá trình ghép thành

công EDTA lên XAD-4 đã được khẳng định thông qua phổ hồng ngoại.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này nhận được sự hỗ trợ tài chính từ trường Đại học Quốc gia Hà Nội trong khuôn khổ đề tài mã số QG.14.17.

Tài liệu tham khảo

- [1] Valérie Camel (2003), "Review: Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochimica Acta Part B* 58, pp. 1177-1233.
- [2] C. W. Huck, G. K. Bonn (2000), "Review: Recent developments in polymer-based sorbents for solid phase extraction", *Journal of Chromatography A* 885, pp. 51-72.
- [3] B. S. Garg, R. K. Sharma, N. Bhojak and S. Mittal (1999), "Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions", *Microchemical Journal* 61, pp. 94-114.
- [4] Sabrina Boussetta (2004), "Greffage de résine et membrane polymers par des agents chélatants: Application à l'extraction en phase solide de cations métalliques", Thesis, presented at University of Toulon.
- [5] Andrei Leonov, Brigitte Voigt, Fernando Rodriguez-Castaneda, Peyman Sakhaii and Christian Griesinger (2005), "Convenient Synthesis of Multifunctional EDTA-Based Chiral Metal Chelates Substituted with an S-Mesylcysteine", *Chemical European Journal* 11, pp. 3342-3348.

Grafting of EDTA on Amberlite XAD-4 Resin for Solid Phase Extraction

Pham Quang Trung, Nguyen Minh Ngoc

Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

Abstract: The solid-phase extraction (SPE) is an efficient technique for decontamination and elimination of metal cations in the polluted water. The objective of this work is to develop a resin allowing the decontamination of polluted water by SPE metal cations procedure. For that, we realised a covalent grafting on a commercial poly(styrene-co-divinylbenzene) resin named XAD-4, of an organic chelating agent, the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Firstly, the EDTA molecule with an additional carboxylic acid group on the carbon atom of -N-(CH₂)-N- group was synthesised, Then, the obtained EDTA-COOH was grafted on a XAD 4 resin previously functioned by a -NH₂ group. The NMR spectroscopy has been used to characterise the molecular synthesis procedure and the grafting procedure on the resin has been validated by FTIR spectroscopy.

Keywords: Solid-phase extraction, metal cations, polluted water, graft polymer.