Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia
VIỆN HOÁ HỌC

Vietnam National Centre for Natural Science and Technology
INSTITUTE OF CHEMISTRY

THƯ VIỆN
KHOA HỌC VẬT LIỆU
TRUNG TÂM

TUYỂN TẬP

CÁC BÁO CÁO KHOA HỌC HỘI NGHỊ KHOA HỌC VIỆN HOÁ HỌC 1993-1994

Collection of Scientific Reports presented
at the Annual Meeting of the Institute of Chemistry
1993-1994

993
2000
Phụ bản

Hà Nội, 2-1995

MỤC LỤC

		Trang
	Lời nói đầu	1
	Tình hình nghiên cứu khoa học và triển khai công nghệ tại Viện Hoá học 1993-1994 *Đặng Vũ Minh*	2
A.	Tiểu ban Vô cơ-Hoá lý-Phân tích-Môi trường	6
A1	Sự khuếch tán nhiệt của các nguyên tố nhóm 3D trong các tinh thể tự nhiên và sự ảnh hưởng của bức xạ hạt nhân đến quá trình đó *Phạm Gia Ngữ, Nguyễn Văn Hải, Nguyễn Quán Lân, Nguyễn Tiến Tài, Phan Thị Ngọc Bích*	7
A2	Nghiên cứu phản ứng đồng kết tủa oxalat Fe^{2+}-Mn^{2+}-Zn^{2+} *Phan Văn Tường, Phùng Ngọc Phúc, Phan Thị Hoàng Oanh*	14
A3	Vật liệu nguồn điện: Mn-Spinel ($Li_xMn_2O_4$) tổng hợp và tính chất điện hoá *Ngô Quốc Quyền*	18
A4	Tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính sinh học của phức chất Lantan với axit L-Glutamic *Nguyễn Đình Bảng, Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hùng, Nguyễn Quốc Thắng*	23
A5	Vật liệu gốc phốt phát và xi măng hàn răng kẽm phốt phát *Đồng Kim Loan, Cao Thế Hà*	28
A6	Tổng hợp và nghiên cứu quá trình phân huỷ nhiệt Titanyloxalat đất hiếm *Phan Văn Tường, Nghiêm Xuân Thung*	34
A7	Chiết các nguyên tố đất hiếm bằng tributylphophat *Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh, Hồ Viết Quý, Nguyễn Đình Luyện*	39
A8	Nghiên cứu quá trình chiết các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) trong sự có mặt của axit hữu cơ I. Khả năng chiết các NTĐH trong hệ NTĐH-axit hữu cơ *Tạ Đức Hoán, Nguyễn Trọng Trúc, Nguyễn Thị Phương Thảo, Từ Văn Mặc*	43
A9	Tách và xác định các nguyên tố đất hiếm phân nhóm nặng bằng sắc ký ion-đo độ dẫn điện *Nguyễn Trọng Trúc, Đặng Vũ Minh, Nguyễn Thị Phương Thảo, Tạ Đức Hoán*	47

A10 Zeolit ZSM-5: Tổng hợp và đặc trưng 52
Nguyễn Hữu Phú, Trần Trung Ninh

A11 Nghiên cứu sự hấp phụ của Cu (II) lên poliacrylamit (Cu(II)/PAA) và hoạt tính xúc tác của nó 57
Ngô Thị Thuận, Đặng Lan Hương, Phạm Hữu Điển, Châu Văn Minh

A12 Hoạt hoá CO_2 bằng các phức chất bis-π-allyl nickel và palladium 62
Huỳnh Trung Hải, Flid V. R.

A13 Ứng dụng công nghệ lọc trong xử lý nước 66
Nguyễn Thế Đồng, Nguyễn Xuân Nguyên, Đậu Đức Hải

A14 Chất lượng nước sinh hoạt vùng nông thôn và một số giải pháp kỹ thuật xử lý 71
Hồ Văn Khánh, Nguyễn Bá Trinh, Trương Ngọc Liên

A15 Chất lượng nước sinh hoạt vùng nông thôn và một số giải pháp kỹ thuật xử lý 77
Lê Văn Cát, Trần Quỳnh Hoa

A16 Sấy tầng sôi-một số kết quả nghiên cứu về công nghệ 84
Đậu Đức Hải, Nguyễn Xuân Nguyên, Nguyễn Thế Đồng, Nguyễn Việt Hải

A17 Sinh phân huỷ hữu cơ trong môi trường nước 89
Nguyễn Bá Trinh

A18 Ứng dụng hiệu ứng hấp phụ điện hoá trong định lượng vết một số hợp chất hữu cơ và vô cơ bằng phương pháp vonampe 94
Nguyễn Khắc Lam

A19 Nghiên cứu xác định dạng liên kết vết kim loại trong mẫu nước tự nhiên bằng các phương pháp điện hoá 101
Trịnh Xuân Giản, Nguyễn Thị Minh Huệ, Lê Lan Anh, Hoàng Bạch Dương

A20 Nghiên cứu và ứng dụng phương pháp von-ampe hoà tan hấp phụ trong định lượng vết platin (IV) 109
Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Khắc Lam, Trịnh Xuân Giản

A21 Chế tạo các thiết bị đo có ghép nối máy tính phục vụ cho nghiên cứu điện hoá và phân tích điện hoá 117
Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Hồng Phong, Đỗ Quang Minh

A22 Nghiên cứu chất ức chế ăn mòn pitting thép không gỉ trong môi trường clorua 122
Nguyễn Viết Huệ, W. Bogaerts

A23 Thẩm định thiết kế một số công trình bảo vệ ăn mòn ven biển 129
Ngô Quốc Quyền

A24 Sử dụng các thiết bị tự chế tạo nghiên cứu ăn mòn kim loại trong các môi trường khác nhau bằng phương pháp điện hoá 135
Vũ Thị Thu Hà, Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình, Phạm Hồng Phong, Đỗ Quang Minh

A25 Nghiên cứu ảnh hưởng quá trình tiền xử lý lên hiệu suất hoà tách Au từ quặng vàng khó tách của Việt Nam 141
Phan Thị Ngọc Bích, Phạm Văn Lâm, Nguyễn Văn Hải

B Tiểu ban Hữu cơ - Cao phân tử 145

B1 Một số thành tựu gần đây trong lĩnh vực hoá hợp chất thiên nhiên 146
Mai Văn Trì, Nguyễn Quảng An

B2 Các chất có hoạt tính sinh học từ thực vật 152
Trần Văn Sung

B3 Nghiên cứu về thành phần hoá học và tác dụng sinh học của lá chè dây 156
Phạm Thanh Kỳ, Hoàng Tích Huyền, Phùng Thị Vinh, Nguyễn Xuân Dũng, Nguyễn Thị Hà, Nông Hữu Đức

B4 Kết quả nghiên cứu về một vài cây thuốc dân tộc của Việt Nam 161
Trần Văn Sung, Nguyễn Minh Phương,

B5 Xác minh cấu trúc của 3,5-Dibrom-4-Aminoacetophenon, ω-Brom-3,5-Dibrom-4-Aminoacetophenon và ω-chlor-3,5-Dibrom-4-Aminoacetophenon bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân 167
Chu Đình Kính, Mai Nghi, Phạm Hoàng Ngọc, Thành Thu Thuỷ

B6 Nghiên cứu chiết tách Rutin chất lượng cao từ nụ hoè 172
Phạm Gia Điền, Đỗ Quốc Việt, Trần Khắc Vũ, Nguyễn Thị Hạnh

B7 Những kết quả bước đầu về tổng hợp dầu iốt từ dầu thực vật Việt nam 176
Nguyễn Thị Phương Thảo, Nguyễn Tuyết Vân, Nguyễn Trọng Trúc, Tạ Đức Hoán, Trần Thị Lan

B8 Nghiên cứu quá trình sunfo hoá dầu thầu dầu đã hydro hoá 181
Ngô Thị Thuận, Nguyễn Hoàng Yến

B9 Tổng hợp và kết quả thử sơ bộ của Indole-3-acetic acid trên cây chè 186
Dương Anh Tuấn, Hồ Đắc Hùng, Vũ Duy Kan, Đỗ Ngọc

B10 Những kết quả nghiên cứu mới về hoá học và phân loại bằng hoá học một số cây thuốc và cây tinh dầu ở Việt Nam 196
Nguyễn Xuân Dũng, Piet A. Leclercq, Peter Luger, Phạm Thanh Kỳ, Phạm Văn Khiển, Lê Văn Hạc, Hoàng Văn Lựu, Đỗ Đình Rãng, Tạ Thị Khôi, Lã Đình Mới, Lưu Đàm Cư, Nguyễn Thị Anh Vinh, Hoàng Thị Lê và các cộng sự

B11 Thu hồi và tinh chế Hecogenin từ nước ép lá dứa sợi (Agave Cantala) 209
Phạm Hoàng Ngọc, Nguyễn Thị Mai Dung

B13 Tổng hợp một số dẫn chất mới của artemisinin 219
Mai Văn Trì, Nguyễn Văn Tuyến, Phạm Văn Cường, Lê Phương Mai, Nguyễn Văn Hùng, Đào Đình Cường

B14 Công nghệ chiết tách stevioside từ cây cỏ ngọt 221
Lại Kim Dung, Phạm Gia Điền, Trần Khắc Vũ

B15 Tổng hợp ω-chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon và ω-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon 224
Chu Đình Kính, Mai Nghi, Phạm Hoàng Ngọc, Thành Thu Thuỷ

B16 Hiệu ứng hydrophobic trong quá trình tiến hoá ADN 228
Nguyễn Bá Trinh

B17 Tổng hợp Corticosteroid từ Hecogenin 232
Phạm Hoàng Ngọc, Lưu Đức Huy

B18 Nghiên cứu về sơn điện di 236
III.. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo màng
Nguyễn Việt Bắc

B19 Ảnh hưởng của các chất tương hợp (compatibilizlers) đến tính chất của vật liệu Blend cao su thiên nhiên-nhựa Phenolformaldehyt (NOVOLAC) 241
Phạm Hữu Lý, Đỗ Ngọc Tuyên, Triệu Hồng Quân, Lê Quang Tuấn

B20 Nghiên cứu chế tạo loại photopolymer mới tan trong nước 247
Nguyễn Đức Nghĩa

B21 Vật liệu chịu mài mòn trên cơ sở cao su nitril 251
Phạm Lê Dũng. Nguyễn Thị Đông, Nguyễn Kim Thanh, Tiêu Dũng Tiến

B22 Polyurethane nhiệt rắn từ cao su tự nhiên có nhóm OH ở cuối mạch 256
Nguyễn Văn Khôi, Đỗ Quang Kháng, Đỗ Trường Thiện

B23 Nghiên cứu một số ứng dụng của chitosan dùng trong y tế 259
Nguyễn Thị Ngọc Tú, Phạm Thị Mai, Đỗ Doãn Phương Anh, Lê Thị Hải Yến

B24 Những tiến bộ gần đây của photopolymer 267
Nguyễn Đức Nghĩa

B25 Bước đầu nghiên cứu một số loại chế phẩm chậm tan dùng trong nông nghiệp và bảo vệ môi trường 273
Tôn Nữ Ngọc Trân, Đỗ Thị Bích Thanh, Kim Thuý Hồng, Ngô Quốc Quyền, Phạm Hữu Lý

Phụ lục: Tình hình phân chia kinh phí của các đơn vị năm 1994 277

LỜI NÓI ĐẦU

Thực hiện chủ trương của Viện Hoá học (Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia) và Nghị quyết của Hội đồng khoa học, cứ 2 năm 1 lần, Viện sẽ tổ chức "Hội nghị khoa học Viện Hoá học".

Hội nghị là một dịp tốt để các cán bộ khoa học trong Viện báo cáo các kết quả nghiên cứu khoa học của các đề tài, đề án, trao đổi các hướng nghiên cứu khoa học mới, góp phần thúc đẩy một bước công tác nghiên cứu khoa học, triển khai công nghệ và đào tạo cán bộ trong Viện.

Hội nghị đã được sự hưởng ứng tham gia nhiệt tình của các nhà khoa học trong và ngoài Trung tâm KHTN & CNQG, tạo điều kiện tốt cho các cán bộ khoa học Viện Hoá học được tiếp xúc, học tập, trao đổi với các đồng nghiệp của mình về những vấn đề khoa học cùng quan tâm.

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn và chúc mừng toàn thể các vị đại biểu, các đồng chí và các bạn đồng nghiệp đã tham dự "*Hội nghị khoa học Viện Hoá học 1993-1994*".

Ban tổ chức

TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU KHOA HỌC VÀ TRIỂN KHAI CÔNG NGHỆ CỦA VIỆN HOÁ HỌC (Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia) (1993-1994)

Đặng Vũ Minh

I. TIỀM LỰC CÁN BỘ VÀ CƠ SỞ VẬT CHẤT

Tiềm lực cán bộ và cơ sở vật chất của Viện Hoá học được tóm tắt trong Bảng I.

Bảng I

TT	Cán bộ	Số lượng	TT	Trang thiết bị
1	GS. TS.	04	1	- HPLC (Shimatzu)
2	PGS. TS.	01	2	- UVis (Shimatzu)
3	PGS. PTS.	10	3	- IR - 75 (CHDC Đức)
4	PTS.	25	4	- Máy quay cực (Shimatzu)
5	Thạc sỹ	01	5	- Hấp phụ nguyên tử (Perkin Elmer)
6	Đại học	70	6	- Hệ phân tích nhiệt vi sai (DSC, DTA..) (Shimatzu)
7	Trung cấp	02		
8	Nhân viên	02	7	- Một số thiết bị điện hoá. cực phổ (tự chế tạo tại Viện Hoá học)
9	NCS (trong nước)	14		
	NCS (ngoài nước)	02	8	- Các loại cân điện tử (2 số và 4 số)
10	Cao học (trong nước)	17	9	- 15 dàn máy vi tính
			10	- Xưởng pilot sản xuất các hoạt chất có hoạt tính sinh học
	Cao học (ngoài nước)	02		
			11	- Xưởng pilot chế tạo các vật liệu compozit polyme
11	Thực tập sinh	05		
12	Hợp đồng	55	12	- Xưởng pilot chế tạo phân bón sinh học
	Tổng số	210		

II. CÁC LĨNH VỰC VÀ HƯỚNG NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CHÍNH

Các lĩnh vực và các hướng nghiên cứu khoa học chính của Viện Hoá học trong những năm qua và một số năm tới được trình bày trong Bảng II.

Bảng II

Lĩnh vực	Hướng nghiên cứu
I. Hoá hữu cơ - Cao phân tử	1.1. Các hợp chất có hoạt tính sinh học từ các cây thuốc Việt Nam 1.2. Vật liệu mới trên trên cơ sở polyme từ các nguồn thiên nhiên
II. Hoá Vô cơ	2.1. Vật liệu vô cơ mao quản cho chất mang và xúc tác 2.2. Vật liệu mới cho tích trữ và chuyển hoá năng lượng 2.3. Vật liệu đất hiếm và chứa đất hiếm
III. Các phương pháp hoá - lý trong nghiên cứu hoá học	3.1. Tự động hoá và xử lý tin học các quá trình hoá học và công nghệ hoá học 3.2. Các kỹ thuật phổ
IV. Môi trường	4.1. Phân tích và đánh giá về môi trường 4.2. Các giải pháp công nghệ hoá học và hoá sinh về môi trường

III. MỘT SỐ BIỆN PHÁP QUẢN LÝ VÀ ĐẨY MẠNH NGHIÊN CỨU KHOA HỌC VÀ TRIỂN KHAI CÔNG NGHỆ TẠI VIỆN HOÁ HỌC

3.1. Thực hiện công bằng, công khai và dân chủ trong nghiên cứu khoa học và triển khai công nghệ, đảm bảo cung cấp đầy đủ kịp thời kinh phí nghiên cứu và triển khai đến từng tập thể khoa học;

3.2. Từng bước kiện toàn và đề cao vai trò của Hội đồng khoa học, của Chi uỷ, Chi bộ, Công đoàn Viện;

3.3. Đặc biệt coi trọng và đẩy mạnh công tác đào tạo và bồi dưỡng sau đại học (NCS, cao học...)

3.4. Tổ chức đều đặn các buổi sinh hoạt học thuật (semina), tổ chức các lớp tiếng Anh chuyên dụng, tiếng Anh nâng cao

3.5. Tổ chức các Hội nghị, Hội thảo khoa học;

3.6. Từng bước có những qui định cụ thể về các biện pháp tổ chức quản lý và đẩy mạnh nghiên cứu khoa học, triển khai công nghệ;

3.7. Có kế hoạch từng bước nâng dần cơ sở hạ tầng nghiên cứu (phòng thí nghiệm, thiết bị nghiên cứu, nhà xưởng ...)

3.8. Đẩy mạnh hợp tác quốc tế

IV. MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU KHOA HỌC VÀ TRIỂN KHAI CÔNG NGHỆ NĂM 1993-1994

4.1. Các đề tài đề án các đơn vị Viện Hoá học tham gia (hoặc chủ trì) trong năm 1993-1994 (Bảng III)

TT	Số đề tài đề án	Cấp quản lý	Năm
	40 đề tài	Nhà nước	1993
	50 đề tài	Trung tâm	1993
	18 đề tài (R-D)	Nhà nước	1993
	10 dự án sản xuất	Trung tâm	1993
	21 đề tài	Nhà nước	1994
	01 đề án	Trung tâm	1994
	04 dự án	Trung tâm	1994
	02 đề tài	Trung tâm (chương trình Nhà nước)	1994
	01 đề án	Hợp tác với Pháp (về xúc tác)	1994
	01 đề án	Hợp tác với Lào (về actemisinin)	1994

4.2. Một số kết quả chính được tập hợp trong bảng IV.

Bảng IV

Kết quả nghiên cứu	Kết quả triển khai
• Chuyển hoá Actemisinin thành các dẫn xuất có hoạt tính cao • Tách chiết và chuyển hoá hecogenin từ nước ép dăn sợi • Tách chiết rutin, chế tạo rutinoza • Nghiên cứu thuốc chống ung thư từ cây dừa cạn • Tổng hợp và thử nghiệm một số chế phẩm chitin và chitosan • Nghiên cứu các vật liệu compozit mới từ cao su-polyme, polyme cảm quang. • Chế tạo hợp kim nhôm-kẽm-indi, tổng hợp Mn-spinel • Tổng hợp xúc tác mới ZSM-5, xúc tác platin retomony, zeolit. • Tổng hợp và biến tính các hợp chất vô cơ ở nhiệt độ thấp. • Ứng dụng máy vi tính trong nghiên cứu hoá học • Nghiên cứu cấu trúc của một số hợp chất thiên nhiên Việt Nam • Nghiên cứu và phát triển một số phương pháp phân tích hoá lý hiện đại	• Dây chuyền sản xuất actemisinin dihydrooartemisinin • Dây chuyền tâm in DIAZO • Lô xay xát, lô in, lớp ngoài cùng của lốp, xe máy, joăng phớt chịu dầu • Dây chuyền phân bón vi sinh học tổng hợp. • Chế tạo chất điện ly keo cho ắc qui axit • Quy trình công nghệ sản xuất thiếc chất lượng cao • Chế tạo các thiết bị đo lượng điện hoá ghép nối với máy vi tính • Chất diệt nấm và kích thích sinh trưởng trên cơ sở chitin, chitosan

- Số lượng công trình đã công bố: khoảng 100
- Đào tạo: 03 NCS đã bảo vệ (1993)
  04 cao học đã bảo vệ (1993)

III. KẾT LUẬN

Trong 2 năm 1993-1994, Viện Hoá học đã có những chuyển biến tích cực và cơ bản trong nghiên cứu khoa học và triển khai công nghệ: xác định được các hướng nghiên cứu chính, trang thiết bị bước đầu được tăng cường; công tác nghiên cứu và triển khai được coi trọng và đẩy mạnh, công tác đào tạo sau đại học đã được đặc biệt quan tâm chú ý. Hợp tác quốc tế bước đầu có kết quả tốt góp phần thúc đẩy công tác nghiên cứu và triển khai công nghệ trong Viện.

Trong thời gian tới, Viện Hoá học sẽ quan tâm nhiều hơn đến công tác tổ chức và quản lý khoa học, đổi mới trang thiết bị và cơ sở hạ tầng nghiên cứu, đẩy mạnh hợp tác quốc tế nhằm từng bước đẩy mạnh và nâng cao về chất công tác nghiên cứu khoa học và triển khai công nghệ trong Viện.

A. VÔ CƠ - HOÁ LÝ - PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

SỰ KHUYẾCH TÁN NHIỆT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM 3D TRONG CÁC TINH THỂ TỰ NHIÊN VÀ SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA BỨC XẠ HẠT NHÂN ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐÓ.

THE THERMAL DIFFUSION OF 3D ELEMENTS IN NATURAL CRYSTALS AND THE INFLUENCE OF ϒ RADIATION ON THIS PROCESS

Pham Gia Ngu, Nguyen Van Hai, Nguyen Quan Lan, Nguyen Tien Tai, Phan Thi Ngoc Bich
Institute of Chemistry
Vietnam National Centre for Natural Science and Technology
Nghiado - Tuliem - Hanoi - Vietnam
Tran Dai Nghiep Vietnam Institute of nuclear research, Hanoi

The 3d - element impurities play an important role in the natural crystals. They are the colour centers in crystals.

In present report the technology of thermal diffusion of 3d elements in some natural crystals and the influence of ϒ radiation on this process were initially studied.

Topaz, quartz and corundum samples, which probably provide the best example of thermal diffusion were chosen. Cobalt, chromium and Nickel elements were respectively diffuse elements. The samples were cut from natural colourlees single crystals. They were covered by appropriate 3d - group compounds and headted in the closed crucibles up to suitable temperatures, maintained for prolonged time, then slowly cooled down to the room temperature. The absorption spectra were done before and after diffusion.

The diffusion coefficient D was determined.

$$D = (10^{-9} \div 10^{-14}) \frac{cm^2}{Sec} \text{ for Cr in topaz.}$$

The influence of ϒ radiation on thermal diffusion was initially studied. This influence was clearly appeared.

1. Mở đầu: Các tâm màu trong tinh thể là các ion nhóm chuyển ở vị trí nút mạng hay giữa các nút mạng, hoặc những khuyết tật dưới dạng các nút trống anion hoặc cation. Các tạp chất là nguyên tố thuộc nhóm 3d trong các tinh thể

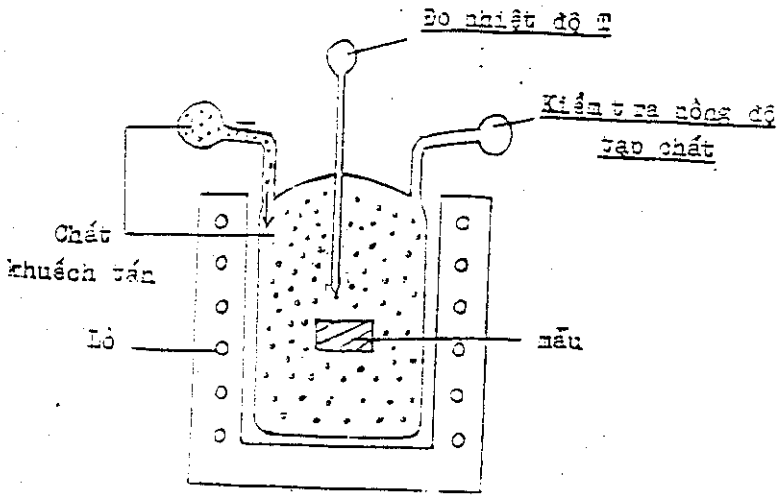
tự nhiên đóng một vai trò quan trọng, các ion của nguyên tố này chính là những tâm màu trong các tinh thể đó. Trong nhóm 3d ta có lần lượt các ion sau:

$3d^1$	(Ti^{3+}, V^{4+}, Mn^{6+})
$3d^2$	(V^{3+}, Ti^{2+})
$3d^3$	(V^{2+}, Cr^{3+})
$3d^4$	(Cr^{2+}, Mn^{3+})
$3d^5$	(Mn^{2+}, Fe^{3+})
$3d^6$	Fe^{2+}
$3d^7$	(Co^{2+}, Ni^{3+})
$3d^8$	Ni^{2+}
$3d^9$	Cu^{2+}
$3d^{10}$	Cu^{+}

Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu sự khuếch tán nhiệt của các nguyên tố nhóm 3d trong các tinh thể tự nhiên (bắt đầu từ 1991 [1]) và sự ảnh hưởng của bức xạ hạt nhân đến quá trình đó.

2. Phần thực nghiệm:

Mẫu để trong nồi chứa hợp chất của những nguyên tố mà ta định khuếch tán. Nồi chế tạo từ chất chịu được nhiệt độ cao. Nồng độ hợp chất không đổi trong quá trình hoạt động. Tất cả đều được đặt trong hệ tương ứng thích hợp. Sơ đồ nguyên lý được chỉ ra ở hình 1.



Hình 1: Sơ đồ nguyên lý hệ khuếch tán

Khuếch tán ở đây là khuếch tán theo gradient nồng độ ở một nhiệt độ nhất định. Nhiệt độ khuếch tán ở đây được chọn tuỳ từng loại tinh thể. Sự khuếch tán này theo định luật thứ nhất của Phích :

$$Jo = -D \text{ grad } C = -D\partial c/\partial x.$$

Jo - Số nguyên tử chuyển qua một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian;
D - Hệ số khuếch tán :

$$D = Do \exp(-Ed/kT)$$

Ở đây Ed - năng lượng hoạt hoá;
Do - hệ số tự khuếch tán (cm^2/sec);
C - nồng độ chất khuếch tán;
x - hướng khuếch tán.

Tinh thể tự nhiên dùng để nhuộm màu ở đây có cấu trúc sau :

a. Topaz có công thức $Al_2(OH,F)_2$ (SiO_4) thuộc nhóm không gian D_{2h}^{16}-Pbnm [2] có hằng số mạng a = 4,65 Å
b = 8,80 Å
c = 8,40 Å

b. Thạch anh có công thức α - SiO_2 [3] thuộc nhóm không gian P3121 hay P3221 có hằng số mạng a = 4,903Å
c = 5,393 Å

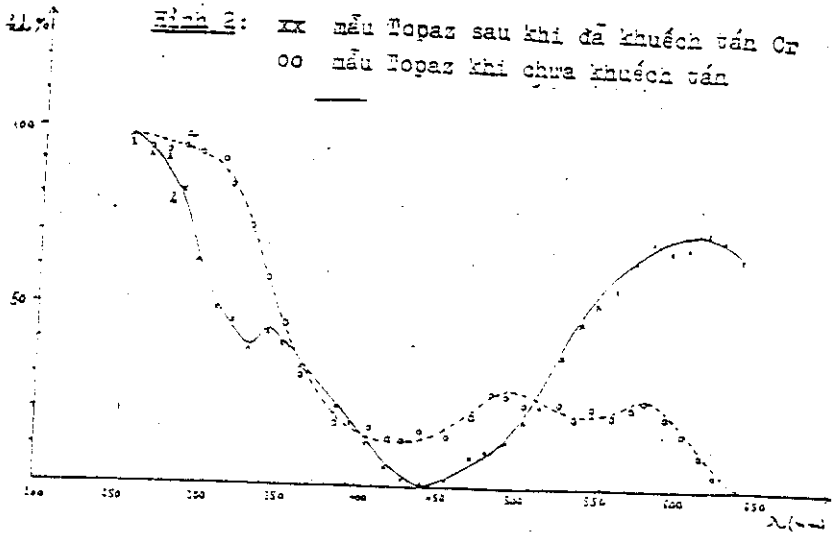
c. Corund có công thức α - Al_2O_3 [2] thuộc nhóm không gian $R\bar{3}c$ có hằng số mạng
a= (4,7477 + 4) Å
c = (12,957 +1) Å

Các tinh thể tự nhiên này có nhiệt độ nóng chảy cao vì vậy nhiệt độ khuếch tán cũng thường cao.

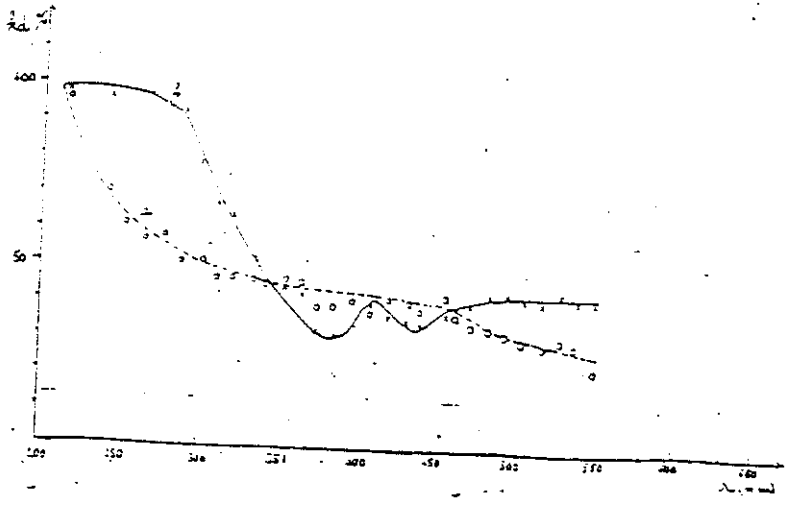
Các mẫu được cắt từ tinh thể tự nhiên không màu. Topaz chúng tôi lấy từ Thanh Hoá, Lâm Đồng; Thạch anh từ Lạng Sơn, Lâm Đồng;Corund lấy từ Nghệ An, Hoàng Liên Sơn hoặc corund nhân tạo của Liên Xô. Những mẫu để trong hệ chứa các hợp chất hay kim loại của các nguyên tố nhóm 3d ở dạng thể khí, rắn, lỏng tuỳ mỗi loại thích hợp. Cả mẫu và nồi chứa nung ở nhiệt độ cần thiết trong một thời gian vừa đủ để các nguyên tử nhóm 3d khuếch tán vào trong mạng của tinh thể kể trên.

3. Kết quả và lý giải :

Chúng tôi đã thử khuếch tán các nguyên tố nhóm 3d trongTopaz, Thạch anh và Corund và nhận được các mầu khác nhau. Những hình sau là phổ hấp thụ của các nguyên tố trong một số tinh thể tự nhiên. Các mầu này rất bền nhiệt, các mẫu đã để đến hơn hai năm vẫn giữ nguyên mầu.



Hình 2: xx mẫu Topaz sau khi đã khuếch tán Cr
oo mẫu Topaz khi chưa khuếch tán



Hình 3: xx mẫu quartz sau khi đã khuếch tán Co
oo mẫu quartz khi chưa khuếch tán

Hình 2 và hình 3 là phổ hấp thụ của Topaz và Thạch anh trước và sau khi khuếch tán.

III - Kiểm tra một số điểm.

Tiến hành tổng hợp 3 mẫu có thành phần pha rắn ứng với các công thức sau đây:

a) $(Mn_{0,8}Zn_{0,2})Fe_2(C_2O_4)_3$
b) $(Mn_{0,5}Zn_{0,5})Fe_2(C_2O_4)_3$
c) $(Mn_{0,2}Zn_{0,8})Fe_2(C_2O_4)_3$

Để đảm bảo đúng theo điều kiện thực nghiệm từ bảng 2 cho thấy các ion trong pha rắn chỉ nằm trong giới hạn sau

Fe^{2+}	từ $13,46.10^{-3}$	đến	$15,69.10^{-3}$
Mn^{2+}	từ $1,55.10^{-3}$	đến	$6,50.10^{-3}$
Zn^{2+}	từ $0,47.10^{-3}$	đến	$5,61.10^{-3}$

Nên trong mẫu a ta cần có $16,50.10^{-3}$ mol Fe^{2+} thì để đảm bảo đúng công thức của a ta phải có

$$\frac{(0,8 \times 16).\ 10^{-3}}{2} = 6,4.10^{-3} \text{ mol } Mn^{2+}$$

và $$\frac{(0,2 \times 16).10^{-3}}{2} = 1,6.10^{-3} \text{ mol } Zn^{2+}$$

cũng tính như vậy đối với các mẫu b và c ta có bảng 3

Bảng 3 Lượng mol các mẫu cần tổng hợp

	Số mol ($\times 10^{-3}$) cần phải có trong pha tủa		
Mẫu	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
a	16	6,4	1,6
b	16	4,0	4,0
c	16	1,6	6,4

Dựa vào các phương trình (1) (2) (3) để tính thành phần các cation kim loại trong dung dịch chuẩn bị ban đầu. Khi tiến hành tổng hợp cần phải đảm bảo mọi điều kiện thí nghiệm như lúc thiết lập phương trình, cụ thể là số mol trong dung

THƯ VIỆN

dịch ban đầu phải là 0,25, trong thể tích là 100 ml. Tác nhân kết tủa là axit $H_2C_2O_4$ 1,1 M dùng dư 10% so với hợp thức. Kết quả thu được trong bảng 4.

Bảng 4: Kết quả thực nghiệm:

	Số mol M2+ trong dung dịch ban đầu x10^{-3}			Số mol M2+ trong pha kết tủa x 10^{-3}		
	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
a	16,59	9,91	2,02	15,85	6,48	1,59
b	16,59	6,12	4,59	16,02	4,09	3,98
c	16.59	2,33	7,16	16.21	1,64	6,39

Bảng 5 cho thấy kết quả thực nghiệm không sai khác đáng kể so với công thức dự kiến.

Bảng 5: Công thức của pha kết tủa.

Mẫu	Lý thuyết đòi hỏi	Thực nghiệm đạt được
a	$(Mn_{0,8}Zn_{0,2})Fe_2(C_2O_4)_3$	$(Mn_{0,815}Zn_{0,2})Fe_{1,1993}(C_2O_4)_3$
b	$(Mn_{0,5}Zn_{0,5})Fe_2(C_2O_4)_3$	$(Mn_{0,514}Zn_{0,5})Fe_{2,012}(C_2O_4)_3$
c	$(Mn_{0,2}Zn_{0,8})Fe_2(C_2O_4)_3$	$(Mn_{0,205}Zn_{0,8})Fe_{2,028}(C_2O_4)_3$

IV - Kết luận:

Bằng con đường thực nghiệm đã xác lập thành phần pha kết tủa vào thành phần dung dịch chuẩn bị ban đầu trong quá trình tiến hành kết tủa đồng thời oxalat Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}. Trên cơ sở sự phụ thuộc đó có thể tiến hành tổng hợp pha kết tủa có tỷ lệ cation mong muốn.

V - Tài liệu tham khảo.

1 - Phan Văn Tường, Phùng Ngọc Phúc, Phan Thị Hoàng Oanh. Nghiên cứu phản ứng đồng kết tủa oxalat Fe^{2+}, M^{2+} với (M^{2+} là Mn^{2+} và Zn^{2+}). Tạp chí hoá học T.32, số 2, Tr 66-69, 1994

993
2000

VẬT LIỆU NGUỒN ĐIỆN: Mn-Spinel ($Li_xMn_2O_4$) TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN HOÁ

Ngô Quốc Quyền
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

Mn-Spinel as cathode material for batteries
Synthesis by solid reaction and electrochemical characterization

Mn-Spinel is an intercalation compound for use as cathode material in Li^+-ion batteries (rocking-chair system). In this paper we report a new synthesis route based on TG/DTA-analysis and X-ray diffraction. Electrochemical characterization by cyclic Voltammetry and impedance spectroscopic illustrate the reversibility of this material upon deintercalation and intercalation of Li^+-ions over the voltage range 1,8 ÷ 4,4 V vs. Li/Li^+ in the 1M $LiClO_4$ in PC electrolyte.

MỞ ĐẦU

Từ những năm 80 đã phát triển những hướng nghiên cứu mới về công nghệ mới chế tạo nguồn điện thứ cấp trên cơ sở nguyên lý "rocking chair" (nguyên lý ghế đu) [1]. Vật liệu điện cực là các hợp chất chủ có khả năng tích/thoát ion nhờ cấu trúc lớp (như Li_xNiO_2; Li_xCoO_2) hoặc chứa lỗ trống (như $Li_xMn_2O_4$). Còn các ion khách là Li^+ có khả năng ra / vào các cấu trúc hở nói trên do có kích thước nhỏ. Nếu hai bản cực đều là vật liệu tích thoát ion, thì hoạt động của ion Li^+ giống như dao động ghế đu (hình 1). Nguyên lý "rocking chair" là nguyên lý mới để tích trữ năng lượng điện hoá nhằm hướng tới sử dụng những vật liệu có tính năng điện hoá cao (điện thế làm việc trong môi trường điện li không nước đạt 4 đến 4,5 V; dung lượng riêng có thể đạt đến 150 Ah/kg), và không độc hại (để thay thế Pb, Cd...). Mn-spinel là một trong số những vật liệu được quan tâm chú ý.

Đặc điểm của cấu trúc spinel $Li_xMn_2O_4$ [2] là một cấu trúc cầu xếp chặt lập phương (nhóm không gian Fd3m) có các lỗ trống kích thước ion, do đó các ion Li^+ có thể linh động tại các vị trí 8a và 16c*. Sự ra / vào của ion Li^+ dẫn đến sự thăng giáng hoá trị của Mn^{3+} và Mn^{4+} tạo ra một độ vô trật tự giới hạn:

$$\{Li_x \ \square_{1-z}\}\left[Mn_z^{3+} \ Mn_{2-z}^{4+}\right]O_4$$

với: $x = 0 < x < 2$ và $z = 0 \ ... \ 0,33$

Khi ion Li^+ thoát ra hoàn toàn, thì spinel trở về cấu trúc chủ $[Mn_2O_4]$ (còn gọi là λ - MnO_2). Nhờ độ vô trật tự có mức độ cũng như khả năng linh động của Li^+ và sự dao động giữa hai trạng thái hoá trị Mn^{3+} và Mn^{4+} mà vật liệu Mn-spinel có hoạt tính điện hoá thuận nghịch. Do hoạt động tích thoát ion hằng số mạng a dao động từ 8,245 ÷ 8,025 Å, thể tích cấu trúc co giãn ≈ 6%, tuy vậy Mn-spinel là một vật liệu điện cực bền.

Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp $Li_xMn_2O_4$ bằng phương pháp mới cho mục tiêu sử dụng làm vật liệu catot cho ắcqui lithium. Các tính chất cơ bản của điện hoá đã được khảo sát.

PHẦN THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

1. Tổng hợp Mn-spinel

Để tổng hợp Mn-spinel có thể tiến hành phản ứng pha rắn từ hệ hợp chất đầu $MnCO_3 + Li_2CO_3$ hoặc $Mn_2O_3 + Li_2CO_3$ hoặc $MnO_2 + LiOH.H_2O$ ở nhiệt độ phản ứng 750-850°C, thời gian thiêu kết 3-4 ngày [1], [3], [4]. Bên cạnh những giới hạn phổ biến của phản ứng pha rắn (tốc độ phản ứng do khuếch tán trong pha rắn quyết định; phản ứng pha rắn thường không hoàn toàn...) thì ở trường hợp tổng hợp Mn-spinel, dạng tỉ lượng $Li_2Mn_4O_9$, còn gặp khó khăn do quá trình chuyển pha đẳng nhiệt nên thường có mặt các dạng thù hình spinel khuyết tật ($Li_4Mn_5O_{12}$; $Li_2Mn_4O_9$...) hoặc sản phẩm khác có cấu trúc muối ăn (Li_2MnO_3) và không có hoạt tính điện hoá [5].

Để cải thiện điều kiện phản ứng điều chế ra các sản phẩm mục tiêu có hoạt tính điện hoá cao, chúng tôi đã thực hiện:

Xuất phát từ hệ hợp chất cơ kim là Li- và Mn^{II}-Focmiat hoà tan trong dung dịch nước để chuẩn bị chính xác tỷ lệ thành phần theo hợp thức (Mn : Li = 2). Bằng kỹ thuật đông khô chân không nhiệt độ thấp (ở áp suất hơi 1,03 đến 0,1 mbar tương ứng tại nhiệt độ -20°C đến -60°C) cho phép tách nước hoàn toàn, thu được hỗn hợp rắn mịn Li-Mn-Focmiat hoàn toàn đồng nhất.

Phân tích DTA hình 2 cho thấy hỗn hợp phản ứng phân huỷ trong môi trường N_2 cho pic thu nhiệt ở 371,5°C, song trong môi trường O_2 ở nhiệt độ 304 °C đã xuất hiện pic toả nhiệt đặc trưng cho hình thành sản phẩm. Điều này có nghĩa phản ứng tổng hợp Mn-spinel từ hợp chất cơ kim có thể tiến hành ở nhiệt độ khá thấp ~ 400°C trong môi trường không khí:

$$LiMn_2(COOH)_5 \xrightarrow[400°C]{O_2} LiMn_2O_4 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

Phổ phân tích nhiễu xạ tia X (CuK_α) hình 3 cho thấy sản phẩm tạo được là $LiMn_2O_4$ sạch, không lẫn tạp phổ biến là $LiMnO_3$ [4]. Con đường tổng hợp vật liệu spinel đi từ hợp chất cơ kim, bằng phương pháp trộn hợp kiểu đông khô, tỏ ra có nhiều ưu việt là: dễ dàng khống chế thành phần hợp thức và hoàn toàn đồng

nhất; nhiệt độ phản ứng thấp (400°C thay vì 750-850°C) thời gian phản ứng rút ngắn (24 giờ thay vì 3-4 ngày); sản phẩm phản ứng khá sạch, mịn (kích thước hạt < 10 μm).

2. Khảo sát tính chất điện hoá

a) Để trở thành vật liệu nguồn điện theo nguyên lí "rocking-chair", vật liệu Mn-spinel phải có được hành vi tích / thoát ion thuận nghịch, dao động giữa hai cấu trúc $Li_xMn_2O_4 \xleftarrow[Li^+]{Li^+} [Mn_2O_4]$ với x dao động $0 \le x \le 2$ theo lý thuyết.

Bằng phương pháp phổ Cyclic Voltammetry (CV) cho phép xem xét tính chất này.

Vật liệu spinel được trộn với muội than acetylen và chất kết dính là dung dịch teflon, ép thành vật liệu catốt. Anốt là kim loại lithium lá (Merck). Hệ nghiên cứu là pin điện hoá sau:

(+) Li | điện li $LiClO_4$ + PC | $Li_xMn_2O_4$ (-) (1)

Môi trường điện li là propylen cacbonat (PC) chứa 1M $LiClO_4$. Pin điện hoá được làm việc trong môi trường khí quyển argon.

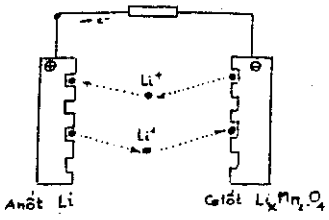
Thiết bị phổ CV là PAR model 273; vùng điện thế quan tâm là 1,8 ÷ 4,4V so với điện cực Li; tốc độ quét điện thế là 0,1 mV/giây. Hình 4 trình bày phổ CV của $LiMn_2O_4$: hành trình theo chiều anot tương ứng với quá trình tích thoát ion Li^+ (deintercalation) khỏi cấu trúc spinel để trở thành $[Mn_2O_4]$ xảy ra ở điện thế 3,6 V. Hành trình catot là ngược lại, tương ứng quá trình tích ion Li^+ (intercalation) để trở lại thành $Li_xMn_2O_4$, xảy ra ở 2,4V. Giá trị x đặc trưng cho mức độ "cài" thuận nghịch, xác định được trong điều kiện nghiên cứu là $0,2 < x < 1$ giống như các tác giả [1] [5]. Tính lặp lại của quá trình tích / thoát ion trong những chu kì đầu tiên là khá tốt. Điện lượng bề mặt $Q \approx 40 \div 50$ As/cm^2. Tỷ lệ phóng nạp $\frac{Q_a}{Q_c} \approx 1$.

b) Sử dụng phương pháp phổ tổng trở điện hoá (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) cho phép mô hình hoá cấu trúc làm việc điện hoá của vật liệu spinel trong hệ nghiên cứu (1). Hình 5a là một sơ đồ tương đương với các phần tử : R_e là điện trở của chất điện li, R_{ct} điện trở của quá trình tích / thoát ion; C_{dl} = điện dung lớp kép; W là tổng trở Warburg, CPE (constant phase element) là đại lượng đặc trưng của vật liệu gây ra sự phân tán tần số.

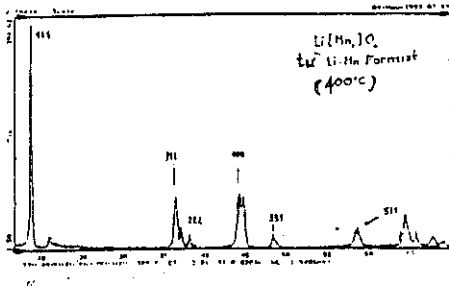
Phổ tổng trở điện hoá được thực hiện trên hệ đo Frequency Response Analysis model 388 (Solartron). Hình 5b. là phổ đồ Nyquist của mẫu spinel trong điều kiện làm việc (1). Các giá trị điện hoá đặc trưng là:

$R_e = 132 \div 140\ \Omega$

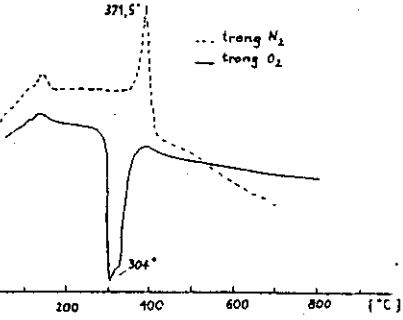
$R_{ct} = 160 \div 200\ \Omega$



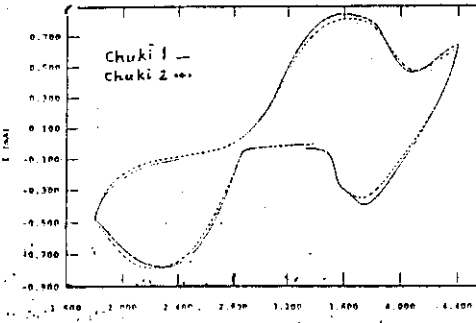
Hình 1: Mô hình ghép đu



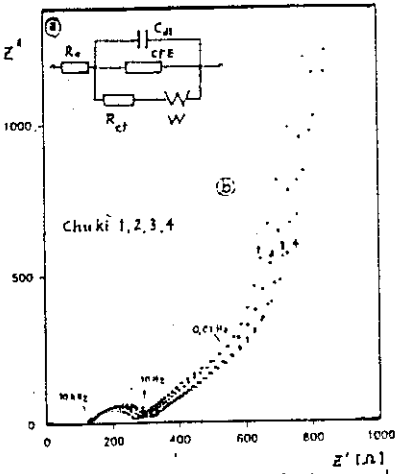
Hình 3 Phổ nhiễu xạ tia X



Hình 2: Phân tích DTA



Hình 4: Phổ Cyclic Voltammetry



Hình 5 Phổ tổng trở của Mn-spinel

$CPE = 1,64.10^{-5} \div 1,66.10^{-5}$

Quan trọng nhất là từ R_{ct} tính được mật độ dòng điện trao đổi 1,54 ÷1,77 mA/cm^2. Mật độ dòng điện này khá lớn so với các kết quả nghiên cứu khác [7] song mới chỉ đặc trưng cho những chu kỳ đầu tiên.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp $Li_xMn_2O_4$ từ hợp chất cơ kim $LiMn_2(COOH)_5$ (chất $LiMn_2(COOH)_5$ được chuẩn bị bằng phương pháp đông khô chân không nhiệt độ thấp). Vật liệu Mn-spinel được sử dụng làm catot cho ăcquy lithium. Khảo sát bằng phương pháp Cyclic Voltammetry và Impedance cho thấy khả năng tích / thoát ion của vật liệu là thuận nghịch trong vùng điện thế 2,4 - 3,6 V, với mật độ dòng trao đổi 1,54 ÷ 1,77 mA/cm^2 cho những chu kỳ đầu tiên. Phương pháp tổng hợp ở nhiệt độ thấp (400°C) cho phép nâng cao hoạt tính điện hoá của vật liệu và hướng tới chế tạo nguồn điện màng mỏng [6] cho kỹ thuật cao.

Tác giả chân thành cảm ơn giáo sư H. Oppermann, Viện Hoá Vô cơ, và giáo sư W. Plieth, Viện Hoá lý-Điện hoá, Trường đại học Kỹ thuật Dresden (CHLB Đức) đã tạo điều kiện và hợp tác để tác giả tiến hành các nội dung nghiên cứu nói trên từ tháng 9-12/1993. Tác giả cũng chân thành cảm ơn Chương trình Nghiên cứu Cơ bản KT.04.01 đã cung cấp kinh phí để thực hiện tiếp tục đề tài này dưới mã số 04-01-15.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. M. Tarascon et al. Electrochimica Acta 38,9,1221–1231(1993)

[2] C. J. Cheng et al Mat. Res. Bull 21, 5, 609-619 (1986)

[3] M. M. Thackeray et al Mar. Res. Bull 25, 2, 173-182 (1990)

[4] N. Q. Quyền Tạp chí Hoá học 32, 3, (1994)

[5] M. M. Thackeray et al. J. Electrochem. Soc. 139, 2, 363-366 (1992)

[6] F. K. Shokooki, J. M. Tharascon J. Electrochem. Soc 139,7,1845-1849(1992)

[7] T. F. Fuller J. Electrochem. Soc 141, 1, 1-10 (1994)

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA PHỨC CHẤT LANTAN VỚI AXIT L-GLUTAMIC.

Nguyễn Đình Bảng, Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hùng
Khoa Hoá - Trường Đại học Tổng hợp H.N
Nguyễn Quốc Thắng
Khoa Hoá - Trường Đại học Vi nh

SUMMARY

The complex formation of Lantan with L-Glutamic acid was studied by pH-meter titration method. The stability constants were calculated. The complex solid with ratio La: Glu = 1:2 was synthesized. The composition and structure of complex was determinated by some methods, such as chemical analysis, IR-Spectrometry. The biological activity of this complex was indicated: They clearly inhibit the growth of cabbage when their concentration is 60 ppm. They also clearly inhibit the growth of some microbes. They may have therapeutic value.

Phức chất của các nguyên tố đất hiếm với các amino axit có nhiều ứng dụng trong nông nghiệp và y học (1; 2). Tiếp theo các công trình của chúng tôi về tổng hợp, nghiên cứu hoạt tính sinh học của các nguyên tố đất hiếm với axit L-aspatic (3) và với etylendiamin disusinic (4); trong bài báo này chúng tôi tiến hành tổng hợp phức chất của các nguyên tố đất hiếm với axit L-glutamic, thử tác dụng ức chế của chúng nên sự nảy mầm của hạt cải và tác dụng ức chế đối với sự phát triển của một số loại vi trùng gây bệnh.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Sự tạo phức của một số nguyên tố đất hiếm với axit L-Glutamic trong dung dịch nghiên cứu bằng phương pháp chuẩn độ pH trên máy Digital pH meter PW 9409 (Philips). Kết quả được đưa ra trên hình 1. Từ đó đã xác định được hằng số bền của các phức chất được tạo thành.

Các phức chất rắn được tổng hợp bằng cách hoà tan các hydroxyt đất hiếm mới sinh trong dung dịch axit L-glutamic (H_2GLu) với tỷ lệ $Ln(OH)_3 : H_2GLu = 1:2$. Thành phần, cấu trúc của các phức chất được xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hồng ngoại (hình 2, 3) và phân tích nhiệt (hình 4).

Việc khảo sát tác dụng ức chế của glutamat đất hiếm lên sự nảy mầm của hạt cải được tiến hành như sau: Ngâm 50 hạt cải có kích thước đồng đều vào nước trong 3 giờ. Sau đó chuyển chúng vào các hộp pecti có lỗ ở đáy được lót bằng giấy lọc. Lấy 50 ml dung dịch phức chất đất hiếm có nồng độ khác nhau đem tưới mỗi ngày 3 lần. Sau một thời gian nhất định lấy các cây cải nhỏ ra đo chiều dài của thân, rễ. Các kết quả được đưa ra trong bảng 1.

Lấy các mẫu trên (mỗi mẫu gồm 50 cây cải), nghiền trong cối sứ với 40 ml nước, lắc 10 phút trên máy lắc. Sau đó ly tâm, lấy dung dịch đem xác định hàm lượng protein theo phương pháp Lowry, hoạt độ enzim amylaza theo phương pháp Heinken vào hàm lượng aminoaxit nhờ phản ứng tạo màu với nihidin. Kết quả đưa ra trong bảng 2.

Cuối cùng chúng tôi đã tiến hành thử hoạt tính kháng sinh của các glutamat đất hiếm lên 10 loại vi trùng gây bệnh tại bộ môn kháng sinh trường Đại học Dược Hà Nội. Kết quả được đưa ra trên bảng 3.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Từ các đường cong chuẩn độ pH (hình 1) cho thấy: khi a >1 đường cong chuẩn độ phức chất nằm thấp hẳn xuống so với đường cong chuẩn độ axit tự do. Điều này xảy ra do sự tạo phức dẫn đến việc giải phóng proton theo sơ đồ sau:

$$H_2GLu \Leftrightarrow H^+ + HGLu^-$$

$$Ln^{3+} + H_2GLu \Leftrightarrow LnGLu^+ + H^+$$

$$LnGLu^+ + HGLu^- \Leftrightarrow Ln(GLu)_2^- + H^+$$

Sự tạo phức trong dung dịch xảy ra tốt trong khoang pH từ 6 ÷ 8 ở giá trị pH cao hơn bắt đầu xuất hiện kết tủa hydroxyt đất hiếm. Như vậy trong dung dịch chúng tôi thấy giữa đất hiếm và axit L-glutamic tạo thành hai phức $LnGLu^+$ và $Ln(GLu)_2^-$. Hằng số bền tạo phức được tính theo phương pháp Bezrum; ví dụ đối với Lantan $pK_1 = 5,36$; $pK^{-1} = 4,63$. Axit L-glutamic tạo phức chelat với các đất hiếm có độ bền không lớn.

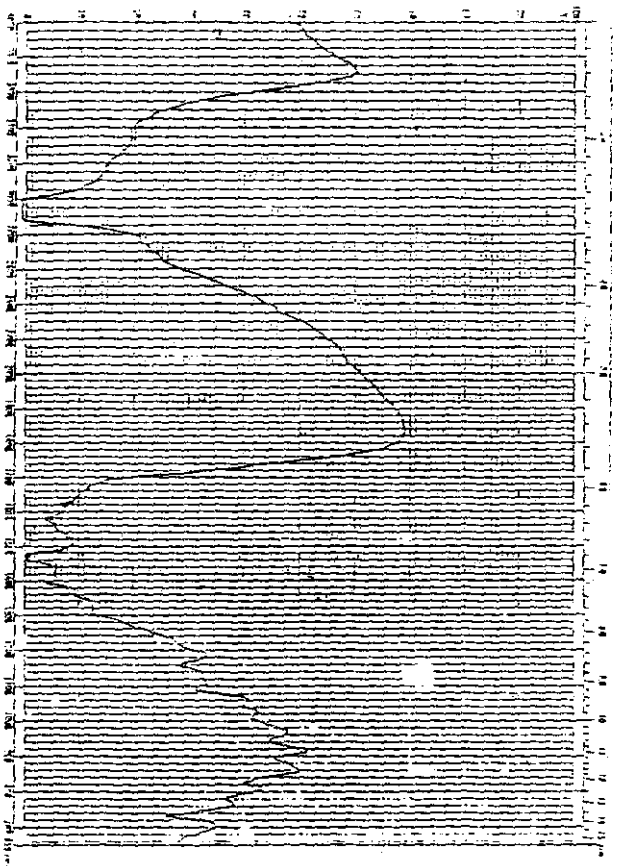
Các glutamat đất hiếm được tổng hợp và xác định thành phần cho thấy phù hợp với công thức $H[Ln(GLu)_2].\ 3\ H_2O$. Phổ hồng ngoại của các phức này cho thấy: không còn dải 1690 cm^{-1} chứng tỏ trong phức thu được không có nhóm -COOH tự do. Dải giao động biến dạng δ^{N-H} dịch chuyển về vùng sóng dài và xen kẽ với dải ν_{as}^{C-O} rộng và mạnh, chứng tỏ có sự tạo thành liên kết giữa Ln-N của nhóm amin trong axit L-glutamic.

Dải ứng với dao động bất đối xứng ν_{as}^{C-O} cũng bị dịch chuyển từ 1620cm^{-1} về 1580cm^{-1} và giá trị ν_{as}^{C-O} = 1580cm^{-1} nằm trong khoảng từ 1570cm^{-1} ÷ 1600cm^{-1} chứng tỏ trong phức có liên kết Ln-O của nhóm COOH trong axit L-glutamic và liên kết Ln-O ở đây chủ yếu mang đặc tính ion. Trong phổ còn có dải hấp thụ rộng ở 3350cm^{-1} chứng tỏ trong thành phần của phức tổng hợp được có các phân tử nước.

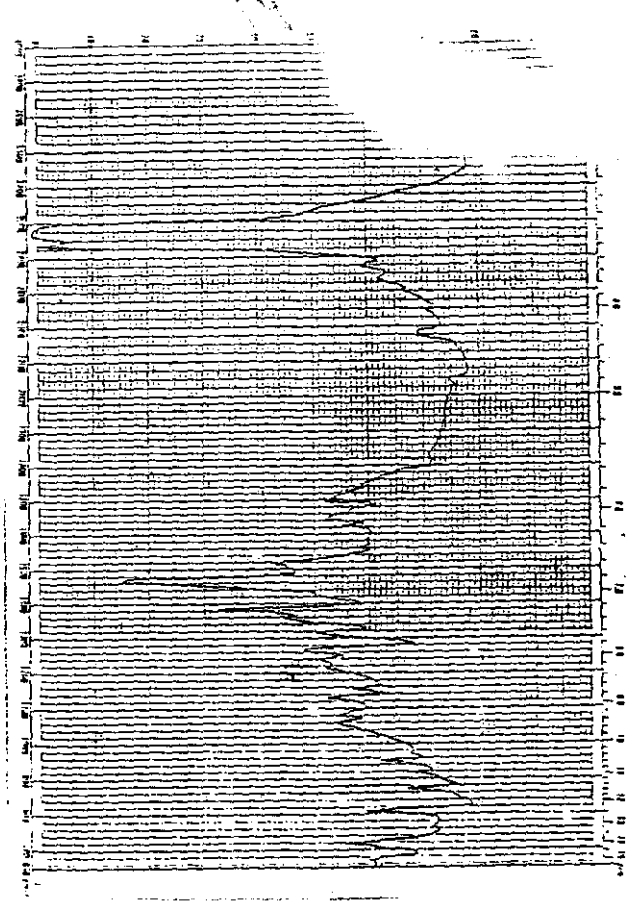
Trên giản đồ nhiệt, ở nhiệt độ 231°C trên đường DTA có hiệu ứng thu nhiệt khá rõ ứng với sự mất khối lượng của 3 phân tử H_2O.

Kết quả khảo sát tác dụng ức chế của phức nên sự nảy mầm của hạt cải cho thấy nồng độ của phức bắt đầu có tác dụng ức chế là 60 ppm. Trong khoảng nồng độ khảo sát (từ 60 đến 250 ppm) sự ức chế tăng dần theo nồng độ. Khi xác định một số chỉ tiêu sinh hoá của các mẫu cải (bảng [2]) cho thấy: Khi tăng nồng độ phức chất thì hàm lượng enzim cũng tăng lên, việc tăng này làm giảm khả năng phân giải protein và tương ứng với điều đó hàm lượng các amino axit giảm.

Cuối cùng các kết quả thử sơ bộ hoạt tính kháng sinh của phức cho thấy các glutamat đất hiếm có tác dụng ức chế mạnh đối với sự phát triển của cả 10 loại vi trùng gây bệnh. Điều này cho phép chúng tôi nghĩ rằng các glutamat đất hiếm có nhiều hứa hẹn trong việc chế tạo các loại thuốc phòng, chữa một số bệnh do các loại vi trùng trên gây ra.



Hình 3: Phổ hồng ngoại của phức $H[La(Glu)_2] \cdot n H_2O$



Hình 2: Phổ hồng ngoại của axit H_2Glu

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Evens Walter. PAT, USA. N. 425060. 12. 008. 75 (CO7 F3/06. CO7 F5/00).

2. Anghileeri Leopold. J. Eur. J. Cancer., Vol 15 (12) (1979) 1459-1462

3. Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Đình Bảng ...
Tạp chí Hoá học T.30, số 4, tr 38-41, 1992.

4. Lê Hùng, Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Đình Bảng ...
Tóm tắt báo cáo tại Hội nghị Hoá học toàn quốc lần thứ 2 (12/1993) 09-35, tr 263

Bảng 1: Khảo sát nồng độ tác dụng ức chế của phức H [$La(Glu)_2$]

Mẫu	1	2	3	4
$HLa(Glu)_3$ $3H_2O$	H_2O	60 ppm	120 ppm	250 ppm
d rễ (cm)	8,5	7,2	6,8	4,8
d thân (cm)	8	6.7	6,1	3,9
n	10	10	10	10
A % rễ	0	14,1	20	43,53
A% thân	0	16,25	23,75	51,2

n: Số lần thí nghiệm lặp lại

Bảng 2: Một số chỉ tiêu sinh hoá

Mẫu	1	2	3	4
$CHLa(Glu)_3$ $3H_2O$	H_2O	60 ppm	120 ppm	250 ppm
$D_{protein}$	0.062	0,069	0,073	0.079
$m_{protein}$ (mg)	0,12	0,14	0,17	0,19
D_{enzim}	0,056	0,062	0,07	0.082
m_{enzim}	0.42	0.48	0.55	0.63
$D_{aminoaxit}$	0,097	0.089	0,066	0,053
$m_{aminoaxit}$ (mg)	0,16	0,14	0,11	0,08

Bảng 3: Thử hoạt tính kháng sinh của các phức chất đất hiếm

Tên vi trùng	BP	BS	BC	Sta	Slu	EC	Shi	Pro	Ty	Ps
	+++	+++	+++	++	+++	+++	++	+	+++	++

+++: Có tác dụng ức chế mạnh

++: Có tác dụng ức chế

VẬT LIỆU GỐC PHỐT PHÁT
VÀ XI MĂNG HÀN RĂNG KẼM PHỐT PHÁT

Đồng Kim Loan, Cao Thế Hà

Khoa Hóa Trường ĐHTH Hà nội,
19 Lê Thánh Tông - Hà nội

ABSTRACT

Phosphate materials (PM) are products of the reactions between oxides/or mixture of oxides & acidic phosphates. Technology of PM included two main operations:

1. Preparation of the "powder" of proper chemical content & properties depending on requirements of the user's purpose.
2. Preparation of the solution of phosphates. This "liquid" must be mixed with the above mentioned "powder" to obtain homogeneous paste before use.

Products of the reactions between "powder" & "liquid" on the base of phosphates posess much unusual propeties in comparision with the well-known cement materials of solidification by hydratation such as: high strength, good electrical isolation, ability to keep vacuum at high temperatures etc. In the field of dental materials PM may be applied instomatology as a bridge & crown... cementing paste.Besides, due to their biocompability PM are also used as a luting & temporary filling agent. In this paper we consider our research on preparation of dental zinc phosphate cement to meet the urgent demand of vietnamese dentist.

Results showed that proper choise of chemical content of the "powder"& technology can reduce the clinker formation temperature down to 1000--1100°C. Otherwise the contents of the "powder" & "liquid" influenced much on properties of the final products.

This work was pronsored with financial support of National Program "New Materials" KC-05.

I. Mở đầu.

Trong lĩnh vực vật liệu xi măng và kết dính vô cơ, vật liệu gốc phốt phát (VLPP) là loại có nhiều khả năng ứng dụng đặc biệt, chẳng hạn như: có thể chịu nhiệt tới 1700 - 2000 °C, giữ được chân không ở nhiệt độ cao. Ngoài ra, chúng có khả năng bám dính và độ bền nén cao, đông rắn nhanh chóng[1]. Chính vì những lý do này mà VLPP ngay từ buổi đầu của kỹ nghệ răng hàm mặt (RHM) đã được sử dụng trong kỹ thuật răng hàm giả dưới dạng xi măng kẽm phốt phát (Zn-P). Thêm nữa, nhờ tính thích nghi sinh học VLPP dưới dạng Zn-P còn được dùng như vật liệu hàn răng tạm thời và hàn lót.

Hiện nay ở nước ta nhu cầu về VLPP đã bắt đầu xuất hiện, trước hết là trong ngành RHM, ngành vật liệu chịu nhiệt... Vì vậy chúng tôi tiến hành nghiên cứu công nghệ chế tạo và sản xuất VLPP có chất lượng cao trong khuôn khổ chương trình Nhà nước KC-05 "Vật liệu mới" . Trong báo cáo này chúng tôi sẽ trình bày kết quả nghiên cứu nhằm hoàn chỉnh công nghệ chế tạo Zn-P và các phương pháp kiểm tra đánh giá chất lượng sản phẩm.

II. Các phương pháp kiểm tra và đánh giá.

Đối với một sản phẩm xi măng cao cấp, việc kiểm tra đánh giá các tính chất lý - hóa học của chúng luôn luôn đóng vai trò quyết định cho sự ra đời của sản phẩm đó. Chúng tôi xin giới thiệu một số phương pháp đánh giá tính chất của Zn-P đã sử dụng trong quá trình nghiên cứu và sản xuất.

II.1. Kiểm tra đánh giá các tính chất cơ lý.

II.1.1. Độ chảy dẻo (consistency)

Là tiêu chuẩn đầu tiên của xi măng, nó được xác định thông qua tỷ lệ rắn/lỏng. Các tính chất của xi măng được xác định trên cơ sở sử dụng tiêu chuẩn này. Thông thường, độ chảy dẻo càng cao thì các tính chất của xi măng đạt được càng tốt. Song với ngành RHM thì tiêu chuẩn này lại phải đáp ứng được những yêu cầu riêng cho kỹ thuật răng. ở đây độ chảy dẻo cử xi măng được chúng tôi xác định theo các đặc trưng đối với Zn-P của ADA (American Dental Association - Hiệp hội Nha khoa Mỹ), bằng cách ép xi măng mới trộn sau 3 phút vào giữa hai tấm kính có áp lực 100 g và đo đường kính của khối xi măng bị ép sau 10 phút kể từ lúc bắt đầu trộn. Đường kính phải đạt 30 ± 1 mm.

II.1.2. Thời gian đóng rắn.

Zn-P có thời gian đóng rắn rất ngắn ở điều kiện miệng là 5 - 9 phút. Thời gian đóng rắn phụ thuộc vào thành phần và công nghệ sản xuất. Việc kiểm tra thời gian đóng rắn sẽ quyết định số phận của lô sản phẩm. Thời gian đóng rắn được kiểm tra bằng phương pháp Vicat [4] và được tính từ khi bắt đầu trộn tới khi kim Vicat không làm biến dạng bề mặt xi măng.

II.1.3. Độ dày của màng xi măng (film thickness).

Tiêu chuẩn này đặc biệt quan trọng trong các công việc cho răng. Nó quyết định khả năng ăn khuôn và lấp lỗ trong việc hàn và chữa răng. Nó được xác định theo tiêu chuẩn ADA và được chấp nhận từ 25 - 40 µm.

II.1.4. Độ bền nén.

Là tiêu chuẩn cuối cùng quyết định khả năng sử dụng của xi măng. Độ bền nén được đo trên mẫu có đường kính 6mm, chiều cao 12mm. Ở đây chúng tôi sử dụng máy đo độ bền nén Ni'tron (Italia) của Viện vật liệu xây dựng với độ nén tăng liên tục từ 0 - 500 kg.

II.2. Tính chất hóa học.

II.2.1. Độ tan của xi măng.

Trong nước cũng như trong nước bọt, độ tan của xi măng quyết định tuổi thọ của chúng. ở đây chúng tôi xác định độ tan tổng cộng theo phương pháp trọng lượng.

II.2.2. Hàm lượng các nguyên tố độc hại trong xi măng.

Sản phẩm xi măng sau khi chế tạo phải được xác định thành phần các nguyên tố độc hại như chì, asen ... Việc xác định được tiến hành theo [2].

III. Nghiên cứu hoàn chỉnh công nghệ điều chế xi măng Kẽm - Phốt phát. Zn-P gồm hai thành phần bột (powder) và lỏng (liquid). Phần bột được điều chế bằng cách trộn hỗn hợp các oxýt kim loại và thiêu kết ở nhiệt độ nhất định. Phần lỏng là dung dịch muối phốt phát axit của một số kim loại.

III.1. Nghiên cứu chế tạo phần bột.

III.1.1. Thành phần hóa học của phần bột.

Thành phần chủ yếu của bột Zn-P là oxýt kẽm tinh khiết được biến tính bằng một số các chất phụ gia [3,4]. Sau khi tham khảo một số tài liệu chúng tôi đã quyết định đưa thêm MgO, TiO_2, Bi_2O_3, rồi nung tạo clinker. Kết quả nghiên cứu trên bảng 1 cho thấy MgO hầu như không ảnh hưởng đến độ chảy dẻo song lại góp phần làm tăng thời gian đóng rắn. TiO_2 đặc biệt kéo dài thời gian đóng rắn cho dù độ chảy dẻo tăng lên không đáng kể. Vì thế chúng tôi quyết định chọn phối liệu có ZnO 90%, MgO 9,6%, TiO_2 0,3% và cho hàm lượng Bi_2O_3 biến thiên để khảo sát các tính chất của xi măng. Bảng 2 cho thấy với sự có mặt của Bismut độ chảy dẻo của xi măng tăng lên rất phù hợp cho ngành RHM và độ bền nén của mẫu số 2 đạt được là cao nhất. Bởi vậy chúng tôi đã chọn thành phần bột xi măng có các thông số như sau : ZnO 90%; MgO 9,6%; TiO_2 0,3%; Bi_2O_3 0,1%.

III.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tạo clinker.

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng đóng rắn, vì vậy chọn được nhiệt độ nung phù hợp là điều hết sức cần thiết cho xi măng răng. Để chọn nhiệt độ nung tối ưu chúng tôi tiến hành trộn phối liệu có thành phần đã chọn và nung ở các nhiệt độ khác nhau. Các thông số về tính chất của xi măng phụ thuộc vào nhiệt độ nung thể hiện trên bảng 3. Kết quả cho chúng ta thấy thời gian đóng rắn và độ bền nén đều tăng theo nhiệt độ. Nhưng bảng 4 lại cho kết quả là: nếu cùng một nhiệt độ nung mà thay đổi thời gian nung thì độ chảy dẻo của sản phẩm có những kết quả đột biến.

Như vậy để có được sản phẩm xi măng theo ý muốn không nhất thiết phải nung ở nhiệt độ cao, mà có thể thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn nhưng với thời gian dài hơn. Nếu chọn phối liệu như trên và nung ở 1100°C và thời gian nung 6h chúng tôi đã thu được Zn-P có các tính chất tốt hơn.

III.2. Nghiên cứu điều chế phần lỏng.

III.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit phot pho ric tự do.

Phần lỏng của Zn-P là dung dịch muối phốt phát axít của các kim loại nhóm I, II, III. Nồng độ axit tự do trong phần lỏng ảnh hưởng nhiều đến tính chất của xi măng, kết quả trên bảng 5 cho thấy $[H_3PO_4]$ = 6M cho hiệu quả cao nhất.

III.2.2. Ảnh hưởng của muối kim loại (hay tỷ lệ P_2O_5/Al_2O_3)

Theo các số liệu phân tích và tài liệu nước ngoài, tỷ lệ này trong khoảng từ 3 - 4. Theo kết quả nghiên cứu của chúng tôi (bảng 6) nếu tỷ lệ này nhỏ hơn 3,5 thì xảy ra quá trình thủy phân nhôm; nếu tỷ lệ này lớn hơn 4 thì dung dịch sẽ rất nhớt, khó trộn, độ bền và độ dẻo của xi măng giảm theo chiều hướng xấu. Kết quả của chúng tôi cho thấy nên để tỷ lệ này ở giá trị ≅ 4. Cuối cùng chúng tôi đã xác định được hợp phần cho lỏng là: $[H_3PO_4]$ = 6M; $P_2O_5/Al_2O_3 \cong 4$; H_2O = 30±3 (%).

Bên cạnh đó nếu đem so sánh với mẫu Adhesor chúng tôi thấy xi măng của mình chế tạo ra đạt yêu cầu (bảng 7).

IV. Kết luận.

Qua các kết quả nghiên cứu thử nghiệm chúng tôi đã triển khai sản xuất thử theo các thông số ở mục III.1. và III.2. Sản phẩm xi măng đã cho chất lượng tốt và được giới RHM chấp nhận. So với mẫu Adhesor thì xi măng của chúng tôi sản xuất có một số tính

chất ưu việt hơn, dễ sử dụng và cung cấp cho người sử dụng theo yêu cầu kỹ thuật nhanh hơn và có khả năng điều chỉnh linh hoạt hơn sản phẩm nhập ngoại.

Đây là những kết quả bước đầu đóng góp cho ngành RHM và các ngành phục chế mỹ nghệ, trong nước. Mở đầu cho hướng đi về VLPP hiện nay. Chúng tôi hy vọng trong thời gian tới sẽ nghiên cứu hoàn chỉnh và mở rộng hơn nữa để phục vụ cho nhiều đối tượng; tiến tới sản xuất loại xi măng này thay thế nhập ngoại.

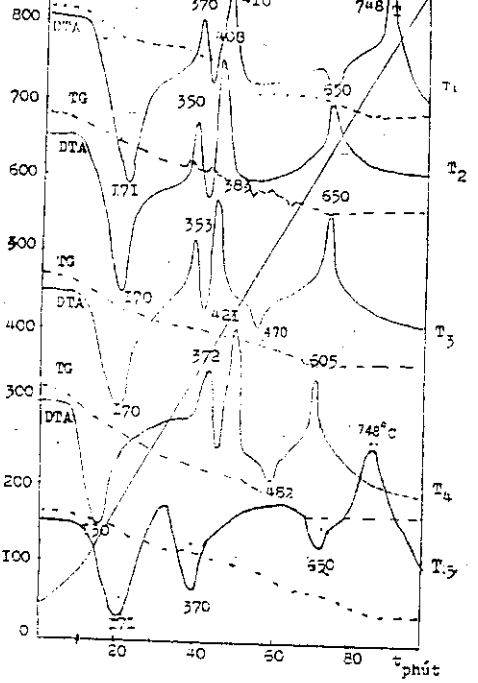
V. Tài liệu tham khảo.

1.

2. ANS/ADA Specification No.8. 1977.

3. Encyclopedia of industrial chemical analysis - Vol. 5 Interscience Publishers.

4. Skinner and Phillips - The science of dental materials - 6th edition - Saunder 1984



Hình 1 . Giản đồ nhiệt vi sai:

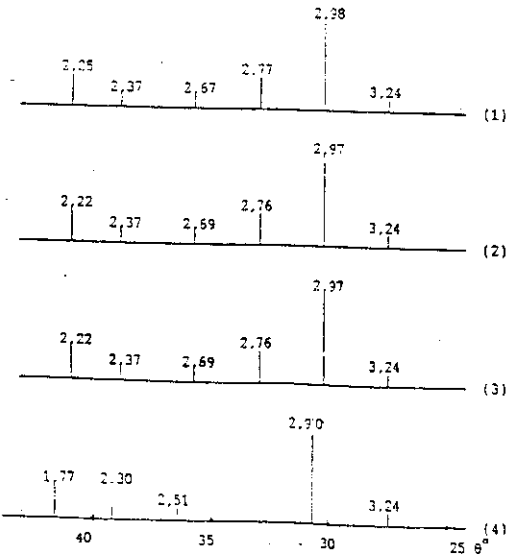
T_1: $(LaTiO)_2(C_2O_4)_3.nH_2O$ nung trong không khí

T_2: $(PrTiO)_2(C_2O_4)_3.nH_2O$ nung trong không khí

T_3: $(NdTiO)_2(C_2O_4)_3.nH_2O$ nung trong không khí

T_4: $(YTiO)_2(C_2O_4)_3.nH_2O$ nung trong không khí

T_5: $(LaTiO)_2(C_2O_4)_3.nH_2O$ nung mẫu trong khí quyển nitơ



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu:

trong qúa trình nung mẫu. Hiệu ứng phát nhiệt cuối cùng ở 748°C (La), 650°C (Pr, Nd), 605°C (Y) đồng thời trên đường TG khối lượng mẫu không giảm, chứng tỏ đây là giai đoạn bắt đầu tạo thành pha rắn mới $Ln_2Ti_2O_7$ từ hai oxit. Phản ứng phân huỷ xảy ra trong dãy hợp chất titanyloxalat của La-Pr-Nd-Y có xu thế giảm dần nhiệt độ. Trong dãy bán kính ion Ln^{3+} giảm dần vì thế độ bền liên kết giữa ion Ln^{3+} với ion $C_2O_4^{2-}$ trong phân tử cũng giảm dần, tạo thuận lợi cho sự hình thành pha rắn mới.

Sản phẩm phân huỷ nhiệt xong, được ép viên dưới áp lực 600 kg/cm^2 và nung sơ bộ ở 850°C trong hai giờ, nghiền mẫu trong 10 giờ, ép viên có ϕ =12 mm dưới áp lực 2000 kg/cm^2 và nung thiêu kết ở 1200°C trong 2 giờ. Giản đồ nhiễu xạ tia x (hình 2) có giá trị d_{hkl} và I thu được cho thấy các mẫu gốm $La_2Ti_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$ có cấu trúc pyroclo biến dạng, còn $Y_2Ti_2O_7$ có cấu trúc pyroclo. Hằng số mạng tính được a = 10,04Å tương đương với tác giả Ersova a = 10,10Å[3].

Kết quả thu được khá phù hợp với yếu tố Teheran pha pyroclo chỉ đạt được khi bán kính ion:

$$1,25 \leq r\ Ln^{3+}/r\ Ti^{4+} \leq 1,5$$

Xác định thành phần hoá học của các mẫu gốm cho thấy chúng có công thức tương ứng.

$La_{1,990}\ Ti_{2,010}\ O_{7,005}\ \square_{0,995}$
$Pr_{1,996}\ Ti_{2,004}\ O_{7,002}\ \square_{0,998}$
$Nd_{1,960}\ Ti_{2,040}\ O_{7,020}\ \square_{0,980}$
$Y_{1,960}\ Ti_{2,040}\ O_{7,020}\ \square_{0,980}$

Công thức tính toán được gần đúng với công thức mạng lí tưởng $Ln_2Ti_2O_7$. Trong các phân tử đều có sự thay thế một phần nhỏ ion Ti^{4+} vào vị trí ion Ln^{3+}, vì thế sinh ra các lỗ trống cation ở trong mạng lưới.

* Mẫu gốm sau khi được mạ bạc, tiến hành xác định một số tính chất vật lí. Kết quả được trình bày ở bảng 2

Bảng 2. Tính chất vật lí của gốm.

Mẫu	Màu sắc	tỉ trọng g/cm^3	ρ(Ω.m)	ε (F.m^{-1})	T°C curi
$La_2Ti_2O_7$	trắng	5,56	$4,0.10^5$	516	95
Pr_2TiO_7	xanh	5,60	$6,5.10^6$	752	100
$Nd_2Ti_2O_7$	xanh	5,65	$6,8.10^6$	783	105
$Y_2Ti_2O_7$	trắng	4,50	$4,8.10^7$	810	75

KẾT LUẬN.

- Các hợp chất đất hiếm-titanyloxalat có nhiệt độ phân huỷ giảm dần từ La ⟶ Pr ⟶ Nd ⟶ Y và nhiệt độ hình thành pha mới $Ln_2Ti_2O_7$ cũng giảm dần từ La⟶Y.

- Sản phẩm gồm dititanat: $Y_2Ti_2O_7$ có cấu trúc pyroclo.$La_2Ti_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$ có cấu trúc pyroclo biến dạng .

- Tỷ trọng gốm, nhiệt độ curi của các dititanat NTDH tăng dần lên theo chiều tăng số thứ tự nguyên tố.

- Điện trở suất (ρ), hằng số điện môi (ε) tăng lên theo chiều giảm bán kính ion Ln^{3+}

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. В.П. Орговский, Н.П. Гудилова. Соединение редкоземельных элементов карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. Москва (1984).

2. Scham, W.Helmut. The twin structure of lanthanum titanium oxide ($La_2Ti_2O_7$). X-ray and transmision electron microscopy studies. Chemical Abstract. 223247 s vol 118 (1993).

3. Т.М. Ершова. Синтез и исследование физических свойств монокристалло-титанатов редкоземельных элементов. Неорг. материалы. Том 13, № 11 (1977).

4. А.Н. Бусев. Практическое руководство аналитической химии редких элементов. Изд. "Химия". Москва, с. 97 (1966).

CHIẾT CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM BẰNG TRIBUTYLPHOTPHAT

Lưu minh Đại , Đặng Vũ Minh
Hồ Viết Quý , Nguyễn Đình Luyện

EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS WITH TRIBUTYLPHOSPHATE FROM TRICHLOROACETIC SOLUTION

SUMMARY

A new method for rare earth element (REE) extraction with Tributylphosphate (TBP) from trichloroaxetic acid solution has been proposed. Chlorine-mono, -di, -tri substitution acetic acid solutions were used for investigating Yttrium extraction ability with TBP . The obtained results show that trichloroacetic acid is best aqueous solution in comparison with others.

The influences of various factors such as acetic acid, TPB and rare earth concentractions on the distribution coefficent have been studied. The extraction isotherms of these REE as well as the compositions of Europium extracted complex have been established.

Phân chia các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) thường được tiến hành trên hệ chiết nhiều bậc với tác nhân Tributylphotphát (TBP) từ pha nước chứa các ion Cl^- ,NO_3^- ,SCN^- (1-4) . Trong báo cáo này lần đầu tiên chúng tôi trình bày một số kết qủa nghiên cứu quy luật phân bố của các nguyên tố đất hiếm giữa pha hữu cơ (TBP) và pha nước chứa các dẫn xuất clo của axit axêtic

PHẦN THỰC NGHIỆM

Qúa trình chiết các NTĐH bằng TBP được tiến hành trên phễu chiết có dung tích 15-20 ml. Tỷ lệ thể tích pha nước và pha hữu cơ là 1:1.

Nồng độ các NTĐH trong hai pha được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch DTPA và thuốc thử Arsenazo III .

1. Ảnh hưởng bản chất dung môi pha loãng đến hệ số phân bố của Ytri khi chiết bằng TBP từ dung dịch axít tricloaxêtíc.

TBP được pha loãng bằng các dung môi hữu cơ $CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6 , dầu hỏa và n-hexan .Từ kết qủa bảng 1 ta nhận thấy giá trị D của Ytri trong hệ TBP - hecxan ,TBP -dầu hỏa là lớn nhất . Dầu hỏa được chọn làm dung môi pha loãng .

Bảng 1. Hệ số phân bố của Ytri trong hệ 50% TBP với dung môi pha loãng

Dung môi hữu cơ	$CHCL_3$	CCL_4	C_6H_6	Dầu hỏa	n-Hecxan
Hệ số phân bố	0,08	0,79	1,04	1,20	1,41

2. Ảnh hưởng của dẫn xuất Clo đến hệ số phân bố của Ytri khi chiết bằng 50% TBP trong dầu hỏa.

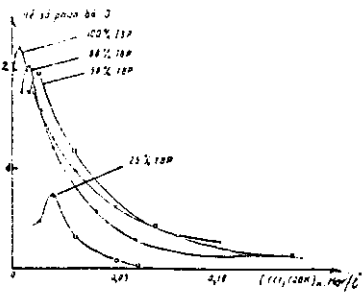
Bảng 2. Giá trị D của Ytri trong hệ chiết 50% TBP - Dầu hỏa - thế Clo của axit axêtic

$[H^+]$ cb	Hệ số phân bố D			
	CCl_3COOH	$CHCl_2COOH$	$CH_2ClCOOH$	CH_3COOH
0,210	0,04	0,002	0,002	-
0,150	0,08	0,003	-	-
0,102	0,20	-	0,006	0,001
0,057	0,059	0,008	-	-
0,052	0,066	-	-	0,003
0,041	0,087	-	0,003	-
0,030	1,172	0,022	-	0,002
0,017	1,921	-	-	-
0,013	-	0,039	-	-
0,006	1,832	0,084	-	-

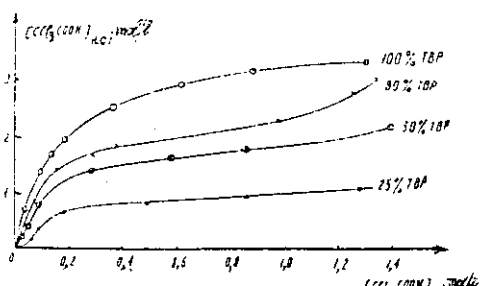
Các số liệu của bảng 2 cho thấy thứ tự chiết Ytri bằng TBP từ dung dịch các dẫn xuất Clo của axit axêtic giảm dần theo chiều CCl_3COOH ,$CHCl_2COOH$,$CH_2ClCOOH$,CH_3COOH . Ytri được chiết tốt nhất từ dung dịch CCl_3COOH và hầu như không chiết được từ dung dịch CH_3COOH. Điều này được giải thích bằng sự tăng nhanh của mật độ điện tử khi Clo thế hết các nguyên tử H , làm cho tính phân ly của axit này khá mạnh , tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành phức giữa gốc axit và ion Y^{3+}.

3. Ảnh hưởng của nồng độ TBP đến hệ số phân bố đất hiếm.

Sự phụ thuộc hệ số phân bố D của Ytri vào nồng độ tác nhân chiết TBP và nồng độ axit CCl_3COOH được biểu diễn trên hình 1.



Hình 1. Hệ số phân bố Ytri trong hệ TBP - CCl_3COOH



Hình 2. Sự phụ thuộc nồng độ CCl_3COOH ở pha hữu cơ vào nồng độ của nó trong pha nước

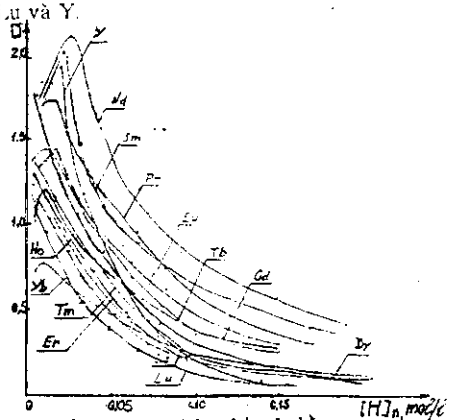
.Kết qủa thu được cho thấy khi nồng độ của TBP trong pha hữu cơ lớn hơn 80% , 100% ở khoảng nồng độ axit CCl_3COOH trong pha hữu cơ 0,5M ; 1,3M xuất hiện hiện tượng đảo pha. Vì vậy trong thực tế cần sử dụng dung môi chiết TBP dễ loãng (50% trong dầu hỏa) .

4. Chiết axit trong hệ TBP -Y^{3+} - CCl_3COOH .

Trên hình 2 biểu diễn đường cong phụ thuộc nồng độ axit trong pha hữu cơ vào nồng độ của nó trong dung dịch nước và nồng độ TBP trong dầu hỏa. Nồng độ axit trong pha nước và nồng độ TBP càng cao thì nồng độ axit trong pha hữu cơ càng lớn. Kết qủa là sau khi đạt trạng thái cân bằng thể tích pha hữu cơ tăng lên và thể tích pha nước giảm đi đáng kể.

5. Chiết các nguyên tố đất hiếm bằng TBP từ dung dịch CCl_3COOH.

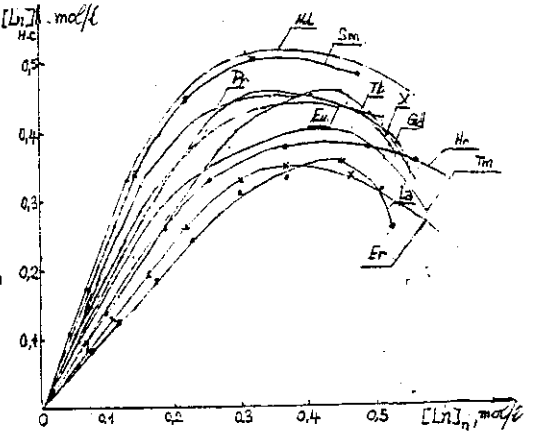
Hầu như tất cả các NTĐH đã được thử nghiệm trong hệ chiết này : La ,Pr ,Nd ,Sm ,Eu ,Gd, Tb,Dy , Ho ,Er ,Tm , Yb , Lu và Y.



Hình 3. Sự phụ thuộc D của các NTĐH vào nồng độ axit tricloaxêtic cân bằng

Từ hình 3 có thể nhận thấy các NTĐH phân nhóm nhẹ được chiết tốt hơn vào pha hữu cơ so với các NTĐH phân nhóm nặng ,trong khoảng nồng độ axit cân bằng 0,01 - 0,05 M qúa trình chiết các NTĐH xảy ra mạnh ,khi tiếp tục tăng nồng độ axit hiệu suất chiết đất hiếm giảm đáng kể do quá trình chiết chính axit này trở nên chiếm ưu thế.

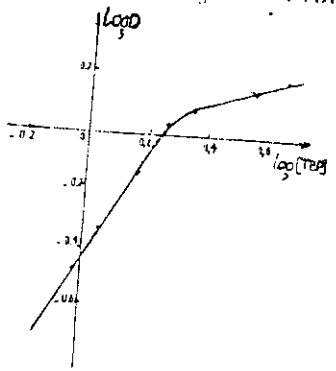
Đường đẳng nhiệt chiết là sự phụ thuộc nồng độ đất hiếm ở pha hữu cơ vào nồng độ của nó trong pha nước , là thông số quan trọng để đánh giá dung lượng của hệ chiết , hiệu suất củaquá trình chiết. Đường đẳng nhiệt chiết đất hiếm được trình bày trên hình 4 .Từ hình 4 có thể nhận thấy các đường đẳng nhiệt chiết đều có miền cực đạivà dung lượng chiết đối với các NTĐH phân nhóm nhẹ lớn hơn dung lượng chiết đối với các NTĐH phân nhóm nặng và dung lượng chiết của hệ giảm nhanh khi nồng độ đất hiếm tăng trên 0,5 mol/l.



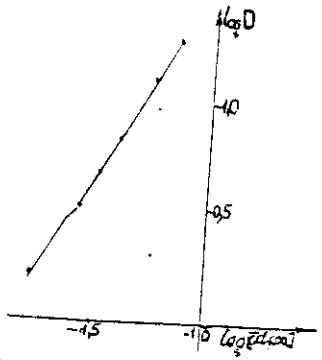
Hình 4. Đường đẳng nhiệt chiết đối với các NTĐH bằng 50% TBP trong dầu hỏa

6. Xác định thành phần của phức Eu^{3+} - CCl_3COO^- -TBP .

Hệ số góc đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc logD của 152 ,154 Eu vào log [TBP] ở vùng nồng độ TBP thấp và vào log $[CCl_3COO^-]$ đều có giá trị gần bằng 2 (hình 5a ,5b) .Như vậy thành phần của phức chiết có thể được biểu diễn bởi tỷ lệ Eu^{3+} : CCl_3COO^- : TBP = 1:2 :2



Hình 5a. Sự phụ thuộc Log D vào Log[TBP]



Hình 5b. Sự phụ thuộc Log D vào Log[CCl_3COO^-]

KẾT LUẬN

1. Lần đầu tiên đã nghiên cứu sự phân bố của các NTĐH (La ,Pr ,Nd ,Sm ,Eu, ,Gd ,Tb ,Dy ,Ho ,Er ,Tm ,Yb ,Lu ,Y) giữa hai pha : 50% TBP trong dầu hỏa và dung dịch CCl_3COOH . Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến qúa trình chiết các NTĐH như bản chất dung môi pha loãng , nồng độ axít , nồng độ TBP, nồng độ đất hiếm .

2. Đã xây dựng được các đường đẳng nhiệt chiết của các NTĐH trong hệ La^{3+} - CCl_3COOH - 50% TBP .

3. Thành phần của phức chiết đã được xác định Eu^{3+} : CCl_3COO^- : TBP = 1:2 :2

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lưu Minh Đại , Đ ăng Vũ Minh , Vũ Thị Yến
Tạp chí hóa học , T.32 , Số 1 , tr 34-36 (1994)
2. Lưu Minh Đại , Đặng Vũ Minh , Bùi Duy Cam
Tạp chí hóa học , T.31 , Số 1, tr 34-36 (1992)
3. A. I. Mikhailichenki , E.B. Michlin ,Iu.B. Patrikeev.
Redkomelnue metalu . M.Metalurgia (1987)
4. G.V.Korpusov.
International Solvent Extraction Conference , Moscow ,July 18-24 ,Vol.3 ,P.120 - 126 (1988).

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH CHIẾT CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (NTĐH) TRONG SỰ CÓ MẶT CỦA AXÍT HỮU CƠ

I. KHẢ NĂNG CHIẾT CÁC NTĐH TRONG HỆ NTĐH-AXÍT HỮU CƠ

Tạ Đức Hoán, Nguyễn Trọng Trúc, Nguyễn Thị Phương Thảo
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia
Từ Văn Mặc
Trường đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

It was shown that the extraction of rare earth elements (Me) by an inert solvent e.g. benzene in the presence of an organic acid was possible. The optimal conditions of the process were established. It was found that the molarratio of extractive compound [Me]:[R] = 1:1 does not depend on the nature of the organic acid used.

Việc tách nhóm các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) hoặc từng NTĐH theo định hướng phân tích cũng như điều chế đã được nhiều tác giả trong và ngoài nước quan tâm. Trong các công trình (1, 2, 3) các tác giả đã sử dụng tri n-butylphosphát (TBP) làm tác nhân chiết khi tách điều chế tổng các đất hiếm và tách phân chia từng đất hiếm riêng biệt. Phương pháp kết tủa oxalate với calcium làm chất góp và phương pháp sắc ký phân bố trên cột cellulose đã được sử dụng để tách và xác định lượng nhỏ tổng các NTĐH (4,5). Gần đây các tác giả người Nhật và người Trung Quốc đã dùng quá trình thuỷ nhiệt kiềm để tách các NTĐH và dùng sợi nhân tạo trao đổi cation để tách phân chia các đất hiếm (6,7). Trong các công trình (8,9,10) đã nghiên cứu khả năng sử dụng các bazơ và axit hữu cơ có khối lượng phân tử đủ lớn để tách chiết các sunfua kim loại và một số hệ keo khác.

Trong thông báo này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu định hướng khả năng chiết các NTĐH hệ NTĐH - axít hữu cơ.

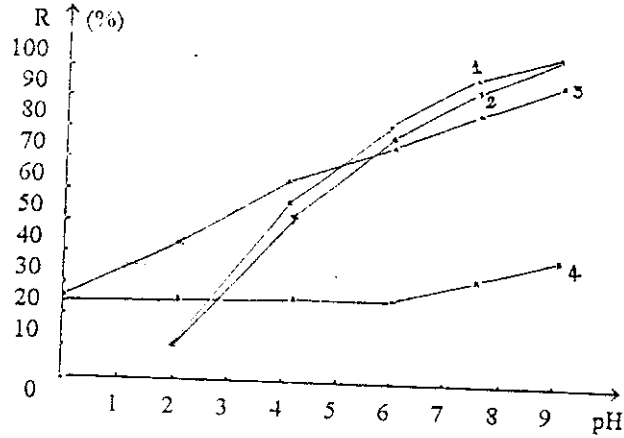
PHẦN THỰC NGHIỆM

Trong khi tiến hành thí nghiệm chúng tôi đã dùng muối $La(NO_3)_3$ để pha chế dung dịch khởi đầu có nồng độ 1.10^{-1} M. Các nồng độ nhỏ hơn được pha loãng bằng nước cất. Độ chuẩn của dung dịch được xác định bằng phương pháp chuẩn độ (DTPA) với chỉ thị arsenazo III. Các axít hữu cơ oleic, stearic, palmitic và laurylsufonic được pha trong rượu etylic có nồng độ $10^{-4} \div 10^{-1}$M.

Quá trình chiết được thực hiện như sau: cho axít hữu cơ vào cốc đã có sẵn dung dịch đất hiếm, điều chỉnh pH đến giá trị cần thiết bằng NH_4OH và HCl. Thêm nước đến thể tích chung ~ 10 ml và cho vào phễu chiết. Cho 10ml dung môi vào phễu và lắc khoảng 2 ÷ 3 phút. Hàm lượng các NTĐH được xác định hoặc là trong pha nước hoặc là trong pha hữu cơ (sau khi đã giải chiết bằng dung dịch HCl 0,5 N). pH của dung dịch nghiên cứu được đo trên máy pH-meter TOA (Nhật Bản), còn mật độ quang của phức NTĐH-arsenazo III trên máy UNICAM (Anh).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thực nghiệm chứng minh với các axit có khối lượng phân tử nhỏ, quá trình chiết xảy ra rất kém (trong trường hợp tốt nhất độ chiết đạt không quá 20%) (8). Chúng tôi đã chọn hệ chiết là ion kim loại với các axit hữu cơ mạch thẳng (và các dẫn xuất) có số nguyên tử C trong phân tử từ 12 trở lên làm thuốc thử. Kết quả nghiên cứu được trình bày dưới dạng đồ thị hệ toạ độ R% - pH (R% là phần trăm chiết) trên hình 1.

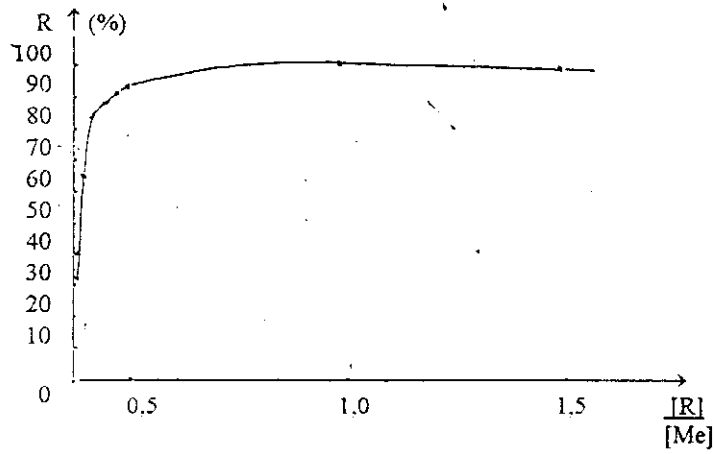


H. 1: Đường cong chiết La(III) khi có mặt axit hữu cơ bằng C_6H_6

1- axit stearic; 2- axit palmitic;

3- axit laurylsunfonic; 4- axit oleic

Từ kết quả ở hình H.1 cho thấy quá trình chiết xảy ra trong miền từ axit yếu đến kiềm yếu. Miền pH chiết tối ưu trong khoảng từ 7,5 ÷ 9,0. Quá trình chiết xảy ra kém ở các giá trị pH thấp có thể liên quan đến khả năng phân ly của các axit ở các pH thấp. Ở các pH lớn hơn 10 quá trình chiết giảm đi có thể do sự tạo hydroxyt dất hiếm làm giảm nồng độ ion kim loại. Tính đặc thù thể hiện đối với axit oleic có thể liên quan đến sự tồn tại nối đôi trong phân tử axit này. Việc có nối đôi trong phân tử axit có thể đưa đến khả năng tạo hợp chất phân tử giữa phân tử nước và hợp chất chiết, điều đó ảnh hưởng đến khả năng chuyển hợp chất chiết từ pha nước vào pha hữu cơ. Đối với axit laurylsunfonic miền pH chiết được có chuyển dịch về phía axit. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể là do trong phân tử của laurylsunfonic có gốc sunfor là gốc một axit mạnh, có khả năng phân ly trong miền có nồng độ H^+ lớn, do đó có khả năng tạo hợp chất chiết trong miền có pH thấp.



Hình 2: Sự phụ thuộc của phần trăm chiết (R%) vào tỷ lệ số mol giữa thu thử [R] và kim loại [Me].

Từ hình H.2 cho thấy hợp chất chiết có tỷ lệ phân tử [Me] : [R] ≈ 1:1. Nhữ kết quả mà chúng tôi nhận được tương đối phù hợp với giả thiết về cơ chế chiết Zr-DBSA mà các tác giả đã mô tả trong (10). Điều này cũng minh chứng dạng h chất chiết các NTDH khi có mặt các axit hữu cơ là dạng liên hợp ion giữa cation ki loại đất hiếm và anion axit hữu cơ và cơ chế chiết ở đây có thể tuân theo cơ chế chu hệ bán keo.

KẾT LUẬN

1. Đã chứng tỏ rằng có thể chiết được NTDH trong hệ NTDH - axit hữu cơ bằ benzen. Miền pH tối ưu cho quá trình chiết là 7,5 ÷ 9,0.

2. Đã chứng minh hợp chất chiết có thành phần phân tử [Me] : [R] là 1:1. Tỷ lệ n không phụ thuộc vào bản chất của axit hữu cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Vũ Minh, Lưu Minh Đại
TCHH, T. 30, số 2, tr. 37-41, 1992; TCHH, T. 30, số 4, tr. 46-50, 1992

2. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh
TCHH, T. 31, số 1, tr. 58-60, 1993; TCHH, T. 31, số 2, tr. 75-78, 1993

3. Lưu Minh Đại, Đặng Vũ Minh/TCHH, T. 30, số 1, tr. 34-36, 1992

4. Tạ Đức Hoán Thông báo KH. Viện 481 2 (1983) 1

Báo cáo tại Hội thảo khoa học kỹ thuật về đất hiếm lần thứ nhất (12/1994)

5. Tạ Đức Hoán, Phan Văn Huân Thông báo KH. Viện 481 1 (1982)
Báo cáo tại Hội thảo khoa học kỹ thuật về đất hiếm lần thứ nhất (12/1994)

6. Shoichi TOYODA, Kimihisa ITO and Masanori TOKUDA
International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses; January 23-25, 1991; Prince of Songkla University, Hatyai Thailan (223-236)

7. Huang Wei - Xiong, Lu YUN, Wu ZHI-HAN
International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses; January 23-25, 1991; Prince of Songkla University, Hatyai Thailan (235-240)

8. Từ Văn Mặc, Trường đại học Bách khoa Hà Nội (1989) (Tóm tắt luận án tiến sĩ hoá học về chiết các hệ keo)

9. Từ Văn Mặc, Bùi Long Biên, Hoàng Minh Thu
TCHH, T. 31, số 1, tr. 14-16, (1993)

10. Từ Văn Mặc, Bùi Long Biên, Trần Thị Sáu TCHH, T. 31, số 4, tr. 19-21, (1993)

TÁCH VÀ XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM PHÂN NHÓM NẶNG BẰNG SẮC KÝ ION - ĐO ĐỘ DẪN ĐIỆN

Nguyễn Trọng Trúc, Dặng Vũ Minh,
Nguyễn Thị Phương Thảo, Tạ Đức Hoán
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

ABSTRACT

Separation and determination of Rare earth Elements are carried out by titration and spectrophotometry methods with reagent Arsenazo III.

In this work we have determined heavy rare earth elements by Electro-conductivity measurement immediately after their separation with the ammonium lactate eluent 0.25M, pH = 4.10, using home-made measuring system at the Institute Chemistry - NCNST.

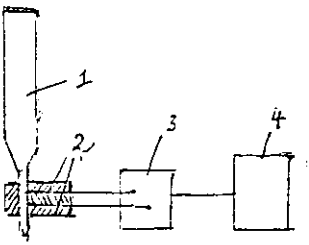
Under the separation conditions and by using the measuring system mentioned above, we have applied this method to trace analysis of heavy rare earth elements with the error of about 11%.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phần lớn các công trình nghiên cứu tách và xác định các nguyên tố đất hiếm (NTDH) đều dựa vào khả năng chuẩn độ hoặc đo màu với thuốc thử Arsenazo III [1]. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu khả năng định lượng các nguyên tố đất hiếm phân nhóm nặng bằng phương pháp đo độ dẫn điện ngay sau khi tách trên cột sắc ký chứa nhựa Dowex - 50 × 8 với chất rửa giải là amoni lactat.

II. CÁC KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Dung dịch clorua đất hiếm RCl_3 nồng độ 10^{-3}M và 10^{-4} M (R = Lu, Tm, Er, Ho, Y và Th) được chuẩn bị bằng cách hoà tan các oxit tương ứng R_2O_3 trong HCl loãng. Dung dịch được cô nhiều lần và xử lý đến môi trường trung tính. Dung dịch rửa giải amoni lactat 0,25 M có độ pH = 4,10 (đo trên máy TOA của Nhật). Nhựa trao đổi ion Dowex 50 × 8 cỡ hạt 0,01 mm - 0,05 mm dạng NH_4^+ được nghiền và tuyển theo phương pháp thuỷ lực sau đó nạp vào cột trao đổi ion bằng thuỷ tinh đường kính trong 1,5 mm, chiều cao 100 mm. Bơm cao áp dùng khí nén, áp suất từ 0-5 atmospher. Tốc độ chảy 6 phút/ml. Quá trình tách, đo độ dẫn điện và tính kết quả là liên tục và được mô tả theo sơ đồ nguyên tắc như sau:



1. Cột tách
2. Điện cực Pt
3. Máy đo độ dẫn điện
4. Máy vi tính

Các nguyên tố đất hiếm sau khi rửa giải được đi qua hệ điện cực platin đặt trong tế bào đo có đường kính 0,5mm, thể tích 0,05 mm (sensor). Các số liệu đo độ dẫn điện được khuếch đại và đo nhờ máy đo độ dẫn với các thông số đã đặt trước. Cuối cùng các tín hiệu và sắc phổ của quá trình tách, đo được ghi lại trên máy vi tính đã lập sẵn chương trình.

Chúng tôi đã tiến hành đo độ dẫn điện riêng của các NTĐH Lu, Tm, Er, Ho, Y và Tb nồng độ 10^{-3}M và 10^{-4} M từ các dung dịch chuẩn bị ở trên. Sau đó đo độ dẫn điện của các nguyên tố này trong dung dịch nền (dung dịch đệm) amonilactat 0,25M, pH = 4,1 (bảng 1).

Đã khảo sát hệ số phân bố (D) và hệ số tách (α) của các NTĐH bằng cách hấp thụ chúng lên nhựa Dowex - 50 × 8 (dạng NH_4^+) sau đó rửa giải bằng amonilactat 0,25 M; pH - 4,10, tốc độ chảy 6 phút/ml. Quá trình tách và đo là liên tục như đã nêu ở phần II. Từ phổ ghi được trên máy vi tính ta biết thời gain lưu và thời gian ứng với cực đại đường cong rửa (bảng 2). Từ đó tính D và α.

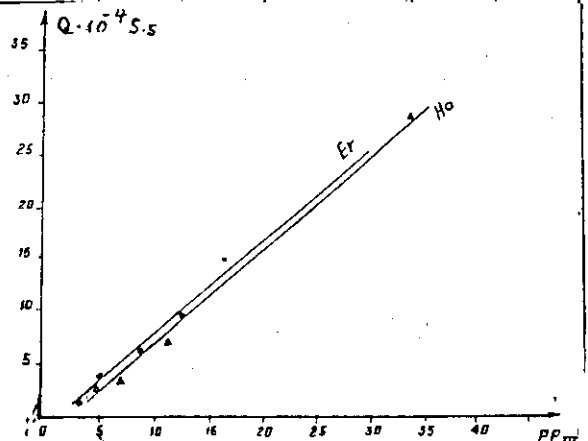
Bảng 1: Độ dẫn của các nguyên tố đất hiếm trong nước và trong dung dịch amonilactat 0,25 M, pH = 4,10.

NTĐH	Độ dẫn trong nước (S)		Độ dẫn trong amonilactat 0,25 M		pH = 4,10
	10^{-3}M	10^{-4}M	10^{-3}M	10^{-4}M	
Lu	$4,42.10^{-3}$	$3,96.10^{-4}$	$4,15.10^{-3}$	$3,68.10^{-4}$	Độ dẫn của amoni lactat 0,25 M, pH=4,10 là 10^{-2}
Tm	$2.55.10^{-3}$	$2,20.10^{-4}$	$2,35.10^{-3}$	$1,72.10^{-4}$	
Er	$2,53.10^{-3}$	$2,16.10^{-4}$	$2,31.10^{-3}$	$1,70.10^{-4}$	
Ho	$2,31.10^{-3}$	$1,90.10^{-4}$	$2,18.10^{-3}$	$1,54.10^{-4}$	
Y	$3,98.10^{-3}$	$3,42.10^{-4}$	$3,67.10^{-3}$	$3,19.10^{-4}$	
Tb	$2,79.10^{-3}$	$2,43.10^{-4}$	$2,58.10^{-3}$	$.12,140^{-4}$	

Chúng tôi đã tiến hành xây dựng đồ thị chuẩn các nguyên tố sau khi tách trong điều kiện đã nêu (hình 1) và để áp dụng vào phân tích mẫu chúng tôi đã kiểm tra bằng phương pháp thêm và phương pháp đồ thị chuẩn (bảng 3). Sai số tối đa 11%. Khi hàm lượng lớn sai số thấp hơn. Có thể chấp nhận kết quả này khi phân tích vết các nguyên tố.

Bảng 2: Hệ số phân bố (D) và hệ số tách (α) của các nguyên tố đất hiếm được tính theo [2].

NTĐH 10^{-3}M	D	α	NTĐH 10^{-3}M	D	α
Lu	5,12		Lu	5,83	
Tm	3,69	1,39	Tm	3,75	1,55
Er	2,49	1,48	Er	2,52	1,49
Ho	1,49	1,67	Ho	1,48	1,70
Y	0,82	1,81	Y	0,79	1,87
Tb	0,16		Tb	0,10	



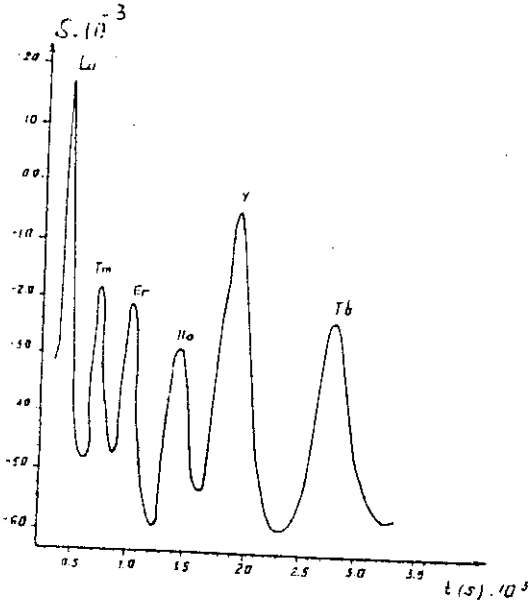
Hình: Đường chuẩn Er, Ho

Bảng 3:

NTĐH	Phương pháp đồ thị chuẩn			Phương pháp thêm		
	nồng độ (ppm)	Tìm được (ppm)	Sai số (%)	Lượng thêm (ppm)	Tìm được (ppm)	Sai số (%)
Lu	6,50	5,9	-9,23	5,0	5,90	-9,23
Tm	7,0	6,4	-8,57	3,0	6,50	-7,15
Er	6,9	6,2	-10,14	4,0	6,10	-11,6
Ho	6,8	6,0	-11,76	3,0	6,10	-10,3
Y	6,4	6,5	+1,56	3,0	6,60	+3,10
Tb	6,5	5,9	+7,70	3,0	6,0	-7,70
Lu	15,0	15,4	+9,33	10,0	16,30	+8,66
Tm	16,9	17,5	+3,55	8,0	17,40	+3,00
Er	33,5	32,0	-4,48	12,0	31,90	-4,78
Ho	33,0	35,0	+6,06	15,0	34,65	+5,00
Y	18,0	17,5	-2,78	10,0	17,50	-2,35
Tb	31,5	30,5	-3,17	15,0	30,55	-3,00

Đã tiến hành đo giá trị pH của dung dịch rửa giải sau khi qua cột thấy rằng sự thay đổi pH là không đáng kể so với dung dịch đệm amoni lactat ban đầu (pH = 4,1 ± 0,1).

Từ các kết quả thu được chúng tôi thấy các NTĐH có độ dẫn điện chênh lệch nhau cả ở trong môi trường nước và trong dung dịch đệm amoni lactat 0,25 M, pH = 4,1. Ở bảng 1 các NTĐH tạo thành ion phức với amoni lactat nên có độ dẫn điện thấp hơn trong nước. Nhưng trong dung dịch nền có độ dẫn điện tương đối cao (10^{-2}S) gấp khoảng 100 lần so với độ dẫn của ion phức đất hiếm (10^{-4} S). Sự thay đổi nồng độ các ion đất hiếm dẫn tới sự thay đổi độ dẫn của chúng trong dung dịch nền một cách tỉ lệ và đủ nhạy để phát hiện chúng trong quá trình tách sắc ký. Điều này cho phép chúng tôi sử dụng amôni lactat làm chất rửa giải để tách các NTĐH trên cột trao đổi ion Dowex 50×8 góp phần tăng khả năng sử dụng các loại dung môi rửa giải khác nhau trong quá trình sắc ký ion-đo độ dẫn điện đã công bố [3].



H.2. Sắc phổ khi tách hỗn hợp phân nhóm nặng Lu: 6,5; Tm: 7,0; Er: 6,90; Ho: 6,80; Y: 6,40; Tb: 6,50 (ppm). Thời gian đo 3500s, độ nhạy 2, mức độ dẫn: 1

Hình 2 là sắc phổ 6 NTĐH phân nhóm nặng được rửa giải trên cột và được đo và ghi lại bằng thiết bị đã nêu, trong đó Lu và Y có độ dẫn điện cao hơn. Độ dẫn được đo ở trạng thái tĩnh (đo trực tiếp không qua cột tách) và trạng thái động (quá trình tách và đo liên hoàn) có sự chênh lệch đáng kể, điều này phù hợp với tài liệu [3].

IV. KẾT LUẬN

Các nguyên tố đất hiếm phân nhóm nặng được tách trên cột trao đổi ion chứa nhựa Dowex 50 x 8 dạng NH_4^+, với dung dịch rửa giải là amonilactat 0,25 M, pH= 4,10.

Các nguyên tố đất hiếm được định lượng ngay khi ra khỏi cột bằng phương pháp điện dẫn trên nguyên tắc sắc ký ion.

Thiết bị sắc ký do độ dẫn được lắp đặt tại Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia với chương trình đo và xử lý trên máy vi tính có thể đáp ứng được nhu cầu nghiên cứu và phân tích lượng vết các nguyên tố cỡ hàm lượng ppm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. P. Vinogradov. Các nguyên tố đất hiếm (Nga), tr. 5-7 (1964)

[2] Nguyễn Xuân Dũng, Đào Hữu Vinh.
Các phương pháp sắc ký, "Khoa học và Kỹ thuật" 1985

[3] Geogry J. Sevenich. Anal. Chem. 55 (1983) 12
Addition of Complexty agents in ion chromatography for separation of polyvalent metals ions.

ZEOLIT ZSM - 5: TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG

Nguyễn Hữu Phú, Trần Trung Ninh
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY:

Synthesis of zeolite ZSM-5 without using templates was made at the Department of Surface-Physical Chemistry, Institute of Chemistry, the characterization of ZSM-5 was determinated by IR, XRD, SEM, TPD of NH_3 and BET. The results obtained indicate that both ZSM-5 synthesized without using templates and ZSM-5 synthesized with the use of templates have the same characterizations and behaviours.

MỞ ĐẦU

ZSM-5 là một loại zeolit tổng hợp có cấu trúc MFI [1], được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ nhờ khả năng hấp phụ và tính chất xúc tác đặc biệt chọn lọc của nó. ZSM-5 được sử dụng làm chất xúc tác trong công nghiệp hoá dầu và bảo vệ môi trường [2,9]. Từ khi được tổng hợp lần đầu vào năm 1972 bởi Argauer và Landolt thuộc công ty dầu lửa Mobil của Mỹ, đến nay ZSM-5 đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Một số nghiên cứu theo hướng thay đổi độ axit của ZSM-5 bằng sự thay thế đồng hình của Al^{+3} bởi Fe^{+3}, Cr^{+3}, La^{+3}, Ga^{+3} và B^{+3} hay tẩm các oxit của phốt pho, magiê, niken,v.v. [3, 4]. Việc nghiên cứu tổng hợp ZSM-5 không sử dụng các chất tạo cấu trúc hữu cơ như TPA-Br, TPA-OH, v.v. là một vấn đề rất hấp dẫn bởi vì đa số các chất này là các chất ăn mòn thiết bị, độc hại và đắt [5]. Ở Việt Nam công nghiệp lọc, hoá dầu bắt đầu được xây dựng nên vấn đề nghiên cứu tổng hợp ZSM-5 từ nguyên liệu trong nước không dùng các chất tạo cấu trúc có ý nghĩa hết sức thiết thực nhằm phục vụ ngành công nghiệp mới mẻ đó.

Xuất phát từ những ý tưởng trên, lần đầu tiên quá trình tổng hợp ZSM-5 từ các nguyên liệu trong nước không dùng các chất tạo cấu trúc hữu cơ đã được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Hoá lý Bề mặt, Viện Hoá học, Trung tâm KHTN và CNQG. Trong báo cáo này, chúng tôi xin thông báo kết quả về tổng hợp và đặc trưng xúc tác của ZSM-5.

THỰC NGHIỆM

Từ các nguyên liệu: thuỷ tinh lỏng (d = 1,42g/ml), nước cất, cationit IR-120, axit clohydric 10% và dung dịch NaOH 1M, sol SiO_2 được điều chế có nồng độ 12% gọi là sol A. Lấy 1,8 g NaOH hoà tan trong 47 ml H_2O cất. Đun nóng dung dịch kiềm rồi thêm chậm 0,51 g AlO(OH) khuấy kỹ đến tan hoàn toàn ta được dung dịch B. Làm nguội B đến nhiệt độ phòng rồi thêm chậm B vào A đồng thời khuấy mạnh trong 30 phút. Gel thu được có thành phần 40 SiO_2. Al_2O_3. 4,5 Na_2O. 1500 H_2O, làm già gel ở nhiệt độ phòng trong 40 giờ. Tổng hợp ZSM-5 bằng phương pháp thuỷ nhiệt trong autoclave ở 443K trong 96h. Sản phẩm được rửa 3 lần bằng nước cất, sấy 4 h ở 120°C sau đó nung ở 500°C trong 4h. Thành phần hoá học của ZSM-5 được phân tích bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Phần trăm kết tinh của zeolit ZSM-5 được xác định dựa vào phổ hồng ngoại (IR) và phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình dạng và kích thước của tinh thể ZSM-5 được xác định bởi ảnh kính

hiển vi điện tử quét (SEM) bề mặt riêng của ZSM-5 được đo bằng phương pháp BET (hấp phụ N_2 ở 77°K). Độ axit của H-ZSM-5 được xác định bằng phương pháp TPD của NH_3. Các phương pháp IR, SEM, BET và TPD của NH_3 được thực hiện tại Viện Xúc tác Villeurbanne, C.H. Pháp.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nguyên tố bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử mẫu zeolit ZSM-5 N°9 cho biết Al: 2,54%, Si: 39,9% và Na: 0,064%. Tỷ số mol SiO_2: Al_2O_3= 30.

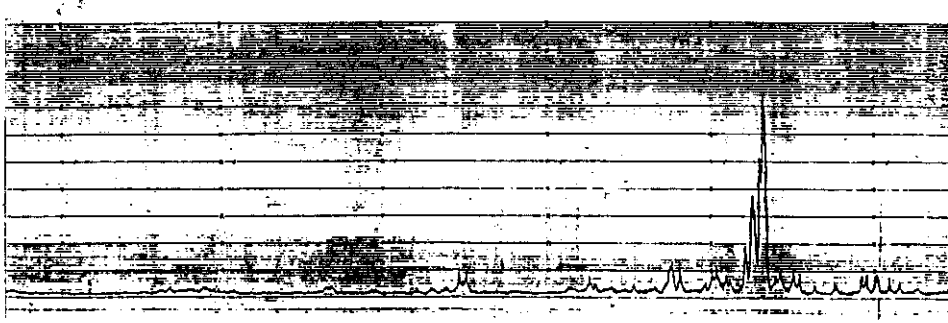
Trên hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu zeolit ZSM-5 N9. Độ tinh thể của ZSM-5 đạt 100%. Độ dài của mỗi tinh thể ≈ 5 µm.

Hình 1: Ảnh hiển vi điện tử quét của ZSM-5 mẫu N°9.

Hình 2 là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu ZSM-5. Độ kết tinh của mẫu được xác định bằng tỷ số:

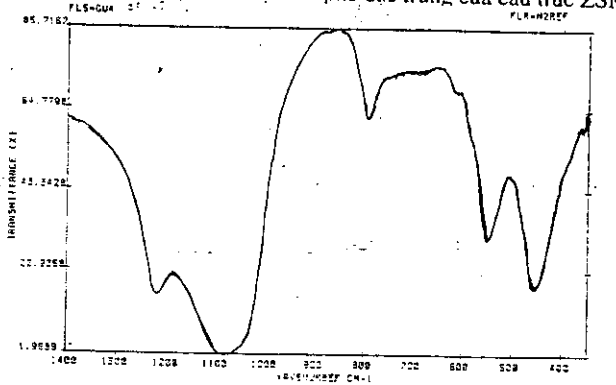
$$\% \text{ kết tinh} = \frac{\text{Diện tích các píc có } 2\theta\ 22^o\text{-}25^o \text{ của mẫu}}{\text{Diện tích các píc có } 2\theta\ 22^o - 25^o \text{ của mẫu chuẩn}}$$

theo [6]. Kết quả cho thấy độ tinh thể của ZSM-5 N°9 đạt 100%.



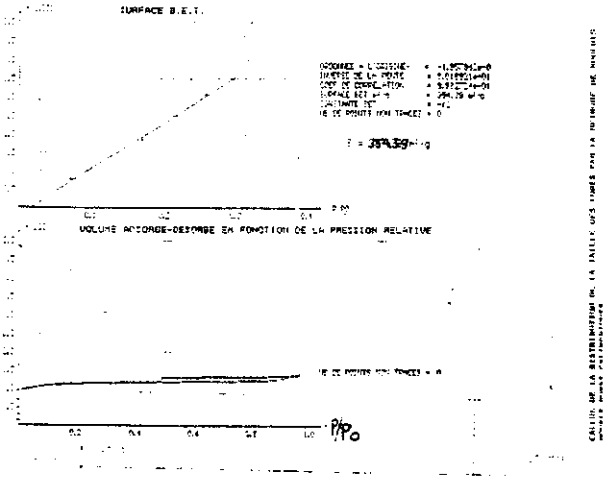
Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của ZSM-5 N°9

Hình 3. Là phổ hồng ngoại của mẫu ZSM-5 N°9. Theo A. Jacobs và cộng sự dải phổ 540 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động biến dạng của vòng 5 kép của cấu trúc ZSM-5 [7]. Trên hình 3 ta thấy xuất hiện dải phổ đặc trưng của cấu trúc ZSM-5.



Hình 3: Phổ hồng ngoại của ZSM-5 N°9

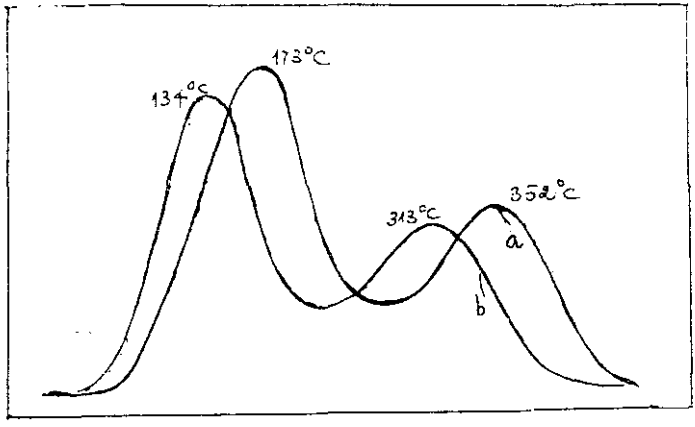
Hình 4 trình bày các kết quả nghiên cứu hấp phụ và khử hấp phụ N_2 trên mẫu zeolit ZSM-5 N°9 ở 77K. Diện tích bề mặt BET được xác định là 354,39 m^2/g tương tự với kết quả đã công bố [5]. Dạng đường cong đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ chứng tỏ ZSM-5 N°9 thuộc loại vật liệu vi mao quản. Đường kính các mao quản rất đồng nhất ~ 30A°. Sự hấp phụ N_2 chỉ xảy ra đơn lớp ngay cả khi tỷ số P/P_o ~ 1 [8]



Hình 4.

Hình 5 là phổ sắc ký giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ của 2 mẫu H-Y và H-ZSM-5 N°9. Tổng dung lượng hấp phụ của H-ZSM-5 N°9 là 2 mmoles NH_3/g lớn hơn, so với 1,35 mmoles NH_3/g của H-Y.

Nhiệt độ xuất hiện các đỉnh pic NH_3 của H-Y là 134° C và 313° C với 173° C và 352° C của H-ZSM-5 N°9. Qua đó ta thấy độ axit của H-ZSM-5 N°9 cao hơn so với độ axit của H-Y. Điều này là phù hợp với các tài liệu đã công bố [9].



Hình 5: a- TPD NH_3 của H - ZSM -5 b- TPD NH_3 của H Y

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên cho phép kết luận rằng zeolit ZSM-5 được tổng hợp trên cơ sở nguồn nguyên liệu trong nước, không sử dụng các chất tạo cấu trúc có tất cả các đặc trưng đồng nhất với zeolit ZSM-5 tổng hợp ở nước ngoài đã sử dụng các chất tạo cấu trúc.

Hy vọng rằng, các kết quả trên có ý nghĩa ứng dụng trong công nghiệp với quy mô lớn hơn.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Ban chủ nhiệm đề tài KT-04 và Viện Xúc tác Villeurbanne, Pháp đã giúp đỡ tạo điều kiện cho chúng tôi để hoàn thành công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W.M. Meier and D.H. Olson, Atlas of zeolite structure type, 1992, 138
2. Sie, Swantiong, Pat 0 035 807 (1981)
3. Gabelica. Z. Nagy, J.B. Debras, G, and Drouane, E.G. in Proceedings of the 6th International conference on Zeolites (Eds. D. Olson, and A. BIsio) Butterworths, Guildford, UK, 1984, P 914.
4. Derewinski, M. Haber, J. Ptaszynski, J. Shiralkar, V.P. and Dzwigai, in Structure and reactivity of modified. Zeolites, ACS Symp. Ser. 18, (Ed. P. A Jacobs) Elsevier, AMsterdam 1984 P.209
5. V.P. Shiralkar and A. Clearfield, J. zeolites 1989, vol 9. P.363.
6. SB Kulkarni, VP Shiralkar, A.N Korasthane, R.B. Borade and P. Ratnasamy, J. Zeolites, 1982, vol 2, P.314.
7. Mostovich, R. and Sand, L.B. Zeolites 982, vol 2, P143.
8. V. Perrichon, caracterisation texturale des catalyseurs, 1992, 6.
9. Nguyễn Hữu Phú, xúc tác trong công nghiệp hoá học và bảo vệ môi trường 1994, 9.19.

HÌNH 1

NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ CỦA Cu (II) LÊN POLIACRYLAMIT (Cu (II)/PAA) VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA NÓ

Ngô Thị Thuận, Đặng Lan Hương
Trường Đại học Tổng hợp Hà nội.
Phạm Hữu Điển, Châu Văn Minh
Viện Hoá học các hợp chất tự nhiên, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia.

Summary :

It is found that by adsorption of Cu(II) on polyacrylamid (PAA) were obtained complexes Cu(II)/PAA with high catalytical activity in oxydation of Na_2S. The influence of swelling ability of PAA on its catalytical activity also were studied.

Hiện nay vấn đề môi trường trở nên cấp bách trên hành tinh chúng ta. Cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp, các phế thải độc hại được thải ra gây ô nhiễm bầu khí quyển, nguồn nước ăn... ngày càng nhiều. Vì vậy việc tìm kiếm một phương pháp mới đơn giản và hiệu quả để làm sạch nước và khí thải công nghiệp là một vấn đề được quan tâm hàng đầu hiện nay.

Trong những năm gần đây, các xúc tác kim loại trên chất mang polime hữu cơ đã được sử dụng trong các phản ứng oxi hóa các hợp chất chứa lưu huỳnh (như Na_2S, H_2S, xixtein) là các chất thải chính gây mùi hôi thối trong các ngành công nghiệp thuộc da, công nghiệp giấy, công nghiệp sản xuất thuốc nhuộm...

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi đặt vấn đề nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu^{2+} của poliacrylamit (PAA), nghiên cứu hoạt tính xúc tác Cu^{2+}/PAA trong phản ứng oxi hoá Na_2S bằng oxi phân tử.

Quá trình hấp phụ Cu^{2+} lên PAA được tiến hành như sau : Cho PAA khô (0,2g) vào bình nón, cho nước cất dư (100ml) và ngâm trong vòng 24 giờ để gel trương nở hoàn toàn. Sau đó phần nước thừa được tách ra bằng phương pháp lọc hút. Cho PAA đã trương nở vào 25 ml dung dịch $CuCl_2$ với các nồng độ khác nhau (10^{-3}M - 10^{-1}M). Sau khi cân bằng được thiết lập, tiến hành xác định hàm lượng Cu^{2+} đã được hấp phụ (mmol/g) vào PAA theo phương pháp [1]. PAA đã hấp phụ Cu^{2+} được rửa sạch bằng nước cất nhiều lần, sấy khô và thử hoạt tính xúc tác.

Hoạt tính xúc tác vừa điều chế được thử nghiệm trong phản ứng oxi hoá Na_2S bằng oxi phân tử trong hệ tĩnh, tướng lỏng. Thiết bị phản ứng gồm

một bình phản ứng "con vịt" được gá trên máy lắc tốc độ cao, một khí kế với độ chia 0,05ml. Nhiệt độ phản ứng được duy trì bằng máy điều nhiệt với độ chính xác là + 0,05 ^{o}C.

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu^{2+} lên PAA được dẫn ra ở bảng 1.

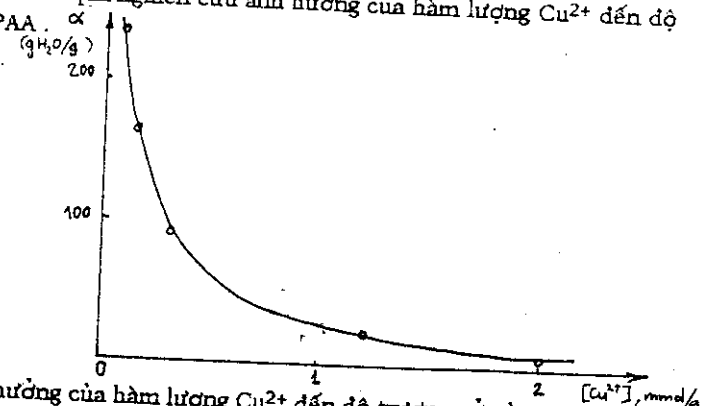
Bảng 1

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $CuCl_2$ (mol/l) đến hàm lượng Cu^{2+} trong PAA (mmol/g).

Số TT	$[CuCl_2].10^{-3}$ mol/l	$[Cu^{2+}].10^{-3}$ mol/g trong PAA	% Cu^{2+} được hấp phụ
1	1	0,04	80,0
2	5	0,16	64,0
3	10	0,30	60,0
4	50	1,22	48,8
5	100	2,01	40,2

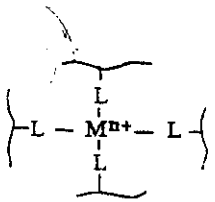
Theo bảng 1, chúng ta thấy khi nồng độ ion kim loại trong dung dịch là 10^{-3} mol/l hàm lượng Cu^{2+} đi vào PAA gần như hoàn toàn. Khi nồng độ Cu^{2+} >5.10^{-2} mol/l thì chỉ một phần kim loại được hấp phụ.

Ở hình 1 là kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Cu^{2+} đến độ trương nở của PAA.



Hình 1 : Ảnh hưởng của hàm lượng Cu^{2+} đến độ trương nở của PAA.

Như vậy, với sự tăng nồng độ Cu^{2+} trong PAA, độ trương nở của PAA giảm xuống rất nhanh. Điều này có thể giải thích là do các ion kim loại khi được mang trên mạng polime sẽ tạo liên kết phối trí với các nhóm chức của polime, đóng vai trò chất khâu mạch trên bề mặt polime (Cấu trúc I).

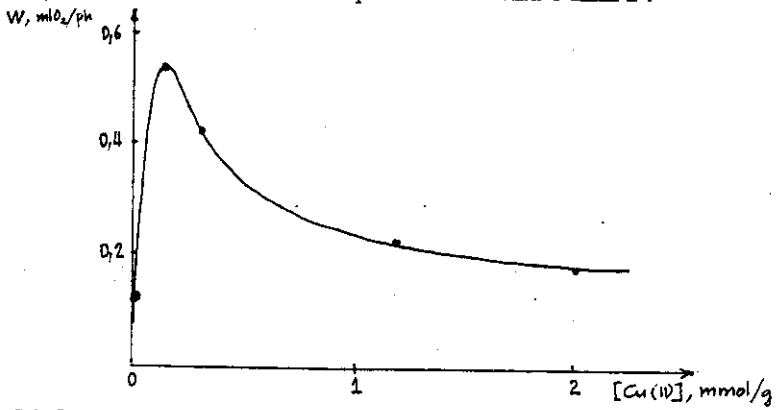


(I) L - ligan

~ - mạng polime

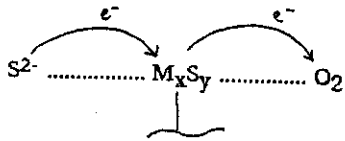
Chính các phức kim loại này ngăn cản quá trình xâm nhập của các phân tử nước vào các polime khi polime tiếp xúc với nước, do đó làm giảm độ trương nở của các polime.

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ Cu^{2+} có trong PAA. Ở đây chúng tôi không đưa ra các đường cong động học, mà chỉ đưa ra các kết quả tính toán như ở hình 2 .



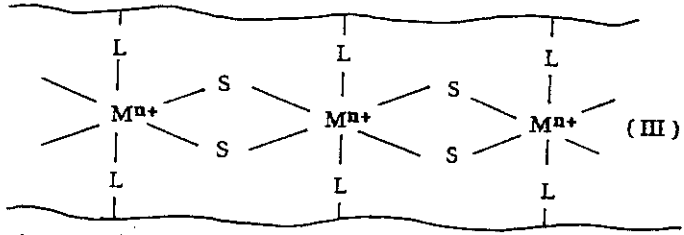
Hình 2 : Sự phụ thuộc cuả tốc độ phản ứng oxi hóa Na_2S (W, ml O_2/ph) vào nồng độ Cu^{2+} trong PAA (mmol/g) .
[Na_2S] = 0,05M, t = 30°C, m_{xt} = 10mg, V_{dd} = 5ml.

Với nồng độ Cu^{2+} < 0,16 mmol/g tốc độ phản ứng tăng theo sự gia tăng nồng độ Cu^{2+}. Với [Cu^{2+}] > 0,16 mmol/g thì tốc độ phản ứng lại giảm khi tăng nồng độ Cu^{2+}. Tốc độ phản ứng đạt giá trị cao nhất khi [Cu^{2+}] trong PAA là 0,16 mmol/g. Điều này theo chúng tôi có thể được giải thích như sau : Khi xúc tác polime kim loại tiếp xúc với S^{2-} (trong dung dịch) thì các phức sunfua M_xS_y được tạo thành. Sự tồn tại của các phức này trên các đối tượng xúc tác polime kim loại khác trong phản ứng oxy hoá Na_2S bằng oxi phân tử đã được công bố trong các công trình trước đây. Chính các phức này là những chất chuyển dịch điện tử tốt hơn so với các phức kim loại thông thường [2-5]



(II)

Với nồng độ [Cu^{2+}] thấp, các ion kim loại ở cách xa nhau và làm việc đơn độc như các phức sunfua một nhân. Với sự gia tăng của nồng độ kim loại, các ion kim loại ở gần nhau hơn, khi tiếp xúc với môi trường S^{2-} thì khả năng tạo phức đa nhân tăng lên :



(III)

Chính các phức đa nhân này là những chất chuyển dịch điện tích từ S^{2-} sang O_2 dễ dàng hơn, dẫn đến hoạt tính xúc tác cao hơn (xem hình 2).

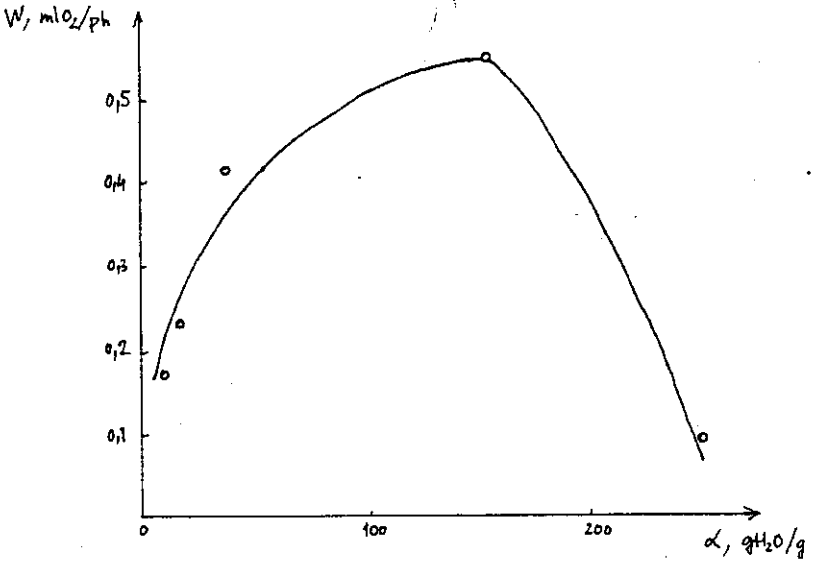
Tuy nhiên khi tiếp tục tăng nồng độ Cu^{2+} lên hơn 0,16 mmol/g thì hoạt tính xúc tác lại giảm (hình 2). Điều này có thể giải thích được nếu chúng ta tính đến độ trương nở của PAA (xem hình 1). Với nồng độ Cu^{2+}> 0,16 mmol/g độ trương nở của PAA giảm mạnh. Điều đó có nghĩa là bề mặt sử dụng của xúc tác giảm đi, các tâm xúc tác nằm sát nhau, ảnh hưởng tới quá trình tiếp xúc giữa các ion S^{2-}, O_2 và các tâm hoạt tính. Kết quả là hoạt tính xúc tác giảm.

Ở đây ta nhận thấy đối với xúc tác polime kim loại tồn tại một độ trương nở tối ưu cho quá trình xúc tác. Trong trường hợp PAA, nếu xét theo sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng (W, ml O_2/ph) vào độ trương nở của polime (hình 3), ta có thể thấy rằng độ trương nở tối ưu cho quá trình xúc tác vào khoảng : α = 160g H_2O/g polime.

Như vậy, các kết quả nghiên cứu trên cho thấy :

1. Độ trương nở của PAA phụ thuộc rất lớn vào hàm lượng Cu^{2+} được hấp phụ lên polime.

2. Hoạt tính xúc tác Cu^{2+}/PAA phụ thuộc vào nồng độ Cu^{2+} hấp phụ lên PAA và hoạt tính của xúc tác đạt giá trị cao nhất khi [Cu^{2+}] = 0,16 mmol/g.



Hình 3 : Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào độ trương nở α của xúc tác.
[Na_2S] = 0,05 M, t = 30°C, m_{xt} = 10 mg, V_{dd} = 5 ml .

3. Hoạt tính của xúc tác polime kim loại phụ thuộc vào độ trương nở của polime. Hoạt tính xúc tác đạt giá trị cao nhất với α = 160g H_2O/g polime

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Upor E., Mokhan M., Novak D., Fotometrichexkie metodư opredeleniya xledov neorganichexkikh xoedinenii. M. : Mir, 1985, tr.359

2. Chau Van Minh, Axtanina N.N, Rudenko A.P., Kataliticheхkaya aktivnoxt kompledxov gemina x azotxoderjasimi polimerami v protxexxekh okixleniya xixteina, xulfid-aniona // Vextn. Moxk. Un-ta. Xer.2. Khimiya 1993, T.34, N5, tr, 501-505.

3. Axtanina A.N, Xmirnova G.L., Volkov V.I., Chau Van Minh i dr.
Perftoriroranniưe medxogerjasie membranư v protxexxe okixleniya xulfida natriya // Jurn.fix. Khimii, 1987, T.61, N10, tr.2802-2907.

4. Chau Van Minh, Axtanina A.N., Rudenko A.P. O razrabotke med (II) xoderjasikh ionitov v kataliticheхkom okixlenis sulfida natriya molekulyarnưm kixlorodom v vodnon xrede // Vextn. Mosk. Un-ta. Xer.2, Khimiya, 1993. T.34, N3, tr.304-310.

5. Kopưlova V.P., Axtnina A.N., Ionitnưe komplekxư v katalize. M.Khimiiya, 1987, 192 tr.

HOẠT HÓA CO_2 BẰNG CÁC PHỨC CHẤT BIS- π -ALLYL NICKEL VÀ PALLADIUM

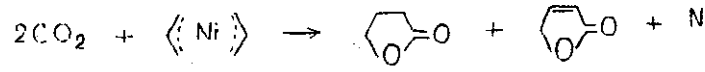
PTS.Huỳnh Trung Hải - Trường Đại học Bách Khoa Hà nội (HUT - CEST)
PGS. Flid V.R - Viện công nghệ Quốc gia Hóa tinh vi Matxcova

Summary:

CO_2 is activated by bis-π-allyl complexes of nickel as well as palladium with received products are γ-lactones, saturated and unsaturated acids, esters. The maximum γ-lactone productivity is achieved when activate CO_2 by $Ni(C_3H_5)_2$ in polarized solvent with low temperature.

Cacbonic là một thành phần của khí tự nhiên và cũng là khí thải của nhiều quy trình công nghệ (rượu, bia...) với khối lượng ngày càng tăng. Do đó việc sử dụng CO_2 làm nguyên liệu ban đầu để thu nhận các hợp chất hữu cơ có thể được xem là hướng mới và quan trọng trong hóa học vì nó giải quyết đồng thời những vấn đề về môi trường và nguyên liệu .

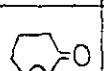
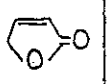
Chúng tôi phát hiện rằng CO_2 có thể hoạt hóa bằng phức chất bis - π - allyl nickel với sản phẩm thu được là γ - lactones, đây là những hợp chất có hoạt tính sinh học cao và có nhiều ứng dụng



Cấu trúc các sản phẩm được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí (Apiezon L 15% OV-17 3%) và phương pháp ghi phổ hồng ngoại (Bruker IFS - 113v ,D700-3100 cm^{-1}; Karlo-Erba Strumentatione 4200, SPB-1 30m) . Các dao động hồng ngoại đặc trưng của chúng trình bày ở bảng 1.

Bảng 1

Các dao động hồng ngoại đặc trưng của sản phẩm hoạt hóa CO_2 bằng $Ni(C_3H_5)_2$ (cm^{-1})

γ - lactone	C-H (C=C)	C=C	C=O	C-O	C-O-C
	-	-	1775	1130 1035	930
	3078	1620	1750	1120 1035	910

Ngoài ra còn thu nhận được hexadiene-1,5 là sản phẩm quá trình phân hủy nhiệt của $Ni(C_3H_5)_2$. Khi phân tích thành phần của khí còn phát hiện một lượng nhỏ H_2 và C_3H_6 được tạo thành .

Từ bảng 2 dễ dàng nhận ra là γ-lactones tạo thành với lượng đẳng phân tử và hiệu suất của từng γ-lactone đạt khoảng 40% đối với gốc allyl (bảng 2). Trong một số thí nghiệm phát hiện ra sự mất cân bằng không đáng kể với γ-buthyrolactone (3 - 10%) được bù trừ bởi sự có mặt của pronylene.

Bảng 2

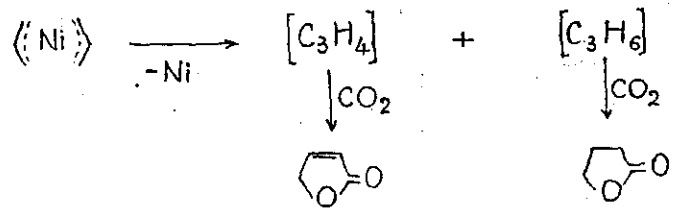
Kết quả hoạt hóa CO_2 bằng các phức chất bis - π - allyl nickel
($[NiAl_2]'' = 0,1\text{-}0,2$ mol/l; $P_{CO_2} = 1$ atm)

No	Dung môi	T,° C	Hiệu suất các sản phẩm đối với phức chất đưa vào % [1]			
			Diallyl	γ-lactone chưa no	γ-lactone no	(All + H)
			$Ni(C_3H_5)_2$			
1	DMF	20	49	35	28	5
2	DMF	20	45	37	32	4
3	DMA	20	55	32	27	5
4	DMF	50	76	16	9	3
5	DMF	100	81	8	5	1
6	THF	20	68	21	18	1
7	Diethyl ester	20	88	-	-	-
8	Benzen	20	85	-	-	-
			$Ni(1\text{-}CH_3C_3H_4)_2$			
9	DMF	20	76	6	4	-
			$Ni(2\text{-}CH_3C_3H_4)_2$			
10	DMF	20	71 [2]	11	6	-

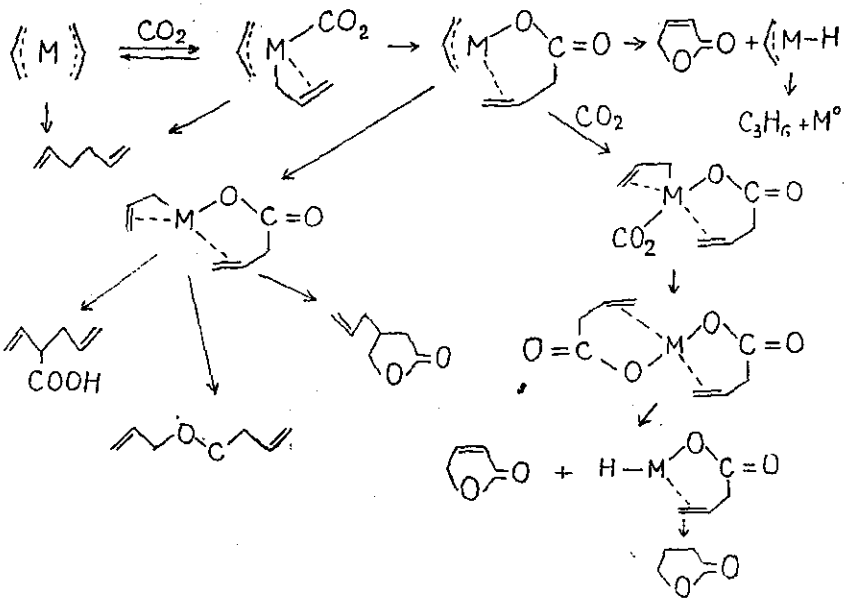
1) Tổng hiệu suất các sản phẩm có thể lớn hơn 100% vì Diallyl tạo thành từ hai allyl ligand, còn γ-lactone từ một ligand.

2) Tổng hiệu suất các sản phẩm tái tổ hợp allyl ligand (tổ hợp bình thường và với sự xâm nhập CO_2)

Phân tích thành phần và cấu trúc sản phẩm chứng tỏ rằng phản ứng hoạt hóa CO_2 này về mặt hình thức có thể được xem là sự phân dị hai π- allyl ligad kèm theo việc phân bố lại hydro giữa chúng

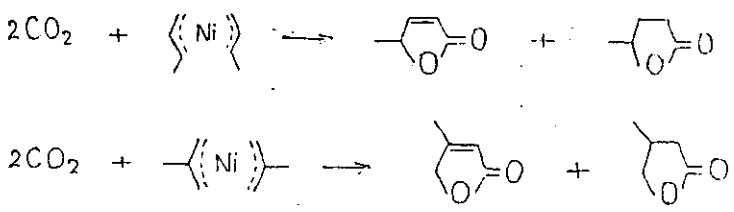


Hiệu suất γ-lactone cao nhất khi phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ thấp vì nó liên quan tới độ bền vững nhiệt của các phức chất và độ hòa tan của CO_2, và khi phản ứng xảy ra trong dung môi phân cực, chính sự phân cực của dung môi làm tăng độ hòa tan của CO_2 và tạo điều kiện cho việc thâm nhập CO_2 theo liên kết δ-allyl-nickel sau giai đoạn đồng phân hóa π → δ. Sự hiện diện của phức chất trung gian (I) (sơ đồ 1) chứng tỏ một cách chắc chắn giai đoạn này xảy ra trong quá trình. (I) được xác định bằng phổ hồng ngoại với các dao động đặc trưng như sau: C-H (2990); C=O (1745); C-O (1377); C-O-C (1265); C=C (1541); C-C-C (1450 và 1049); C-H trong -CH=CH_2 (935 và 880). Phức chất trung gian (I), rõ ràng, đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng hoạt hóa CO_2 này, nó có thể được phân hủy theo ba hướng (a), (b) và (c).

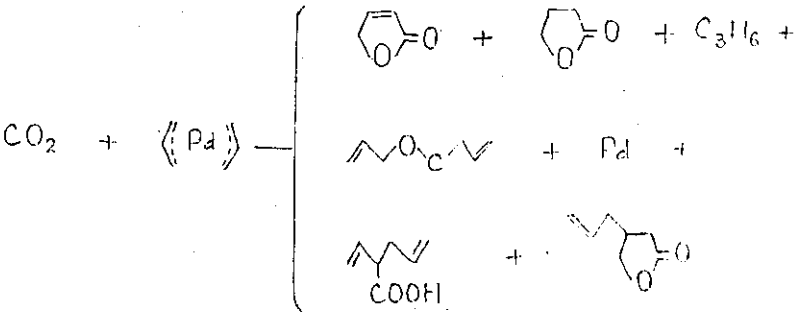


Sơ đồ 1: Cơ chế phản ứng (M=Ni; Pd)

CO_2 cũng được hoạt hóa bởi $Ni(1\text{-}CH_3C_3H_4)_2$ và $Ni(2\text{-}CH_3C_3H_4)_2$ tương tự như $Ni(C_3H_5)_2$ nhưng hiệu suất của γ-lactone tạo thành thấp hơn.

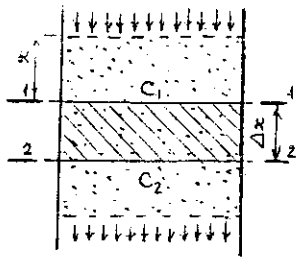


Điều này chứng tỏ ảnh hưởng cấu trúc của ligand đối với hiệu suất của quá trình. Trong trường hợp $Ni(1\text{-}CH_3C_3H_4)_2$ có độ bền vững nhiệt thấp nên sản phẩm chủ yếu là diallyl. Còn ngược lại hoạt hóa CO_2 bằng $Ni(2\text{-}CH_3C_3H_4)_2$ - có độ bền vững nhiệt cao, nên hướng (c) là hướng phân hủy chủ yếu của phức chất trung gian (I) kèm theo tạo thành các sản phẩm tái tổ hợp allyl ligand với sự xâm nhập CO_2 ở giữa. Trường hợp này cũng tương tự như trường hợp hoạt hóa CO_2 bằng $Pd(C_3H_5)_2$.



Như vậy CO_2 được hoạt hóa bởi các phức chất bis-π-allyl nickel và palladium với sản phẩm thu được là γ-lactones, acids và esters no và chưa no. Hiệu suất γ-lactones cao nhất đạt được khi hoạt hóa CO_2 bằng $Ni(C_3H_5)_2$ trong dung môi phân cực ở nhiệt độ thấp.

$$v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x = \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta x \quad (1)$$



Hình 1: Sơ đồ quá trình lọc

Trong đó: v: ốc độ lọc

$\frac{\partial C}{\partial x}$ hay đổi nồng độ cặn C trong nước

eo chiều dày lớp lọc

$\frac{\partial \rho}{\partial t}$ ong cặn bị hấp thụ (ρ) bởi 1 đơn

thể tích hạt lọc sau thời gian t

Δx iều dày lớp lọc

Mặt kh... ến thiên của nồng độ cặn trong lớp lọc Δx có thể viết dưới dạng:

$$\Delta C = \Delta C_1 - \Delta C_2 \quad (2)$$

Trong đ... ΔC_1- biến thiên nồng độ cặn do kết dính lên bề mặt hạt lọc

ΔC_2- biến thiên nồng độ cặn do tách cặn ra khỏi bề mặt hạt lọc

Với:

$\Delta C_1 = bC$

$\Delta x = a \frac{\rho \Delta x}{v}$; a, b là các thông số phụ của quá trình lọc.

$\Delta C = \frac{\partial C}{\partial x} . \Delta x$ thay vào (2) ta có:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = bC - \frac{a}{v} . \rho \quad (3)$$

Lấy đạo hàm hai vế (3) theo thời gian t và kết hợp với (1) ta có dạng phương trình động học tổng quát mô tả quá trình thay đổi nồng độ cặn trong nước theo chiều dày lớp hạt và theo thời gian lọc.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x \partial t} + a \frac{\partial C}{\partial x} + b \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

Trong thực tế cặn thiên nhiên cũng như vật liệu lọc thường không đồng nhất, vì vậy các thông số a, b có giá trị thay đổi và chỉ được xác định cho từng trường hợp cụ thể thông qua thực nghiệm.

3. TÍNH TOÁN CÔNG NGHỆ QUÁ TRÌNH LỌC:

Trong thực tế thường gặp 2 trường hợp cần tính toán:

- theo tốc độ lọc và thời gian làm việc cần thiết của bể lọc giữa 2 lần rửa lọc xác định chiều dày và kích thước hạt của lớp vật liệu lọc.

ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ LỌC TRONG XỬ LÝ NƯỚC

Nguyễn Thế Đồng, Nguyễn Xuân Nguyên, Đậu Đức Hải
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

Application of filtnation technology for water treatments

Filtration is an inevitable operation in the water treatment technology to separate liquid-solid suspended systems.

This report presents some results of the studying on hydrodynamic process, methods for calculating and selecting filter.

1. MỞ ĐẦU:

Theo khái niệm truyền thống, lọc là quá trình tách phân lập pha các hệ huyền phù lỏng-rắn bằng cách cho chất lỏng huyền phù chảy qua "vách lọc" (tầng lọc, lưới lọc...). Kết quả chất lỏng được làm sạch khỏi các chất rắn lơ lửng (pha phân tán) với các mức độ khác nhau, tuỳ thuộc vào giải pháp kỹ thuật lọc cụ thể được lựa chọn áp dụng [1,2].

Công nghệ lọc được ứng dụng hết sức rộng rãi trong lĩnh vực xử lý nước để tách các huyền phù (kích thước hạt rắn phân tán $\geq 1\mu km$). Với mục tiêu làm trong nước [2]. Các thiết bị tương ứng là các bể lọc chậm, lọc nhanh..., các phương pháp vi lọc (ultra filtration), thẩm thấu ngược (reverse osmosis) dựa trên cơ sở công nghệ màng lọc hiện đại cho phép phân tách, làm sạch nước khỏi các ion, phân tử tạp nhiễm, vi rút gây bệnh với kích thước vô cùng nhỏ ($10^{-4} \div 10^{-1}$ μkm) có vai trò đặc biệt quan trọng trong việc nghiên cứu chế tạo các thiết bị xử lý nước quy mô nhỏ - chất lượng cao. [3].

Báo cáo trình bày một số vấn đề về lý thuyết phương pháp lọc chiều sâu và kỹ thuật tính toán thiết kế các bể lọc nhanh, hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ xử lý nước cấp quy mô công nghiệp.

2. ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH:

Ở trạng thái cân bằng động, lọc nhanh là kết quả của 2 quá trình ngược nhau: quá trình kết bám của lớp cặn mới từ nước lên bề mặt hạt lọc và quá trình tách cặn bẩn từ bề mặt hạt lọc vào nước. Hai quá trình này diễn ra đồng thời và lan dần theo chiều sâu vật liệu lọc.

Sơ đồ quá trình lọc được biểu diễn trên hình 1.

Để tìm ra phương trình đặc trưng cho diễn biến của quá trình lọc nhanh ta hãy xét một lớp hạt lọc giới hạn bởi 2 mặt phẳng 1-1 và 2-2.

Theo định luật bảo toàn vật chất ta có:

- theo kích thước hạt của lớp vật liệu lọc và thời gian làm việc xác định tốc độ lọc và chiều dày lớp vật liệu lọc.

Bài toán thứ nhất thường gặp khi cải tạo và nâng công suất để tận dụng hết khả năng của các bể lọc hiện có. Bài toán thứ 2 thường gặp khi thiết kế các bể lọc mới.

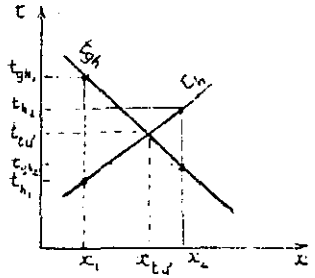
Hai công thức cơ bản thường được sử dụng khi tính toán xác định tốc độ lọc, chiều dày lớp vật liệu lọc và các kích thước cơ bản khác của bể lọc:

$$t_h = \frac{l}{K} \cdot \frac{b}{a}\left(x - \frac{x_o}{b}\right) \qquad (5)$$

$$t_{gh} = \varphi \frac{H_{gh} - H_o}{i_o F(A)} \cdot \frac{b}{a} = \varphi \frac{H_{gh} - i_o x}{i_o F(A)} \cdot \frac{b}{a} \qquad (6)$$

t_h: thời gian lọc hiệu quả;
t_{gh}: thời gian lọc đạt đến tổn thất áp lực tới hạn;
φ: hệ số không đồng nhất của vật liệu lọc;
H_{gh}: tổn thất áp lực giới hạn;
K: hệ số thực nghiệm;
$H_o = i_o x$: tổn thất áp lực ban đầu;
i_o: tổn thất áp lực ban đầu trên 1 đơn vị bề dày lớp lọc;
F(A): hàm số giới hạn bão hoà của cặn;

t_h và t_{gh} phụ thuộc tuyến tính bậc nhất vào chiều dày lớp vật liệu lọc x. Vì vậy để xác định bề dày tối ưu (x_{tu}) của lớp vật liệu lọc bằng phương pháp đồ thị (tương ứng với điểm $t_{tu}=t_h=t_{gh}$) chỉ cần tính t_h và t_{gh} tại hai điểm trên chiều dày lớp lọc là đủ (hình 2).



Hình 2: Xác định chiều dày lớp lọc x_{tu} theo t_{gh} và t_h.

Quá trình tính toán được tiến hành, sử dụng phương pháp giả định: chọn tốc độ lọc giả thiết, tính toán các thông số thực nghiệm mô hình; tính t_h và t_{gh}, xác định $t_{t.u}$. So sánh $t_{t.u}$ với thời gian lọc hiệu quả theo yêu cầu ($t_{h.t}$). Bể lọc có cấu tạo và chế độ làm việc tối ưu khi $t_{t.u} = t_{h.t}$. Lặp lại tính toán cho đến khi đạt yêu cầu bằng cách thay đổi chỉ tiêu giả định.

Các thông số lọc trong (5) và (6) được xác định qua công thức chuyển đổi Mintx, dựa vào các thông số thực nghiệm trên mô hình với các chỉ tiêu chuẩn (v = 10m/h, d = 1mm):

$$a = a^* \left(\frac{v}{v^*}\right)\left(\frac{d^*}{d}\right) \qquad (7)$$

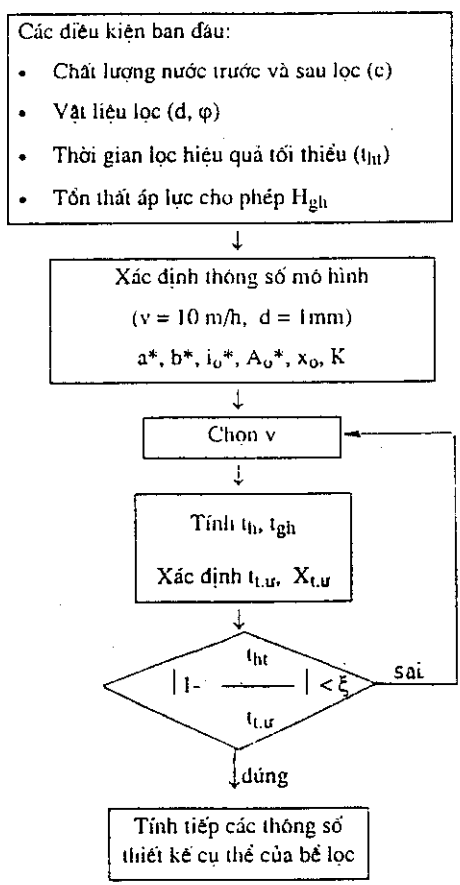
$$b = b^* \left(\frac{v^*}{v} \right)^{0,7} \left(\frac{d^*}{d} \right)^{1,7} \qquad (8)$$

$$i_o = i_o^* \left(\frac{v}{v^*} \right) \left(\frac{d^*}{d} \right)^2 \qquad (9)$$

$$1-A = (1-A^*) \left(\frac{v}{v^*} \right)^{0,5} \left(\frac{d}{d^*} \right)^{0,25} \qquad (10)$$

a*, b*, i_o*, v*, d*, A* là các thông số mô hình, được xác định bằng thực nghiệm [4].

Sơ đồ khối quá trình tính toán công nghệ bể lọc theo phương pháp xác suất giả định như sau:



Cần lưu ý khi tính toán bể lọc trong xử lý nước bề mặt vì chất lượng nước thường thay đổi theo mùa trong năm, do đó làm thay đổi cả thông số lọc. Các chỉ tiêu thiết kế của bể lọc được xác định theo mùa có chất lượng nước xấu nhất.

Phương pháp trên đã được áp dụng để tính toán hệ thống lọc nước tại nhà máy nước Hải Dương, Nam Định và một số cơ sở khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Perry's chemical Engineers' handbook, 6th edition Mc. GRAW-HILL 1990
2. Water treatment hanbook - 1991 - Decremont
3. Membrane filtration. Thomas D. Brock 1983 (bản dịch tiếng Nga 1987 - NXB MIR).
4. Xử lý nước cấp cho sinh hoạt và công nghiệp
Trịnh Xuân Lai - NXB Khoa học và Kỹ thuật 1988

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ ĐỂ TÁCH LOẠI CÁC CHẤT MÀU HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI

Hồ Văn Khánh, Nguyễn Bá Trinh
Viện Hoá học. Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia
Trương Ngọc Liên
Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội

ABSTRACT

Wastewater from print, dye factories contains a lot of different colour compounds, they effect badly to ecological environment, especially to beings in water. For treating colour organic compounds, they can apply many different methods: oxidation, flotation coagulation, adsorption, filtration, discolouration, biological treatment, etc. This work presents the experimental results about treating wastewater of dye-factories by electrochemical coagulation and effect of the parameters to the treatment processing as pH, duration, electrolysts etc. The dye stuffs are removed off wastewater with coagulators, which are formed in electrochemical reactor.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ:

Nước thải các nhà máy dệt nhuộm, in chứa nhiều chất màu hữu cơ, chúng ảnh hưởng xấu đến môi trường sinh thái, đặc biệt là các sinh vật sống trong nước [1]. Để xử lý các chất màu trong các hệ nước thải đó, người ta có thể ứng dụng riêng rẽ hay kết hợp nhiều phương pháp: oxy hoá - khử, tuyển nổi, keo tụ, hấp phụ, lọc, tẩy màu, xử lý vi sinh... Trong một số công trình trước [2,3] chúng tôi đã ứng dụng phương pháp kết hợp sinh-điện hoá xử lý chất thải hữu cơ từ các hệ nước thải thuộc da, nước thải giấy, nước thải sinh hoạt... Công trình này giới thiệu kết quả nghiên cứu tách loại chất màu trong nước thải của các nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ điện hoá thông qua việc nghiên cứu các thông số ảnh hưởng đến hiệu quả tách loại như pH môi trường, chất điện ly, thời gian xử lý...

a) Khái niệm chất màu hữu cơ: [4]

Chất màu hữu cơ là những hợp chất mà trong cấu trúc phân tử có các liên kết đôi liên hợp có cấu trúc không gian phức tạp và cộng kênh, có kích thước lớn. Trong phân tử của chúng có nhiều nhóm chức mang màu: nhóm Azo-N=N-, Nitro-NO_2, Nitroso-N=O, azometyl $\overset{\|}{C}$=N-.

Do có cấu trúc cồng kềnh các chất màu hữu cơ dễ bị các chất keo hấp phụ.

b) Phương pháp keo tụ hoá học và keo tụ điện hoá

- Nguyên tắc keo tụ hoá học:

Thông thường để tách các loại chất bẩn trong nước, người ta dùng các chất có khả năng gây keo tụ như phèn nhôm, phèn sắt ... Các chất này khi hoà tan trong nước dễ bị thuỷ phân thành các chất keo hydroxit, dễ hấp phụ các chất bẩn, chất màu hữu cơ thành khối lớn và lắng đọng xuống đáy [5]. Ví dụ: Phèn sắt bị thuỷ phân trong nước:

$FeSO_4 + 2OH^- = Fe(OH)_2 + SO_4^{2-}$

Các keo hydroxit sắt liên kết thành khối, hấp phụ các chất màu thành khối lớn và kết tụ xuống đáy thùng [6].

- Nguyên tắc keo tụ điện hoá: dòng điện một chiều được chạy qua 2 điện cực trong bình điện phân chứa nước thải, ở điều kiện thích hợp, nếu sử dụng anot sắt thì:

Trên anot có quá trình Fe hoà tan: $Fe - 2e \Rightarrow Fe^{2+}$ (1)

Trong thể tích dung dịch có quá trình thuỷ phân:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \Rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow \quad (2)$$

Ưu điểm của phương pháp keo tụ điện hoá là tiết kiệm hoá chất; không thừa các ion kim loại gây keo tụ trong nước và không tạo ra các ion lạ trong dung dịch, thời gian khá nhanh, quá trình dễ điều khiển, thiết bị đơn giản và tạo ra nhiều cơ chế xử lý kết hợp: oxyhoá-khử, keo tụ, tuyển nổi... [8]

II. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Đối tượng nghiên cứu là nước thải chứa các chất màu hữu cơ của Xí nghiệp Nhuộm - In hoa (Công ty dệt 8-3) có COD đầu từ 300 - 2700 mg/l.
2. Điện cực xử lý là: Thép CT3 có diện tích 1 dm^2/mặt, khoảng cách giữa 2 điện cực là 2 cm, tỷ lệ diện tích anốt: katốt =1:1
3. Phân tích chỉ số COD bằng phương pháp chuẩn độ Lurie [7]

4a. Tính hiệu suất hoà tan (A) theo công thức:

$$A = \frac{m_{Fe}/2M_{Fe}}{m_{Cu}/2M_{Cu}} \times 100\%$$

Trong đó: m - lượng kim loại hoà tan (Fe) hay kết tủa (Cu)

M_{Fe}- khối lượng phân tử của sắt

M_{Cu}- khối lượng phân tử của đồng

4b. Hiệu suất tách loại chất màu A' tính theo công thức:

$$A' = \frac{COD_c}{COD_d} \times 100\%$$

Trong đó:

COD_d: Nồng độ chất màu ban đầu tính theo nhu cầu oxi hoá học (COD) mg/l;

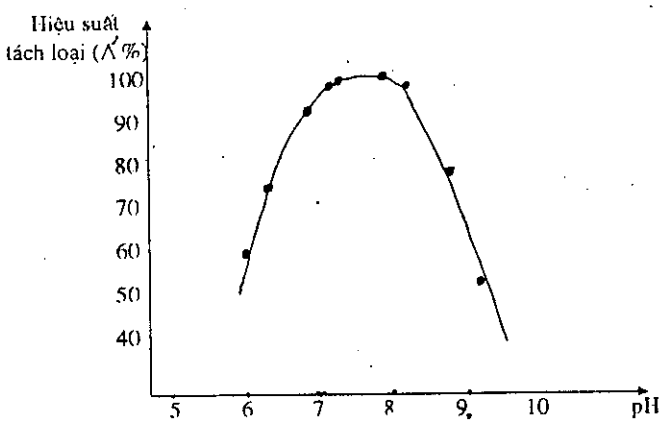
COD_c: Nồng độ chất màu khi kết thúc xử lý tính theo nhu cầu oxi hoá học mg/l.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Mô tả thí nghiệm: Khi cho dòng điện 1 chiều đi qua 2 điện cực sắt đặt trong reactor chứa nước thải có chất màu hữu cơ với thể tích dung dịch 0,4 lít, trên anốt có quá trình hoà tan sắt (1), trong thể tích dung có quá trình thuỷ phân (2) tạo thành keo hydroxit sắt. Chất keo này hấp phụ các chất màu hữu cơ, kết tụ thành các khối có thể nhìn thấy được. Nước thải mất màu dần trong quá trình điện phân và trở nên trong dần. Các khối keo tụ bị cuốn nổi lên mặt nước do khí H_2 thoát ra trên catốt (cơ chế tuyển nổi).

1. Ảnh hưởng của pH môi trường đến hiệu suất tách loại chất màu

pH môi trường là thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá thế hoà tan anốt và điều kiện thuỷ phân của các ion kim loại, ảnh hưởng đến thế điểm không tích điện của các chất keo [9]. Kết quả thực nghiệm cho thấy (xem hình 1) ở môi trường pH = 7 - 8,2 cho hiệu quả keo tụ chất màu tốt nhất, phù hợp với [10].



Hình 1: Ảnh hưởng của pH môi trường đến hiệu suất tách loại chất màu

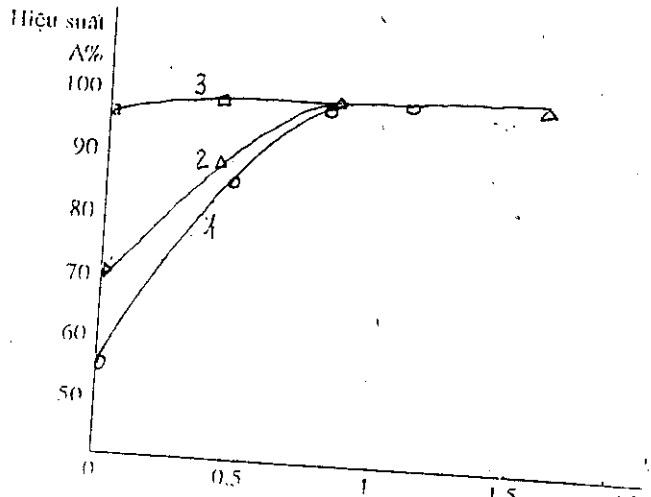
Hiệu suất tách loại cao nhất trong khoảng pH trên vì các ion sắt bị thuỷ phân thành các chất keo hydroxit ở môi trường đó rất nhanh và hoàn toàn.

2. Ảnh hưởng của chất điện ly đến hiệu suất hoà tan anốt và hiệu suất tách loại chất màu

Trong môi trường nước trung tính, độ hoà tan điện hoá của sắt thấp (cỡ 68-70%), tốc độ thuỷ phân chậm. Để tăng độ dẫn điện, phá vỡ sự thụ động anot, chúng tôi bổ sung các chất điện ly là NaCl và Na_2SO_4 [6].

Kết quả thể hiện ở hình 2 cho thấy: ở pH =7-7,5, hiệu suất hoà tan anot A tăng theo sự tăng của hàm lượng phụ gia đưa vào và đạt cực đại 100% ở nồng độ NaCl =0,75g/l. Với phụ gia Na_2SO_4, giá trị cực đại của A = 95-100% trong khoảng pH =8-8,2 với nồng độ từ 0,5g/l trở lên.

Khả năng tách loại chất màu phụ thuộc vào sự có mặt và nồng độ của chất keo tụ, pH môi trường, nồng độ và bản chất chất điện ly [11]. Nồng độ chất điện ly tăng sẽ làm tăng tốc độ keo tụ, do đó làm tăng hiệu suất tách chất màu.



Hình 2: Ảnh hưởng của nồng độ chất điện ly (NaCl, Na_2SO_4) đến hiệu suất hoà tan anot

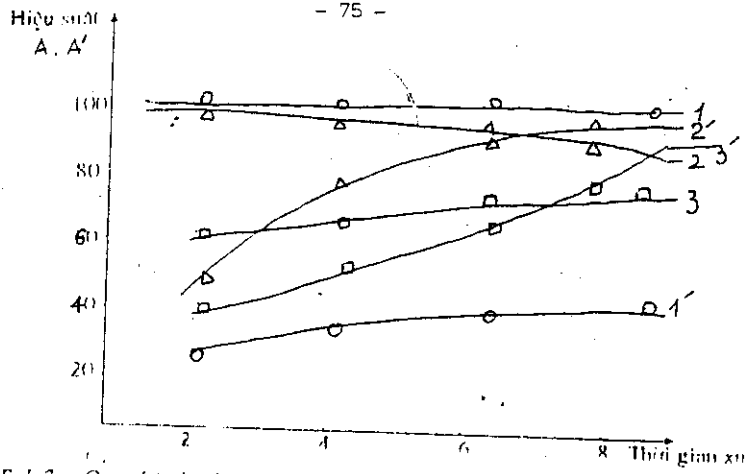
1. Trong nước thải (pH =7-7,5) chứa chất nhuộm màu hay rêu có COD_d= 2000mg/l.
2. Trong nước thải (pH 7-7,5) chứa chất nhuộm hoạt tính có COD_d =400-600mg/l; bổ sung NaCl.
3. Trong nước thải (pH =8-8,2), thuốc nhuộm hoạt tính có bổ sung Na_2SO_4.

3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý đến hiệu suất hoà tan anot (A) và hiệu suất tách loại chất màu (A')

Như phần (1) cho thấy hiệu suất A' chịu ảnh hưởng của pH môi trường. Tuy nhiên, do tính chất của nước khác nhau tại các thời điểm xử lý, do đó hiệu suất A và A' còn phụ thuộc thời gian điện phân [6].

Kết quả thực nghiệm trình bày trên hình 3 cho thấy:

Trong môi trường axit (pH ≤ 6) hiệu suất hoà tan A = 100% (đường 1), nhưng hiệu suất tách loại A' tăng chậm theo thời gian (đường 1'). Nguyên nhân do lượng ion Fe^{2+} thoát ra nhiều nhưng tốc độ thuỷ phân rất chậm. Trong môi trường trung tính (pH =7) A giảm so với môi trường axit, chỉ đạt 70÷ 80% (đường 3), còn A' đạt 95-98% tại thời gian xử lý $\tau \geq 8'$ (đường 3'). Trong môi trường kiềm yếu (pH = 8,1) A giảm theo thời gian và đạt 80 ÷ 90% (đường 2), còn A' đạt 96-99% tại $\tau \geq 7'$ (đường 2'). Trong môi trường kiềm mạnh hiệu suất A và A' đều giảm mạnh và bằng 0 khi pH ≥ 11.



Hình 3: Quan hệ giữa hiệu suất A, A' vào thời gian xử lý trong các môi trường khác nhau.

1. A ở pH ≤ 6
2. A ở pH = 8,1
3. A ở pH = 7,0
1'. A ở pH ≤ 6
2'. A ở pH = 8,1
3'. A ở pH = 7,0

Tóm lại, qua khảo sát ảnh hưởng của một số thông số đến hiệu quả tách loại A' và hiệu suất hoà tan A cho thấy: hiệu suất A' cao nhất trong môi trường pH = 7-8,2; các chất điện ly làm tăng tốc độ hoà tan anốt và hiệu suất tách loại chất màu. Thời gian xử lý và năng lượng tiêu hao giảm khi dùng chất điện ly như NaCl, Na_2SO_4.

IV. KẾT LUẬN

1. Quá trình keo tụ diễn ra tốt trong khoảng pH từ 7-8,2, đặc biệt khi có bổ sung các chất điện ly như NaCl, Na_2SO_4. Hiệu suất tách loại chất màu đạt 95-99%.
2. Quá trình hoà tan anot thuận lợi trong môi trường pH < 7, khi sử dụng các chất điện ly trong môi trường trung tính và kiềm yếu (pH ≤ 8,2).
3. Chất lượng nước sau xử lý có COD thấp (≤ 30 mg/l), đạt tiêu chuẩn môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Groff. K. A. (1992)
Textile waste
Water Environment Research, Volume 64, No4

Nguyễn Bá Trinh - Hồ Văn Khánh (1993)
Xử lý nước thải bằng Reactor sinh - điện hoá
Hội thảo khoa học công nghệ môi trường toàn quốc tại thành phố Hồ Chí Minh từ 25-27/5/1993.

3. Nguyễn Bá Trinh - Hồ Văn Khánh (1993)
Xử lý nước thải nhà máy thuộc da bằng phương pháp sinh điện hoá
Hội thảo "Môi trường vì sự phát triển bền vững" tháng 10-1993 tại Hà Nội

4. Trần Kim Qui (1987)
Kỹ thuật các chất màu
NXB thành phố Hồ Chí Minh

5. Tchobanoglous. G., F. L. Burton (1991)
Waste-water Engineering
Mc. Graw-Hill, Inc.

6. Ogutveren. U. B. (1992)
Removal of dye-stuffs from waste-water
J. Environ. Sci. Health. A27 (5)

7. Luirie IU (1984)
Analytical chemistry Industrial waste water
Moscow (Russian)

8. Abdo M. S. E. and S. Rasheed (1987)
Anodic Oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor
J. Environ. Sci. Health. A 22(1) 27-45

9. Wesley Ec kenfelder W. (1966)
Industrial Water Pollution Control
New York

10. Turoxka M., I. Sokolovxki (1994)
Effect of pH solution to value of zero Potential of Iron
Electrochemistry, Volume 30, No6.

11. Nguyễn Hữu Phú (1971)
Hoá lý và hoá keo - Trường đại học Bách khoa xuất bản

CHẤT LƯỢNG NƯỚC SINH HOẠT VÙNG NÔNG THÔN VÀ MỘT SỐ GIẢI PHÁP KỸ THUẬT XỬ LÝ

Lê Văn Cát, Trần Quỳnh Hoa

SUMMARY

The surface water, the main resources of water supply for people living in rural regions of Vietnam, is heavily polluted with fertilizer, organic maters, insecticides, dispose matters, nitrate, heavy metals as well as inflected virus. Its quality is very far from WHO's standards.

The water quality improvement is not very optimistic in the near future because of the low income of the farmer, an difficulty arising from traditional activities and poor infra-structures' facilities.

The introduction of suitable technology for water treatment to contribute improving water quality is necessary and important. A general solution for this problem at the present moment might be impractical, a realizable way and must be found to solve step by step.

To our opinion the following subjects should be concentrated on:

Water clarification by coagulation, flocculation and filtration process.

- The most interest is the applying polymeric materials (natural, synthetic) as the flocculates in combination with tradition coagulants (aluminum sulfate, ferric chloride).

Using sterilizing agents for water disaffection.

- Developing suitable equipment to produce chlorine of hypocholrite in situ in small scale.

Organic toxic matter removal by sorption methods.

- Investigation should be focused on the manufacture and application of activated carbon and natural adsorbents from inexpensive local raw materials (rice corn shell, coconut fibs, wastes from agricultural activities).

I. MỤC TIÊU ĐÒI HỎI VÀ HIỆN TRẠNG

Nước sử dụng cho cuộc sống của con người có liên quan mật thiết đến sức khỏe và cũng là một trong những nguồn gây bệnh do chất lượng của nó trước hết được qui định bởi sự nhiễm bẩn vi sinh và hóa chất của nước. Theo các tài liệu chuyên môn mới nhất, 80% bệnh tật con người mắc phải có liên quan trực tiếp đến chất lượng nước [1]. Nước có thể được phân thành năm nhóm sau:

Nhóm	Bệnh tật
**Bệnh gây ra bởi sự lan truyền do nước*	Bệnh dịch tả
- Nước là môi trường lan truyền cho tác nhân gây bệnh	Bệnh thương hàn, lỵ khuẩn
	Bệnh viêm gan
- Phụ thuộc vào sự thiếu vệ sinh	Bệnh dạ dày, viêm đường ruột
** Bệnh do thiếu nước*	Bệnh ghẻ ngứa, hắc lào, ghẻ cóc
- Chất lượng nước thấp	Bệnh phong
- Vệ sinh cá nhân kém	Bệnh thương hàn
- Vệ sinh chất thải không hợp lý	Bệnh đau mắt hột, viêm màng kết mắt
	Bệnh phó thương hàn
	Bệnh giun, sán
** Bệnh gây ra do nhiễm độc từ nước ăn uống*	Nhiễm trùng nước tiểu
	Bệnh sán
- Nhiễm do chu trình luân chuyển nước	Bệnh sốt vàng da (do muỗi)
- Chất thải sinh hoạt	Bệnh viêm não.
- Nhiễm do chu trình luân chuyển nước	Bệnh sốt rét
** Bệnh truyền nhiễm do côn trùng sống trong môi trường nước*	
- Truyền nhiễm do muỗi, côn trùng	
- Do côn trùng sống ở vùng lầy nước đọng	
**Bệnh do chất truyền nhiễm do thức ăn (động thực vật ở trong nước)*	Bệnh sán
	Bệnh đường ruột
- Loại không nấu chín (cá gỏi)	
- Thức ăn thực vật	

Ở các nước công nghiệp phát triển, vấn đề chất lượng nước sinh hoạt đã được đặt ra và giải quyết từ những thập kỷ XX với sự hỗ trợ kinh phí của Nhà nước. Chất lượng nước sử dụng cho từng đối tượng được qui định và tuân thủ một cách nghiêm ngặt.

Hai đặc trưng quan trọng đối với nước dùng cho sinh hoạt là : chỉ tiêu vi sinh và chỉ tiêu hóa lý

Chỉ tiêu vi sinh:

- Dạng Coli : ít hơn 10 trong 100 ml
- E - Coli : ít hơn 2,5 trong 100 ml

Chỉ tiêu thành phần hóa học

Thành phần	Đơn vị	Chỉ tiêu cao nhất	Chỉ tiêu tối đa cho phép
Tổng cặn	mg/l	500	2.000
Độ đục	FTV	5	25
Màu	mg Pt/l	5	50
Sắt	mg Fe^{++}/l	0,1	1
Mangan	mg Mn^{++}/l	0,05	0,5
Nitrat	mg NO/l	50	100
Nitrit	mg N/l	1	2
Sulfat	mg SO/l	200	400
Fluovit	mg F/l	1	2
Natri	mg Na/l	120	400
Arsen	mg As/l	0,05	0,1
Crom	mg Cr/l	0,05	0,1
Cyanid (tự do)	mg CN/l	0,1	0,2
Chì	mg Pb/l	0,005	0,1
Thủy ngân	mg Hg/l	0,001	0,005
Cadimi	mg Cd/l	0,005	0,01

Việt Nam là một nước nghèo, đang phát triển với mức thu nhập bình quân khoảng 200 USD cho một người trong năm. Khí hậu ở Việt Nam phức tạp: nhiệt đới nóng ẩm, mưa bão, lụt, hạn, mùa khô kéo dài (miền Trung và miền Nam). Vệ sinh môi trường chưa được tốt, phần lớn nước thải được đưa thẳng vào môi trường không qua xử lý. Một số địa phương có tập quán sinh hoạt thiếu vệ sinh phóng uế bừa bãi nhất là khu vực miền Trung và miền Nam.

Nguồn nước cung cấp cho sinh hoạt ở Việt Nam chủ yếu là nước bề mặt, chiếm khoảng 80% nguồn nước hiện nay. Trong hơn 500 điểm dân cư (có từ 40.000 - 50.000 người trở lên) được cấp nước chỉ khoảng 20% trong số đó là có hệ thống xử lý nâng cao chất lượng. Các cơ sở xử lý nước tập trung chủ yếu ở các vùng đô thị, thành phố. Các cơ sở xử lý nước của nước ta nhìn chung (không kể các cơ sở do nước ngoài đầu tư) có kỹ thuật và trang thiết bị khá lạc hậu. Việc xử lý và cấp nước đủ tiêu chuẩn cho khu vực này đòi hỏi kinh phí lớn và chỉ có thể thực hiện với sự trợ giúp của Chính phủ hoặc tài trợ của nước ngoài.

Ở các vùng nông thôn - nơi chủ yếu sử dụng nước bề mặt hầu như không thực hiện các quá trình xử lý nước.

Nước bề mặt ở Việt Nam được lấy từ sông ngòi, mương dẫn nước, kênh rạch, ao, hồ. Nhìn chung, nước bề mặt khá mềm, ít chứa các muối tan, chứa nhiều chất hữu cơ phân hủy từ động, thực vật. Chất lượng nước biến động theo mùa, đặc biệt là độ đục và màu của chất hữu cơ. Thí dụ độ đục trung bình trong năm của sông Đuống, sông Thái Bình là 1.000-1.200 mg/l. Về mùa mưa lũ độ đục đạt tới 5.000 - 6.000 mg/l thậm chí có lúc lên tới 8.000 mg/l. Chất hữu cơ và màu hữu cơ do rong rêu, tảo cũng có hàm lượng cao nhất là về mùa khô. Ngoài các tạp chất của tự nhiên bị sói mòn trên mặt đất qua quá trình rửa trôi, nước bề mặt còn có chứa hầu hết các tạp chất tồn tại trong khí quyển: muối sulfat, nitrat, carbonat.

Hoạt động nông nghiệp, công nghiệp cũng góp thêm lượng tạp chất đa dạng vào nước bề mặt: chất hữu cơ tan như aldehyt, rượu bậc cao từ các cơ sở lên men, các chất mang màu từ các cơ sở công nghiệp dệt, các kim loại nặng từ các cơ sở hóa chất, luyện kim, mạ điện. Phân bón các dạng, thuốc trừ sâu, chất tẩy rửa ngày càng sử dụng với lượng lớn trên khắp các vùng nông thôn trồng lúa, rau màu, cây công nghiệp. Tình hình nhiễm bẩn nước bề mặt trở nên nghiêm trọng hơn rất nhiều nhất là vào những tháng, ngày mưa lũ, ngập lụt. Chúng ta không có những số liệu thống kê chu đáo về tình hình nhiễm bẩn nước, tuy vậy cứ mỗi lần, mỗi nơi có nhu cầu đánh giá thì các thông số nhận được đều cho thấy là độ nhiễm bẩn vượt cao hơn mức cho phép rất nhiều lần và mỗi ngày một cao hơn. Các thông số nhiễm bẩn có liên quan đến nitrat, nitrit

các loại thuốc bảo vệ thực vật như methyl parathion, sumithion, diazion đều ở mức cao.

Nhiễm bẩn vi sinh trong nước cũng rất đang kể, nguồn gốc gây ra các loại bệnh: đau mắt hột, ghẻ lở, bệnh ngoài da, tiêu hóa... Một số vùng nông thôn khác, do hoàn cảnh tự nhiên bị nhiễm phèn (đồng bằng Cửu Long và một số nơi ở đồng bằng Sông Hồng) nhất là về mùa khô, độ pH : 3-5, nhôm tồn tại ở dạng Al^{3+} có khi đạt 60-70 mg/l. Các khu dân cư sống ven biển nhiều khi không có đủ nước ngọt phải dùng nước lợ với hàm lượng muối 400-7.000 ppm.

Hiện trạng nêu trên cho thấy việc nâng cao chất lượng nước sinh hoạt nói chung và cho các vùng nông thôn nói riêng là một vấn đề rất đáng quan tâm của các nhà khoa học, đặc biệt là các nhà hóa học nhằm góp phần cải tạo đời sống sinh hoạt vùng nông thôn.

Giải quyết vấn đề nâng cao chất lượng nước cho vùng nông thôn ở Việt Nam sẽ bị chi phối bởi các yếu tố sau:

1. Thu nhập của người nông thôn rất thấp
2. Trình độ dân trí chưa cao
3. Cơ sở hạ tầng kém phát triển
4. Một số tập quán sinh hoạt không lành mạnh, không dễ xóa bỏ
5. Sống rải rác không tập trung
6. Tiềm năng của Nhà nước đối với vùng nông thôn
7. Đối với giới kinh doan nước ngoài, cải tiến chất lượng nước vùng nông thôn Việt Nam chưa phải là đối tượng đáng quan tâm vì không thu được lợi nhuận.

II. MỘT SỐ PHƯƠNG ÁN GIẢI QUYẾT

Áp dụng công nghệ xử lý nhằm nâng cao chất lượng nước sinh hoạt cho vùng nông thôn, theo chúng tôi cần đáp ứng các đòi hỏi sau:

- Giá thành rẻ, qui trình không phức tạp, thích hợp với nhiều đối tượng có trình độ và tay nghề không cao.
- Qui mô thường là nhỏ và có tính linh hoạt cao.
- Tận dụng nguyên liệu có sẵn ở các địa phương ở mức tối đa. Áp dụng các loại công nghệ chế tạo không cao để có thể chuyển giao cho các địa phương.

Giải quyết vấn đề chất lượng nước chỉ có thể tiến hành từng bước, chọn những vấn đề cấp bách phải làm trước, có những việc tiến hành sau.

Những đối tượng cần được ưu tiên giải quyết trước mắt là:

- Làm trong nước
- Khử trùng
- Khử nitrat, nitrit

Các vấn đề cũng cần được quan tâm tiếp theo là: khử sắt, mangan, nước phèn và nước lợ.

Làm trong nước

Kỹ thuật làm trong nước thích hợp cho nước bề mặt ở vùng nông thôn, cũng giống như các loại nước khác ở vùng xung quanh là kỹ thuật lọc và lắng tích cực có dùng chất keo tụ, đông tụ. Vấn đề kỹ thuật lọc không quá khó khăn vì vật liệu lọc rất sẵn: cát, than anthraxit, xơ dừa, đá xốp có hầu hết ở mọi nơi trên đất nước.

Chế tạo các bể lọc thích hợp cho các qui mô khác nhau với giá thành hạ, thuận lợi cho việc vận chuyển, viết tài liệu hướng dẫn sử dụng, thao tác, bảo dưỡng là điều cần được ưu tiên.

Các loại vật liệu lọc khác: gốm sứ, diatomit, polymer tổng hợp sẽ không có vai trò lớn.

Chất đông tụ, keo tụ cũng đã từng được sử dụng ở nông thôn trước đây (phèn nhôm, phèn sắt), ưu điểm của chúng là dễ sử dụng. Trên thế giới hiện nay người ta đã sản xuất những chất đông tụ mới có hiệu suất cao, an toàn như PAC, các chất keo tụ polymer tự nhiên và tổng hợp [4,5].

Chúng ta có ưu thế về mặt này do nguồn nguyên liệu tự nhiên dồi dào: tinh bột, lignin, chitin, chitosan, các chất thuộc họ carbonhydrat khác. Công nghệ chế tạo và biến tính chúng có thể thực hiện được với điều kiện của chúng ta.

Khử trùng

Có nhiều biện pháp khử trùng như đun sôi, tia UV, vi lọc, hóa chất (clo, ozon, iod). Với điều kiện vùng nông thôn Việt Nam dùng clo hay các hợp chất của nó như nước javen, clorua vôi, clo amin là hợp lý. Clo khí ở nước ta được sản xuất khá nhiều, hiện đang ở mức dư thừa. Nhiệm vụ cần giải quyết là tận dụng được lượng sản phẩm đó, đưa đến tay người tiêu dùng ở dạng rắn hoặc lỏng để dễ vận chuyển và sử dụng. Đối với một số vùng có thể chế tạo những bộ điện phân nhỏ gọn để sản xuất nước javen tại chỗ từ muối ăn. Bộ điện phân hoạt động có hiệu quả cao ở những nơi có mật độ dân cao, ví dụ làng lớn hoặc xã.

Loại bỏ nitrat, nitrit, chất hữu cơ độc hại

Vấn đề này giải quyết trên cơ sở các chất hấp phụ, chất xúc tác. Tiền đề để chế tạo các hợp chất hấp phụ, xúc tác của chúng ta là có: nguồn chất hấp phụ tự nhiên bentonit (ở Di Linh, Lâm Đồng, Tuy Phong, Bình Thuận), diatomit (có ở hầu hết ở các tỉnh miền Trung và Tây Nguyên với chất lượng khá tốt). Chất hấp phụ tự nhiên cần được biến tính để sử dụng. Ngoài chất hấp phụ tự nhiên, cần phát triển công nghệ đơn giản để chế tạo than hoạt tính từ các phế thải: trấu, lõi ngô, xơ dừa, bã mía, cây ngô, mùn cưa...

Khử phèn, sắt và mangan

Mặc dù nước bề mặt ít chứa sắt, mangan song một số vùng nông thôn có sử dụng giếng khoan. Nước ngầm chứa nhiều sắt, mangan cũng cần được xử lý trên những thiết bị và vật liệu dễ kiếm : MnO_2, đá vôi, xỉ than, dolomit. Nước nhiễm phèn và nhiễm măn (nước lợ) cũng là đối tượng được quan tâm giải quyết.

Tài liệu phổ biến

Việc biên soạn tài liệu nhằm hướng dẫn cho đối tượng sử dụng là hết sức cần thiết và lợi ích. Mục tiêu của tài liệu là phổ biến cho người sử dụng về tác dụng của các biện pháp xử lý nước, giúp họ tự tiến hành những công việc tương đối đơn giản hoặc tìm ra những vấn đề cần giải quyết.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Small community water supplies. Ed.E.H.Hofkes. International Reference Center (IRC) for community water supply anh sanitation. John Willey & Sons. 1987

2. International standards for dringking water. World Health Organisation, Geneva, 3rd revised edition, 1971.

3. E. Giroult. Ensuring the quality of dringing water in WHO Chronicle 1977, Nr.8.P316.

4. M. B Zakaria, et al. Chitosan as a chemical agent in th treatment of water and waste water. Asia- Pacific chitin and chitosan symposium 1/7-7/7.24-27 May 1994. Bangi Malaysia.

5. S. Kawamura. The effictiveness of chitosan for water treatment. see [4] p2-10.

SẤY TẦNG SÔI - MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VỀ CÔNG NGHỆ
Some results of the study on fluid bed drying technology

Đậu Đức Hải, Nguyễn Xuân Nguyên,
Nguyễn Thế Đồng, Nguyễn Việt Hải

SUMMARY

The report is dealing with some results of the study on fluid bed drying. It is as follows:

(i) To explain the relationship between pressure and hydrodynamics

(ii) To set up method and procedure of the calculation and design of fluid bed dryer.

MỞ ĐẦU: Sấy là một trong những quá trình cơ bản của công nghệ hoá học. Kỹ thuật sấy được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Trong phạm vi báo cáo, chúng tôi trình bày mọt số kết quả nghiên cứu về công nghệ sấy tầng sôi. Phương pháp tính toán và thiết kế hệ thiết bị sấy tầng sôi theo yêu cầu công nghệ.

I. KHẢO SÁT SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA YẾU TỐ ÁP SUẤT LÊN CHẾ ĐỘ THUỶ KHÍ ĐỘNG HỌC

Một trong những đại lượng đặc trưng của chế độ thuỷ khí động học trong các thiết bị giả lỏng là vận tốc cuốn theo W_{ct} (xác định bằng vận tốc của dòng khí khi một hạt sấy đơn độc ở trong dòng khí đó chuyển sang trạng thái giả lỏng).

Vận tốc cuốn theo được tính bằng công thức:

$$W_{ct} = \frac{Re_{ct}\ v}{d} \quad (1)$$

trong đó: v là độ nhớt động học của khí
d: đường kính hạt

và chuẩn số Reynol:

$$Re_{ct} = \frac{Ar}{18 + 0{,}61\sqrt{Ar}} \quad (2)$$

Ar- chuẩn số Arsimet

Chuẩn số Arsimet với trường hợp khí có thể viết:

$$Ar = \frac{d^3 . \rho . g . \rho_k}{\mu^2} \quad (3)$$

trong đó: ρ - tỷ trọng của hạt

ρ_k -tỷ trọng của khí
μ: độ nhớt của khí

Nếu tính tỷ trọng của khí theo Klapeiron có thể viết chuẩn số Ar(3) ở dạng:

$$Ar = \frac{d^3 . \rho . g}{\mu^2} . \rho_o \frac{T_o}{T} . \frac{P}{P_o} \quad (4)$$

Từ công thức (4) ta thấy nếu như giữ nguyên nhiệt độ (T_o/T = const) và cho rằng độ nhớt μ thay đổi rất ít thì chuẩn số $Ar = f(P/P_o) = f(P_t)$ (ta đặt $P/P_o = P_t$) phụ thuộc vào áp suất. So sánh giá trị chuẩn số Ar ở áp suất bình thường vào giá trị của chuẩn số Ar nào đó ta có:

$$Y = \frac{Ar}{Ar_p} = \frac{P_o}{P_p} = \frac{1}{P_t}$$

Hay: $Ar_p = Ar . P_t$ (5)

Tương tự ta tính vận tốc cuốn theo của hạt ở một áp suất P nào đó:

$$W_{ct-P} = \frac{Ar_p}{18 + 0{,}61\sqrt{Ar_p}} = \frac{P_t . Ar}{18 + 0{,}61\sqrt{P_t . Ar}} \quad (6)$$

Từ công thức (6) nhận thấy:

$$W_{ct-P} = f(P_t)$$

Như vậy trong điều kiện nhiệt độ không thay đổi thì vận tốc cuốn theo là một đại lượng phụ thuộc vào áp suất.

Để kiểm tra kết luận trên đã tiến hành đo tốc độ W_{min} - xác định bằng vận tốc của dòng khí tại thời điểm hệ chuyển từ trạng thái tĩnh sang trạng thái giả lỏng ở các áp suất khác nhau.

Việc đo được tiến hành trên thiết bị sấy tầng sôi (tại trường hoá công nghệ Burgas, Bungari). Thí nghiệm với: 1) Các hạt có kích thước từ $2{,}4.10^{-3}$m đến $7{,}9.10^{-3}$m và tỷ trọng từ $\rho = 764{,}4$ kg/m^3 đến $\rho = 1232$ kg/m^3 trong điều kiện áp suất thay đổi từ 0,01 đến 0,1 MPa (hình 1). 2) Các hạt có kích thước từ 9.10^{-4}m đến $3{,}25.10^{-4}$m và tỷ trọng $\rho = 3900$ kg/m^3 trong điều kiện áp suất thay đổi từ 0,5 đến 5 MPa (hình 2).

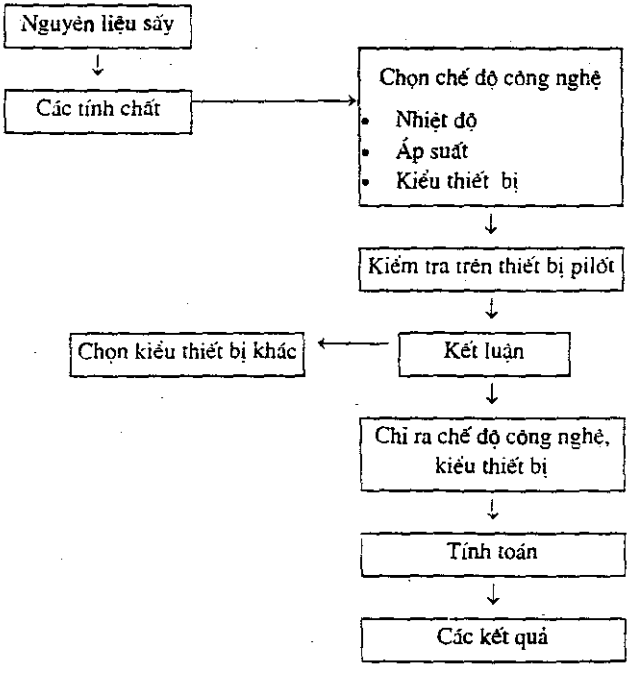
Các đồ thị cho thấy cùng một hạt nhưng ở trong các điều kiện áp suất khác nhau thì có vận tốc cuốn theo khác nhau. Như vậy, ta có thể dễ dàng điều khiển được thời gian lưu của nguyên liệu trong thiết bị bằng cách thay đổi áp suất của hệ trog điều kiện khống chế về nhiệt độ. *Hình 3* cho thấy tốc độ bốc ẩm của một số chất kháng sinh (tilyzin-tartarat, sefalocporin, lincomisin) được sấy trong thiết bị sấy tầng sôi thí nghiệm ở các áp suất khác nhau.

II. PHƯƠNG PHÁP THIẾT KẾ MỘT THIẾT BỊ SẤY TẦNG SÔI THEO YÊU CẦU CÔNG NGHỆ

Là một dạng thiết bị làm việc ở điều kiện thu khí động học. Thiết bị sấy tầng sôi trước khi thiết kế ở quy mô công nghiệp cho một loại sản phẩm nào đó cần được kiểm tra đánh giá trước trên mô hình về:

- Khả năng sấy sản phẩm đó trên thiết bị sấy tầng sôi.
- Độ ổn định của thiết bị khi sấy sản phẩm đó.

Quá trình tính toán chế tạo thiết bị sấy tầng sôi được tiến hành theo quy trình sau:



Ví dụ: Tiến hành khảo sát chế tạo thiết bị sấy tầng sôi để sấy NH_4Cl.

1. Các tính chất hoá học, lý học của NH_4Cl.

   $\rho = 1524$ kg/m^3, tinh thể không màu, vị cay, có thể sấy trong thiết bị hở.

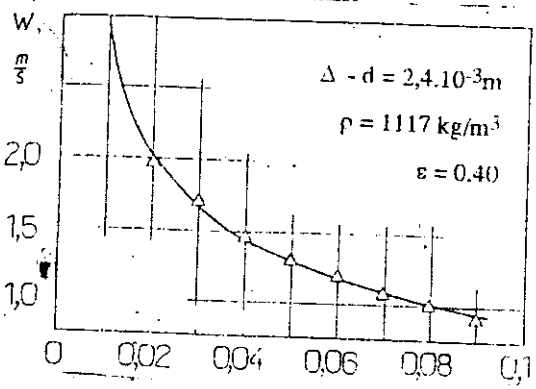
   Độ hoà tan của NH_4Cl trong nước

2. Chọn thiết bị và phương pháp sấy:

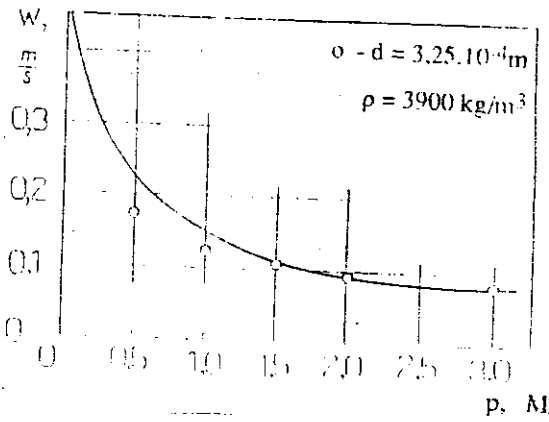
   2.1. Thiết bị sấy tầng sôi

   2.2. Phương pháp sấy:

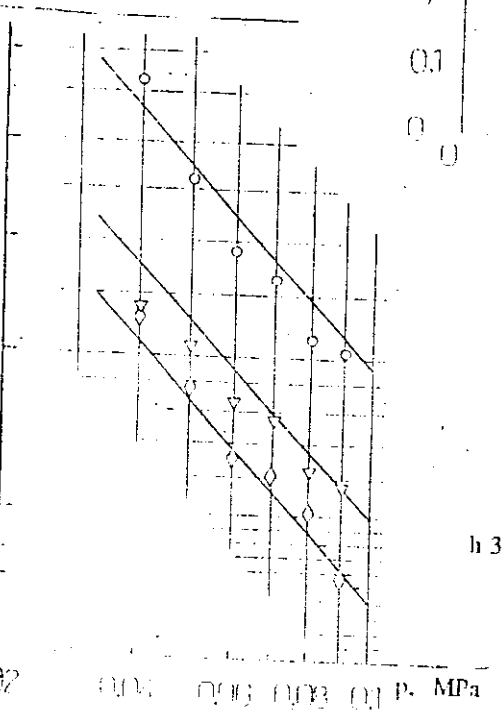
   - Sấy trên bề mặt chất mang
   - Sấy tr c tiếp



Hình 1: $W_{min} = f(p)$ với $p < 0.1$ MPa



Hình 2: $W_{min} = f(p)$ với $p > 0.1$ MPa



h 3: Sự phụ thuộc tốc độ bốc ẩm vào áp suất
o- tilyzin-tartarat
▽-sefalocporin
✧-lincomisin

3. Kết luận của phần kiểm tra:

   - Có thể sấy NH_4Cl tinh thể trong thiết bị sấy tầng sôi - độ ổn định tốt.
   - Có thể thu được NH_4Cl tinh thể từ dung dịch NH_4Cl bằng phương pháp sấy trên bề mặt chất mang.
   - Nhiệt độ sấy tối ưu trên tầng sôi 60-80°C.
   - Đánh giá theo quan điểm kinh tế: Sấy tr c tiếp tiết kiệm nhiên liệu hơn, công suất cao hơn.

4. L a chọn sơ đồ công nghệ:

   - Chọn phương pháp sấy tr c tiếp: Công đoạn sấy được th c hiện sau khi tinh thể NH_4Cl được lấy ra từ ly tâm vắt.

5. Xác định sơ đồ công nghệ:

Tinh thể NH_4Cl chưa vắt $T_1 = 55°C$	Vắt và vận chuyển đến máy sấy $T_2 = 40°C$	Sấy $T° = 60\text{-}80°C$
Nhiệt độ không khí bình thường	đốt nóng 200-220°C	Nhiệt độ trên tầng sôi

6. Từ đây đưa thêm các yếu tố về công suất ta có thể tính ra thiết bị.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Unit operations of chemical Engineering
Mc.GRAW-HILL international Edition 1993.

Perry's chemical Engineers' handbook. 6th edition Mc.GRAW-HILL 1990

Unit operations of chemical Engineering (tiếng Nga) A. G. Kasatkin M. "Khimia" 1978.

SINH PHÂN HUỶ HỮU CƠ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Nguyễn Bá Trinh
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia
Nghĩa Đô - Từ Liêm - Hà Nội

ABSTRACT

In the polluted water bodies the self-cleaning process carries out slowly due to pooring oxygen or due to the presence of the biodegradation inhibitors. The biodegradation-difficult pollutants, specially organic compounds with high hydrophobility, often accumulate under bottom. They can enter human bodies through the food chain. The results of this work showed that the supply of small amount of oxidants for polluted water bodies can enhance their self-cleaning process.

Vật chất hữu cơ trong nước có thể chia làm hai phần, phần tan và phần không tan. Trong các sông hồ bị ô nhiễm phần không tan chiếm một tỷ lệ lớn tổng lượng chất hữu cơ có trong nước. Các thể lơ lửng trong nước dễ lắng tụ xuống đáy kéo theo các chất bị hấp phụ trên bề mặt chúng. Phần tan bao gồm nhiều nhóm chất khác nhau, như hydrat cacbon, axit béo, protein, axit amin, vitamin, chất màu... Phần hữu cơ lắng tụ ở đáy hồ thường chứa các chất hữucơ khó tan, đáng quan tâm nhất là hydrocacbon, thuốc trừ sâu diệt cỏ. Brooker (1973) cho biết, sau 8 tháng 64 % paraquat xâm nhập vào hồ lắng tụ ở đáy. Thuốc trừ sâu diệt cỏ có thể bị phá huỷ do nhiều tác nhân khác nhau, nhưng trong môi trường nước, đặc biệt là ở đáy, sinh phân huỷ vẫn là quá trình chủ yếu.

Sinh phân giải là quá trình cơ bản bảo toàn chu trình nitơ, cacbon trong sinh quyển. Trong môi trường nước tự nhiên luôn luôn có quá trình tự làm sạch, chủ yếu là các quá trình sinh học. Nhờ đó các chất thải hữu cơ bị chuyển thành các chất không độc hại. Tuy nhiên, khi nồng độ chất hữu cơ quá cao quá trình sinh học chuyển hoàn toàn sang chế độ yếm khí. Quá trình yếm khí cũng thường xảy ra ở các đáy vực nước. Sinh giải yếm khí thường chậm và giải phóng nhiều sản phẩm độc hại (H_2S, NH_3...). Các khí này không những độc hại đối với sinh vật mà còn phá hủy các công trình. Hiện nay, ở Hà nội và nhiều nơi khác hiện tượng ô nhiễm nước sông, hồ, ao thường hay xảy ra. Có những con sông chảy trong đô thị đã trở thành rãnh nước ô nhiễm nặng, mùi hôi thối bốc lên ảnh hưởng đến môi trường chung quanh. Có trường hợp những con sông đó lại chảy qua các trung tâm văn hóa lớn của quốc gia. Để giải quyết triệt để những trường hợp ô nhiễm như thế, chắc chắn, còn cần thời gian và kinh phí lớn. Công trình này nghiên cứu biện pháp hóa học tăng nhanh quá trình sinh giải yếm khí các chất hữu cơ trong môi trường nước và hạn chế sự giải phóng các khí độc ở các vực nước bị nhiễm bẩn do nồng độ chất hữu cơ trong đó quá cao.

Nguyên liệu và phương pháp

1. Phương pháp.

Nước thải từ các vực nước bị ô nhiễm nặng (sông Tô Lịch, sông Kim Ngưu) được đổ vào các bình thủy tinh và để chỗ tối. Hằng ngày bổ sung vào đó các chất oxyhóa (dạng tan chậm) với liều lượng 10 mg/l. Sau các quãng thời gian khác nhau xác định chỉ số COD và thử mùi của nước.

2. Chất oxyhóa dạng chậm tan.

Các chất oxyhóa : $K_2Cr_2O_7, KClO_3, KMnO_4$ được trộn với chất độn, ép viên và bao bằng màng mỏng polime khó tan.

Bảng 2 : Ảnh hưởng chất oxy hóa đến quá trình sinh phân giải chất hữu cơ (nước sông Kim Ngưu)

Chất oxyhóa	Chỉ tiêu	Ngày sau khi xử lý					
		0	2	4	6	8	10
Không có	COD	720	700	650	620	550	450
	Mùi	+	+	0	0	0	0
$K_2Cr_2O_7$	COD	720	700	650	620	555	425
	Mùi	+	+	0	0	0	0
$KClO_3$	COD	720	700	625	615	550	420
	Mùi	+	+	0	0	0	0
$KMnO_4$	COD	720	700	600	552	475	350
	Mùi	+	0	0	0	0	0

(0 : không mùi : + : có mùi khó chịu).

So sánh các chất oxyhóa đã sử dụng cho thấy $KMnO_4$ có tác dụng rõ nhất đối với việc thúc đẩy quá trình sinh giải.

Như đã biết, do hoạt động của con người hoặc do những nguyên nhân tự nhiên khác, nguồn nước có thể bị ô nhiễm. Có những trường hợp xảy ra ở những vị trí không thể xử lý bằng các thiết bị được. Trong trường hợp đó xử lý bằng cách bổ sung chất oxyhóa để tăng cường quá trình tự làm sạch, chắc chắn, sẽ là biện pháp thuận lợi hơn cả. Ở các đầy vực nước hoặc ở các ruộng canh tác bị ngập nước, việc bón chất oxyhóa xuống đáy có thể là biện pháp tăng năng suất. Tàn dư hóa chất trong môi trường thường chứa các gốc khó sinh hủy (dẫn xuất clo-hữu cơ, hợp chất vòng, phần nặng của dầu mỏ...). Những tàn dư bền vững thường có tính hydrophobic cao (Hutzinger 1978). Trong số đó có loại có thể gây bệnh ung thư. Các hợp chất đa vòng, rất bền vững trong môi trường và là những Cancerogen mạnh. Tàn dư hóa chất thường bị bám vào các thể hữu cơ lơ lửng và trôi rữa xuống đáy các vực nước. Từ đó chúng lại xâm nhập vào các sinh vật nước rồi vào động vật cạn và người qua con đường thức ăn. Việc dùng các chất oxy hóa có lẽ là biện pháp có lợi để ngăn ngừa các nguy cơ đó.

Việc sử dụng chất oxy hóa để xử lý nước thải đã được nhiều tác giả đề cập tới (Bishop 1968, Eisenhauer 1964, Raymond 1976, Wilson 1968, Bowers

1989, Lee 1991...). Cơ chế tăng tốc quá trình sinh giải do xử lý chất oxy hóa có thể khác nhau tùy trường hợp. Các chất oxy hóa, thậm chí các gốc muối giàu oxy (SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}...), là những nguồn nhận điện tử đối với một số hệ vi sinh yếm khí [Jacolev 1980]. Chất oxy hóa có thể làm tăng thế oxy hóa khử của môi trường, khử bớt các chất độc hại. Chất oxy hóa có thể bị phân hủy để cung cấp oxy cho quá trình sinh giải [Raymond 1976, Wilson 1986]. Lee [1991] xác nhận rằng các chất oxy hóa có thể chuyển hóa các chất hữu cơ độc hại đối với vi sinh tạo điều kiện cho chúng phân hủy tiếp.

Qua kết quả trên đây chúng tôi cho rằng chất oxy hóa có một tác động tích cực đối với quá trình sinh phân giải chất hữu cơ. Hướng nghiên cứu này chắc chắn sẽ có những ứng dụng thiết thực trong thực tế.

Kết luận

1. Các chất oxy hóa $K_2CR_2O_7$, $KClO_3$, $KMnO_4$, với liều lượng 10 mg/ℓ. có tác dụng tăng cường quá trình sinh giải các chất hữu cơ trong môi trường nước.

2. Các chất oxy hóa có tác dụng giảm hoặc ngăn chặn hẳn sự giải phóng các khí độc, có mùi do sinh phân giải yếm khí.

3. Trong số các chất đã khảo sát, $KMnO_4$ có tác dụng mạnh nhất đối với việc tăng cường quá trình sinh giải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bishop D. F. 1968
Ind. Eng. Chem. Process Des Dev. 7. 110

2. Bower A. R. 1989. Water Sci. Tech. 14, 431

3. Eisenhauer H. R. 1964. J water Pollut control. Fed. 35. 1116

4. Lurie Ju. Ju. Hóa phân tích nước thải công nghiệp (tiếng Nga)
NXB Hóa học M. 1984

5. Sang H. Lee và người cộng tác 1991
Water Environment Research 64. 5.

ỨNG DỤNG HIỆU ỨNG HẤP PHỤ ĐIỆN HOÁ TRONG ĐỊNH LƯỢNG VẾT MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ VÀ VÔ CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP VONAMPE

Nguyễn Khắc Lam

... - *Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia*

SU...

In Analytical chemistry the voltammetric approach is frequently applied for the determination of electroactive substances-metal ions or organic compounds undergoing oxidation or reduction. The principle of preconcentration of the analyte on the surface of the working electrode followed by it's stripping off, can be however applied even for electroinactive compounds which are surface active. The preconcentration, in this case, is achieved by adsorption and during the stripping process the adsorption or teasametric peak is recorded. This method is called adsorptive stripping Voltammetry (AdSV).

The metal ions as UO_2^{+2}, Cu^{+2} were preconcentrated on the working electrode surface by adsorption in it's complex forms with pyrocatechone and ion Pt(IV) with dimethylsulphoxide (DMSO). By this way UO_2^{+2}, Cu^{+2} and Pt^{+4} ions were achieved to 2.10^{-9} M; 2.10^{-8} M and 1.10^{-11} M respectively.

The organic compounds as biphenyl (BFN), trichlorbiphenyl (TCB), lindan were also studied. In the medium Briton-Robinson solution + 20 % methanol (pH 6.5) - BFN yielded the AdCSV peak at -1.20 V (Ag/AgCl) and the peak of TCB at -1.00 V (Ag/AgCl).

I. MỞ ĐẦU:

Để nâng cao độ nhạy trong phân tích vết một số nguyên tố vô cơ bằng phương pháp cực phổ và vonampe người ta thường sử dụng khâu làm giàu các ion cần xác định lên bề mặt điện cực bằng cách khử chúng thành kim loại. Các kim loại này sẽ tạo hỗn hống với thuỷ ngân (trường hợp điện cực làm việc là giọt thuỷ ngân hoặc màng thuỷ ngân) hoặc tạo thành màng trên bề mặt điện cực (trường hợp điện cực làm việc là điện cực rắn). Nhờ kết quả của quá trình này, hàm lượng các chất cần phân tích trên bề mặt điện cực lớn hơn rất nhiều so với hàm lượng của chúng trong dung dịch đo (từ 10^3 lần trở lên, tuỳ thuộc vào thời gian làm giàu). Tiếp theo, lớp kim loại đã kết tủa sẽ được hoà tan bằng cách oxy hoá chúng trở lại ion hoà tan ngược vào trong dung dịch. Phương pháp này gọi là Vonampe hoà tan anot ASV (chiều quét thế về phân anot), hoặc khử tiếp chúng thành các anion, phương pháp này gọi là vonampe hoà tan catot (CSV) (chiều quét thế về phía catot).

Thông thường, giới hạn phát hiện của các phương pháp trên có thể đạt tới 10^{-9} - 10^{-10} M hoặc thấp hơn nữa [1,2,3]. Song các phương pháp ASV và CSV chỉ phù hợp cho việc định lượng vết các nguyên tố có khả năng tạo hỗn hống với thuỷ ngân hoặc tạo màng vững chắc trên bề mặt điện cực rắn. Trường hợp ngược lại, đối với các nguyên tố khó tạo hỗn hống với thuỷ ngân, các nguyên tố có nhiều hoá trị mà trong quá trình khử điện hoá chỉ có thể chuyển từ dạng hoá trị cao xuống dạng hoá trị thấp hơn và khó có khả năng khử xuống dạng nguyên tố trong các điều kiện thông thường. Hoặc đối với các hợp chất hữu cơ việc sử dụng các phương pháp trên để định lượng vết của chúng không có hiệu quả.

Để nâng cao độ nhạy, phép định lượng vết, trong những thập kỷ gần đây, người ta đã sử dụng hiệu ứng hấp phụ điện hoa để làm giàu trên bề mặt điện cực làm việc (4,5,6)

Trước hết các cation cần xác định được tạo phức với phối tử hữu cơ hoặc vô cơ thích hợp. Các phức chất này phải có khả năng hấp phụ tốt trên bề mặt điện cực làm việc

và khử điện hoá ở những khoảng thế thích hợp. Tiếp theo, các phức chất này được hấp phụ trên bề mặt điện cực ở thế nhất định gọi là thế làm giàu (các phức khác nhau, có thế làm giàu khác nhau) trong một khoảng thời gian nào đó để nồng độ các phức này trên bề mặt điện cực lớn hơn nhiều lần (từ 10^3 đến 10^5 lần) nồng độ, sau đó các phức đã hấp phụ này được khử hoà tan trong quá trình quét thế về phía catot. Phương pháp này gọi là phương pháp vonampe hấp phụ hoà tan (AdSV).

Như vậy trong quá trình làm giàu bằng hấp phụ hoàn toàn không xảy ra sự khử các ion kim loại. Phương pháp AdSV cũng rất thích hợp trong việc định lượng vết một số hợp chất hữu cơ có khả năng hấp phụ trên bề mặt điện cực làm việc ở thế xác định và khử điện hoá ở các vùng thế thích hợp [7,8].

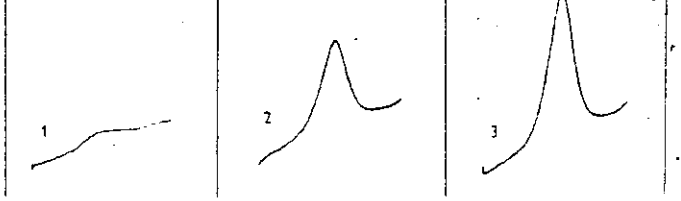
II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP AdSV

Từ những năm đầu thập kỷ 80 chúng tôi đã đi sâu nghiên cứu các đặc tính vonampe hoà tan hấp phụ của một số phức tạo ra giữa ion kim loại quý hiếm, kim loại phóng xạ, kim loại chuyển tiếp với các phối tử vô cơ hoặc phối tử hữu cơ; và của một số hợp chất hữu cơ. Trên cơ sở những quy trình hoàn chỉnh phân tích vết và siêu vết trong các đối tượng thực tế như các mẫu đất, mẫu nước và trong các sản phẩm nông nghiệp.

Chúng tôi đã thành công trong việc xác định lượng vết urani UO_2^+ trong nước biển. Bằng phương pháp cực phổ thông thường người ta chỉ có thể xác định được UO_2^{+2} khi nồng độ của nó $>10^{-4}$ M. Muốn xác định được những hàm lượng nhỏ hơn thường phải sử dụng các phương pháp làm giàu trước. Ion UO_2^+ không có khả năng tích tụ trực tiếp trên bề mặt điện cực bằng phương pháp điện phân như các ion kim loại khác. Do đó để làm giàu người ta thường sử dụng các phương pháp tách chiết tốn kém và mất nhiều thời gian.

Chúng tôi nhận thấy ion UO_2^+ tạo phức với pyrocatechin (UO_2^+ - Pyr.) và hấp phụ điện hoá tốt trên bề mặt điện cực thuỷ ngân trong nền đệm axetat và thế pic F_S-DDP khử hoà tan hấp phụ của phức là -0,32V/AgCl (hình 1). Nhờ vậy giới hạn phát hiện của ion UO_2^+ đạt tới 2.10^{-9} M. và đã được ứng dụng hiệu quả để xác định hàm lượng UO_2^+ trong các mẫu nước biển.

Phối tử pyrocatechin cũng tạo phức tốt với ion Cu^{2+} (pH: 6,0)) nền đệm là axetat (pH: 6,0), khả năng hấp phụ điện hoá của phức Cu(II)-Pyr. lớn nhất ở thế +0,15 đến -0,10V và thế pic Fas DPP khử hoà tan hấp phụ của nó trong khoảng -0.25 đến -0,35V.



Hình 1: Các đường cong AdCSV của phức UO_2^{+2} - pyrocatechin
$[UO_2^{+2}] = 1.10^{-9}$ M (1); 2.10^{-9} M (2); 4.10^{-9} M (3)
Điều kiện đo: Đệm axetat 0,05 M + 4.10^{-7} M. pyr. (pH: 4,6)
E_{acc} = -0,0 V; t_{acc} + 120 giây; Cách đo FasDPP

Với các điều kiện tối ưu, khả năng phát hiện của ion Cu(II) đạt tới 2.10^{-11} M Với thời gian tích luỹ là 300 giây. Như ta đã biết, để xác định lượng vết ion Cu(II), người ta thường sử dụng phương pháp AdCSV. Song phương pháp này có nhược điểm là thế oxy hoá $Cu^{o} \xrightarrow{\pm 2e} Cu^{+2}$ thường rất gần với thế hoà tan các điện cực thuỷ ngân $Hg^{o} \xrightarrow{\pm 2e} Hg^{+2}$. Mặt khác, khi có mặt ion sắt trong dung dịch với hàm lượng tương đối lớn, việc xác định Cu(II) gặp khó khăn. Các nhược điểm trên có thể khắc phục được bằng phương pháp AdSV [20].

Chúng tôi cũng đã thu được kết quả khả quan trong việc khảo sát các đặc tính AdCSV của một số phức kim loại quý hiếm với các phối tử vô cơ và hữu cơ. Đặc biệt là quy trình xác định lượng nhỏ platin dưới dạng phức $[Pt(NH_3)_2(DMSO)_2Cl_2]$ (A) (DMSO-dimetylsulphoxit). Trong nền đệm amoni 0,04 M (pH : 9,2) phức A hấp phụ ở khoảng thế từ -0,70V đến -0,75V (hình 2B) và pic FasDPP khử hoà tan hấp phụ có thế chính từ -1,45 đến -1,50V (Ag/AgCl). Với các điều kiện tối ưu, độ nhạy của phương pháp đạt tới 5.10^{-9} M Pt(IV).

Từ trước tới nay để xác định lượng nhỏ platin người ta thường sử dụng hiệu ứng xúc tác hydro. Phương pháp này có nhược điểm là phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ H^+ của dung dịch đo, do đó độ lặp lại không cao. Mặt khác, sóng xúc tác hydro của platin rất gần với đường khử của nền nên khó phân định được dạng sóng của nó trong một số trường hợp. Ngược lại, pic AdCSV của phức (A) có dạng cân đối và cách xa đường khử của nền (hình 2C).

Chúng tôi cũng đã đạt được một số kết quả đáng kể trong việc sử dụng hiệu ứng hấp phụ điện hoá để xác định lượng vết một số hợp chất hữu cơ. Để xác định lượng nhỏ lindan (thuốc trừ sâu 666), chúng tôi đã làm giàu nó trên bề mặt điện cực giọt thuỷ ngân bằng hấp phụ điện hoá.

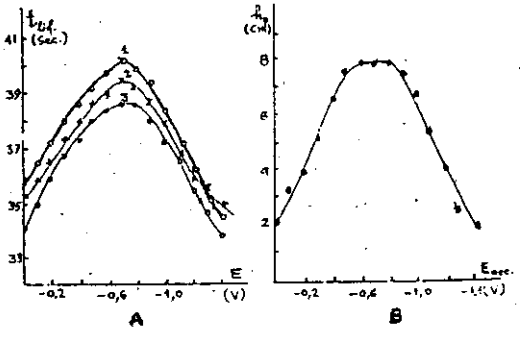
Trong nền đệm Briton-Robinson 0,01M + 20% methanol, khả năng hấp phụ điện hoá của lindan lớn nhất ở thế -0,45V (Ag/AgCl) giới hạn phát hiện của phương pháp đạt tới 2.10^{-8} M lindan với thời gian tích luỹ 120 giây. Từ trước tới nay thường phải sử dụng phương pháp chiết làm giàu bằng các loại dung môi đắt tiền và sau đó xác định nó bằng phương pháp sắc ký khí. Giá thành mỗi chỉ tiêu xác định lindan bằng phương pháp này từ 100.000 - 150.000đ). Phương pháp cực phổ là phương pháp rẻ tiền, song chỉ đạt giới hạn 10^{-4} đến 10^{-5} M. Mặt khác lindan không thể làm giàu bằng con đường điện phân hoặc các hiệu ứng xúc tác điện hoá của lindan. Việc sử dụng sử dụng hiệu ứng hấp phụ điện hoá để làm giàu lindan là con đường duy nhất để tăng độ nhạy trong việc định lượng vết của lindan bằng phương pháp vonampe.

Quy trình đã được ứng dụng để xác định dư lượng lindan trong bột tỏi xuất khẩu [11]. Chúng tôi cũng đã thành công trong việc để làm giàu và xác định lượng vết của một số hợp chất hữu cơ khác như biphenyl (BFN) và dẫn xuất của nó là triclobiphenyl (TCB).

Trong môi trường Briton-Robinson 0,04 M + 5% methanol (pH: 6.5), biphynyl hấp phụ cực đại ở thế -0.55V và pic FasDPP khử hoà tan hấp phụ của nó có thế đỉnh -1,02V (Ag/AgCl) (Hình 3A).

Chiều cao của pic tăng tuyến tính với thời gian hấp phụ trong một khoảng nào đó tuỳ thuộc vào nồng độ của nó trong dung dịch đo. (Hình 3B)

Cũng trong nền đệm Briton-Robinson + metanol dẫn xuất trichlobiphenyl hấp phụ cực đại ở thế -0,4V (hình 4A) còn thế pic FasDPP khử hoà tan hấp phụ thay đổi từ -1,0 đến -1,4V (Ag/AgCl) tuỳ theo độ pH của môi trường (hình 4B).



Hình 2 A: Đường cong mao quản

(1) Dung dịch nền: đệm amoni 4.10^{-2} M

(2) Nền + 2.10^{-7} M Pt (IV)

(3) Nền + 2.10^{-7} M Pt (IV) + 2.10^{-2} M DMSO

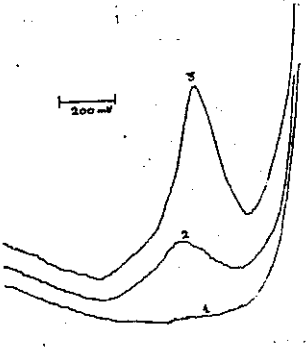
B:Đường cong phụ thuộc h_p - E_{acc}

Điều kiện đo:

Đệm amoni 4.10^{-2} M

$[Pt^{+4}]$= 2.10^{-7} M; [DMSO] = 2.10^{-2} M

t = 120 giây



Hình 2 C: Đường cong AdCSV của phức Pt(IV) - DMSO

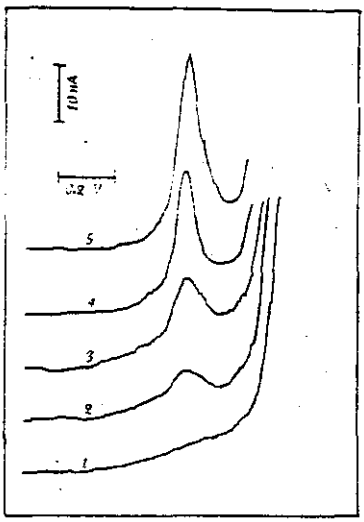
(1) Nền: 4.10^{-2} M đệm amoni + 2.10^{-2} M DMSO

(2) $[Pt^{+4}]$ = 3.10^{-8}M

(3) $[Pt^{+4}]$ = 9.10^{-8} M

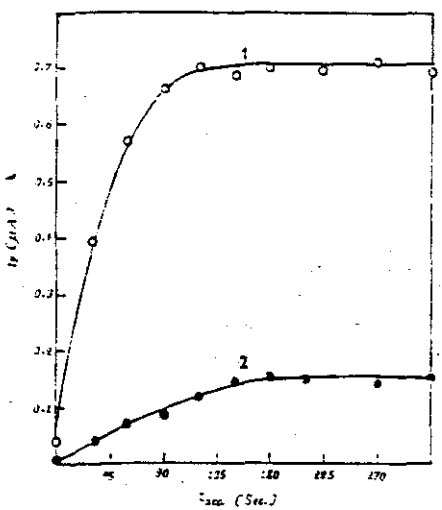
Điều kiện đo: FasDPP

E_{acc} = -0,7 V; t_{acc} = 120 giây

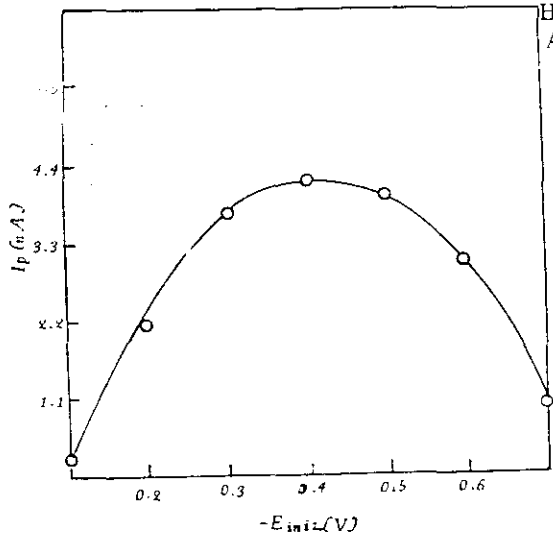


Hình 3 :

A. Các đường cong AdCSV của BFN
(1) Đường nền: đệm Briton-Robinson + 20% metanol (pH: 6.5)
[BFN] = 1.10^{-7} M (2); 2.10^{-7} M (3); 3.10^{-7} M (4); 4.10^{-7} M (5)
Điều kiện đo:
E_{acc} = -0,4 V; t_{acc}=30 giây
Cách đo: FasDPP



B. S phụ thuộc chiều cao pic AdCSV của BFN vào thời gian hấp phụ điện hoá.
(1) [BFN] = 4.10^{-6} M
(2) [BFN] = 5.10^{-7} M
Điều kiện đo:
Nền đệm Briton-Robinson + 20% metanol (pH: 6.5)
E_{acc} = -0.4 V;
Cách đo: FasDPP



Hình 4 :

A. Ảnh hưởng của thế hấp phụ điện hoá E_{acc} đến chiều cao pic AdCSV của TCB.

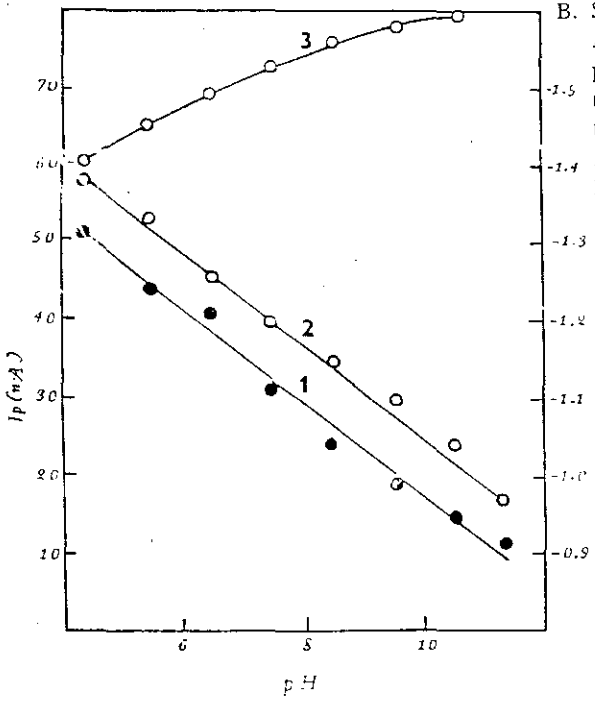
Điều kiện đo:

Nền đệm Briton-Robinson + 20% metanol (pH: 6.5)

t_{acc} = 30 giây

[TCB] = 5.10^{-7} M

Cách đo: FasDPP



B. Sự phụ thuộc chiều cao pic AdCSV của I_p vào (1); thế đỉnh pic E_p (2) và thế khử hydro của nền E_{H_2} (3) vào pH của môi trường.

Điều kiện đo:

Nền đệm Briton-Robinson + 20% metanol

E_{acc} = -0,4 V;

t_{acc} = 30 giây

[TCB] = 5.10^{-7} M

Cách đo: FasDPP

Với các điều kiện tối ưu (độ pH, tỷ lệ đệm Briton-Robinson/metanol, thế tích luỹ E, thời gian tích luỹ t, biên độ modun xung $\Delta E_{pul.}$; tốc độ quét thế V_E), giới hạn phát hiện của phương pháp đạt tới 5.10^{-8} M TCB.

III. KẾT LUẬN:

1. Phương pháp vonampe hấp phụ hoà tan (AdSV) là phương pháp có nhiều ưu việt trong việc phân tích vết và siêu vết đối với nhiều nguyên tố kim loại, đặc biệt là các kim loại chuyển tiếp.
2. Đối với việc xác định lượng nhỏ của một số hợp chất hữu cơ, phương pháp AdCS đang ngày càng được nghiên cứu ứng dụng nhiều do đơn giản, nhanh, rẻ tiền so với các phương pháp khác ở độ nhạy phân tích vết khá cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kaplin A.A; Stromberg A.G. Z. A. Kh. Tom 28. Vyp II.2.192(1973).
2. Vydra F.; Stulik; Iulakova E. Electrochemical Stripping analysis. Wiley, New York-London
3. Cơ sở lý thuyết và khả năng ứng dụng các phương pháp phân tích điện hoá Hội thảo Schmidt-Metrohm. Hà Nội 5(1993)
4. Schleich, Christine; Henze Guenter; J. Anal. Chem. 1940, 338 (9) 1458
5. Wang Changfa; Zhao Zaofan Gaodeny. Xuexiao Hucxue Xuebao 1989, 10 (1); 21-5.
6. K. Lam; Kopanica M. Anal. Chem. Acta 154(1883) 79-86.
7. Janus Pavel; Vosicka Ivan. Chem. listy 1989; 83(2) 205-10
8. N. K. Lam; Kopanica M. Collect. Czech. Commun. 1985-50(1) 42-47
9. N. K. Lam; M. Kopanica
   Anal. Chem. Acta 161, 1984, 315
10. Nguyễn Khắc Lam, Nguyễn Thị Minh Huệ, Trịnh Xuân Giản, Nguyễn Quang Tuệ
    Tạp chí Hoá học T. 32, No 4, 1994, 60-62
11. Nguyễn Khắc Lam, Trịnh Xuân Giản
    Tạp chí Hoá học No 3, 1987, 22

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DẠNG LIÊN KẾT VẾT KIM LOẠI TRONG MẪU NƯỚC TỰ NHIÊN BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ

Trịnh Xuân Giản, Nguyễn Thị Minh Huệ,
Lê Lan Anh, Hoàng Bạch Dương
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

Differential pulse anodic stripping Voltammetry (DPASV) at a hanging mercury drop electrode (HMDE), a glassy carbon electrode and a mercury film electrode (MFE) is suitable for ultra-trace determinations of Cu(II), Pb(II), Zn(II) and Hg(II) in seawater. DPASV has been of value in studying chemical speciation.

By studied methods the existent forms of Cu and Hg in water samples with satisfactory results were determined. It was found that about 50% Cu. existence in seawater in labile form. The rest are in the forms bounding with organic compounds. A convenient DPASV titration procedure for the characterization of organic copper and mercury complexing ligands is developed and applied to variety of seawater.

The binding characteristics and binding capacity of both metals were investigated by DPASV.

1. MỞ ĐẦU:

Cho đến nay, nhiều phương pháp phân tích nhạy, chính xác và chọn lọc cao hàm lượng vết kim loại trong các mẫu nước tự nhiên đã được nghiên cứu xây dựng [1,2,3,4]. Nhiều phương pháp đã được nghiên cứu tiêu chuẩn hoá cho các mẫu nước khác nhau. Nhưng nếu chỉ xác định được nồng độ tổng vết kim loại, thì chưa đủ để nghiên cứu sự phân chia, vận chuyển, liên kết, các phản ứng, các quá trình sinh hoá, các quá trình địa hoá, xác định nguồn ô nhiễm, tác động độc hại ... của các kim loại trong môi trường nước [5]. Cùng với những đòi hỏi ngày càng cao của khoa học, công nghệ và môi trường, các phương pháp phân tích dạng liên kết vết kim loại trong các mẫu nước tự nhiên đã được nghiên cứu phát triển vì các tính chất hoá học và hoá lý của cùng một kim loại ở các dạng hợp chất khác nhau là không giống nhau [6,7,8,9,10,11,12,13].

Chúng tôi sẽ trình bày trong công trình này kết quả nghiên cứu phương pháp phân tích điện hoá hiện đại xác định đặc trưng liên kết của một số kim loại trong các mẫu nước biển.

2. PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN ANOD XÁC ĐỊNH DẠNG LIÊN KẾT VẾT KIM LOẠI

Vấn đề đặt ra là nghiên cứu sự tồn tại phức kim loại trong các mẫu nước tự nhiên và đặc trưng liên kết hoá học của các phức ở nồng độ vết và siêu vết. Chính vì vậy mà quan trọng hơn cả là phải chọn được phương pháp có độ nhạy cao và

khi phân tích, nồng độ cũng như cân bằng hoá lý của vết các kim loại trong hệ không hoặc rất ít thay đổi.

Các phương pháp cực phổ và von-ampe hoà tan xung vi phân là những phương pháp vừa có độ nhạy, độ chính xác và tính chọn lọc cao vừa có thể tiến hành phân tích vết kim loại trong "situ" [14]. Đây là những phương pháp phân tích hiện đại đã được BARGER [15] phát minh năm 1960 và được nhiều nhà phân tích nghiên cứu phát triển và mở rộng phạm vi ứng dụng.

Trong công trình này, phương pháp von-ampe hoà tan anod xung vi phân đã được sử dụng để:

- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào nồng độ kim loại C_{Me}. Phân tích quan hệ i_p-C_{Me} ta xác định được hàm lượng ligand có trong mẫu nước.
- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào pH để xác định khả năng hoà tan của kim loại ra khỏi keo và phức.
- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào thời gian chiếu mẫu bằng ánh sáng tử ngoại t. Những kết quả nghiên cứu cho phép xác định mức độ tan kim loại ra khỏi hợp chất cơ kim trong mẫu nước.
- Nghiên cứu đặc trưng liên kết cũng như dung lượng liên kết vết các kim loại thông qua việc chuẩn độ mẫu bằng các ion kim loại.
- Nghiên cứu sự phụ thuộc cường độ dòng pic i_p của phổ von-ampe hoà tan anod vào thế điện phân E_{dp} xác định độ bền của liên kết hữu cơ.

3. NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH DẠNG LIÊN KẾT VẾT Cu VÀ Hg TRONG NƯỚC BIỂN

3.1. Nghiên cứu chuẩn độ mẫu nước bằng ion Cu^{2+}

Căn cứ vào tốc độ phân ly người ta chia phức của vết kim loại trong các mẫu nước tự nhiên thành phức "tan" và "không tan".

Ở đây $V_{k(MeLL)} = \frac{d(MeLL)}{dt}$ và $V_{k(MeNL)} = \frac{d(MeNL)}{dt}$

Ở đây $V_{k(MeLL)} >> V_{k(MeNL)}$

Các phức "tan" MeLL có hằng số phức K_z giống như hằng số của kim loại vô cơ và có thể bị khử trực tiếp trên bề mặt điện cực. Khái niệm "tan" và "không tan" ở đây không giống khái niệm "bền" và "không bền" trong hoá học phức chất mà chỉ là những đặc trưng khả năng tạo phức cạnh tranh của ligand với vết kim loại.

Trong các mẫu nước tự nhiên có thể tồn tại 2 trường hợp sau:

1. Khi trong mẫu có dư vết kim loại Me, sẽ có các dạng cơ bản thứ 1:

1a) Me + (MeLL)

1b) Me + (MeNL)

1c) Me + (MeLL) + (MeNL)

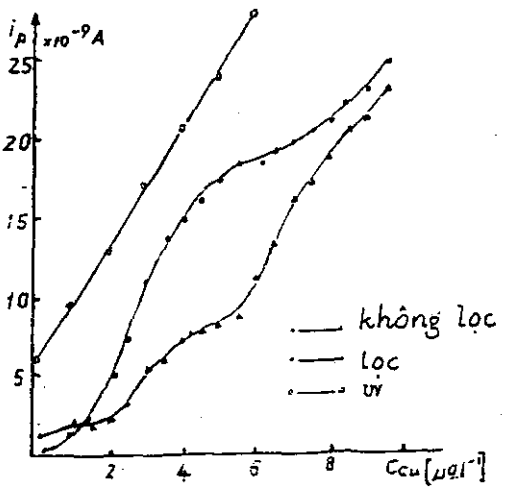
2. Khi cơ dư các chất tạo phức LL hoặc NL thì sẽ có các dạng cơ bản thứ 2:

2a) (LL) + (MeLL) + (MeNL)
2b) (LL) + (NL) + (MeNL) khi MeNL "mạnh hơn" MeLL
2c) (NL) + (MeLL) + (MeNL)
2d) (LL) + (NL) + (MeLL) khi MeNL "mạnh hơn" MeNL

Ngoài 2 dạng cơ bản trên trong mẫu nước, rất có thể còn các dạng phức hỗn hợp.

Việc nghiên cứu đặc trưng mẫu nước với các ion kim loại được thực hiện bằng cách thêm từng lượng nhỏ dung dịch chuẩn của kim loại đã biết trước nồng độ vào mẫu, sau một khoảng thời gian khi mà cân bằng giữa các hợp phần trong mẫu được thiết lập, ghi phổ von-ampe hoà tan. Để có được trạng thái cân bằng, nước sau khi lấy phải giữ ở trạng thái tự nhiên và đưa ngay đi phân tích.

Những kết quả của chuẩn độ mẫu nước biển bằng Cu^{2+} được biểu diễn lại trên hình 1.



Hình 1. Là đường cong chuẩn độ mẫu nước biển với ion Cu^{2+}

Khi chuẩn mẫu đã lọc, ta thấy Cu^{2+} trong nước biển ở dạng 2b. Theo đường chuẩn độ khoảng 0,5µgCu/l liên kết với ligand NL_1 và sau khi bão hoà thì phức MeLL được hình thành và chuyển sang dạng 2a. Từ nồng độ 4,5 µgCu/l Cu^{2+} tạo phức $MeNL_2$ yếu hơn $MeNL_1$, khi nồng độ Cu^{2+} thêm vào đạt 8 µg/l toàn bộ NL_2 đã đi vào liên kết phức. Ở những nồng độ Cu^{2+} lớn hơn trong mẫu nước chỉ còn dạng 2c.

Nếu so sánh đường chuẩn độ mẫu không và có xử lý với tia tử ngoại UV 6 giờ thì thấy sau khi nồng độ Cu^{2+} thêm vào từ 8 µg/l trở lên đường chuẩn độ mẫu tăng giống như khi chuẩn độ dung dịch muối kim loại tinh khiết.

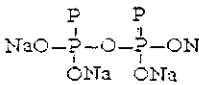
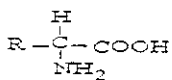
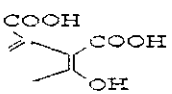
Những kết quả nghiên cứu mẫu không chiếu tia tử ngoại UV đã khẳng định sự có mặt của các ligand "tan" và "không tan" (bảng 2). Khả năng tạo phức của các ligand này với Cu^{2+} là khác nhau.

Những đoạn nằm ngang của đường cong chuẩn độ biểu hiện sự tồn tại các phức "không tan" và đoạn song song với đường chuẩn mẫu đã chiếu tia tử ngoại UV các phức"tan" của Cu^{2+} trong mẫu nước biển.

Ở mẫu đã vô cơ hoá bằng cách chiếu tia tử ngoại sự phụ thuộc của cường độ dòng pic I_p vào nồng độ kim loại là tuyến tính.

Những kết quả chuẩn độ mẫu nước được axit hoá đến pH 3 đã khẳng định chắc chắn khả năng tạo các hợp chất liên kết phối trí khá bền của vết Cu^{2+} với các chất hữu cơ, vì ở pH 3 các ligand vô cơ như OH^-, CO_3^{2-} không thể cạnh tranh được các ligand hữu cơ để tạo phức với vết Cu^{2+}.

Bảng 2. Những ligand nguồn gốc tự nhiên và công nghiệp có trong nước

Tên	Công thức	Nguồn gốc
Clorua	Cl^-	nước biển
Xyanua	CN^-	bụi
Amoniac	NH_3	nhiễm bẩn
Natri pyrophosphat		nước thải
Axit amino		sản phẩm sơ cấp
Axit fulvoric		các hợp chất humic

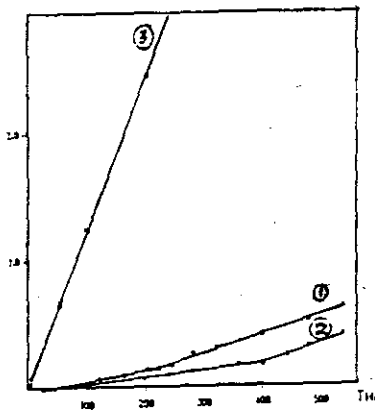
3.2. Nghiên cứu chuẩn độ mẫu nước bằng ion Hg^{2+}

Thuỷ ngân là một trong những chất nhiễm bẩn nguy hại nhất của môi trường. Đã có nhiều nghiên cứu về nguồn nhiễm bẩn, sự vận chuyển, liên kết, các phản ứng cũng như tác động độc hại của Hg.

Trong môi trường nước thuỷ ngân thường ở các dạng Hg^o, Hg^{2+}, $(C_6H_5Hg)^+$, $(CH_3Hg)^+$ và $(CH_3OCH_2CH_2Hg)^+$ [19].

Đặc trưng liên kết Hg của lớp nước bề mặt vùng cửa sông ven biển cũng đã được nghiên cứu bằng phương pháp von-ampe hoà tan anod xung vi phân. Việc chuẩn độ mẫu nước với ion Hg^{2+} cũng được thực hiện tương tự như khi chuẩn với ion Cu^{2+}.

Trong hình 2 là những đường cong sự phụ thuộc của thuỷ ngân liên kết [Hg] vào thuỷ ngân đưa chuẩn T_{Hg}. Cả 2 đường cong chuẩn độ đều có 3 đoạn thẳng với các độ nghiêng khác nhau. Đoạn đầu tiên của cả 2 đường là như nhau. Ở đoạn này 100% thuỷ ngân nằm trong dạng liên kết bền (T_{Hg} = [Hg]). Sau nồng độ giới hạn T_{Hg} tương ứng với nồng độ bão hoà của ligand L_1 tạo liên kết bền thì T_{Hg} > [Hg]. Trong khoảng này thuỷ ngân tạo phức kém bền với ligand L_2 có trong mẫu nước. Khi tăng T_{Hg} phần thuỷ ngân liên kết giảm. Tiếp tục tăng T_{Hg}, nồng độ [Hg] không đổi, nghĩa là không có thuỷ ngân liên kết thêm nữa.



Hình 2: Đường cong chuẩn độ mẫu nước biển với ion Hg^{2+}

3.3. Nghiên cứu sự phụ thuộc tín hiệu von-ampe vào thế điện phân

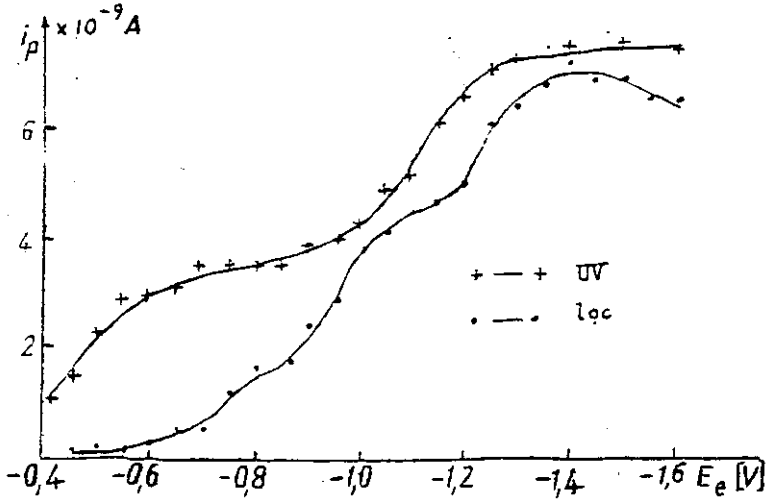
Để nghiên cứu các phức không bền MeL người ta đã dựa vào sự chuyển dịch thế bán sóng $E_{1/2}$ đã biết đến trong cực phổ, khi nồng độ ligand tăng lên. Từ sự phụ thuộc thế bán sóng $E_{1/2}$ vào nồng độ ligand C_L, ta có thể tính được hằng số bền và số ligand L của các phức với từng kim loại. Các loại ligand đặc trưng trong nước biển là Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^- và các chất hữu cơ.

Ở nồng độ vết và siêu vết việc ghi được các sóng cực phổ và tính thế bán sóng $E_{1/2}$ là khó khăn. Để có các sóng như vậy, người ta đã tìm cách ghi đường cong sự phụ thuộc chiều cao pic vào thế làm giàu catod khi thay đổi nồng độ ligand C_L trong một khoảng rộng.

Khi nghiên cứu sự phụ thuộc tín hiệu do vào thế điện phân ta thu được các sóng cực phổ pseudo. Từ sự khác nhau của thế bán sóng của phổ pseudo của dung dịch kim loại tinh khiết và mẫu ta có thể tính được độ bền phức các hợp chất cơ kim có trong nước biển [16].

ZIRINO và KOUNAVE S [17] cũng như BRONWN và KOWALSKI [18] đã đưa ra các phương trình cho sóng cực phổ pseudo ở điện cực giọt treo Hg cũng như điện cực màng thuỷ ngân trên nền than thuỷ tinh.

Trong nghiên cứu các mẫu nước vùng cửa sông ven biển chúng tôi đã thu được các pseudo polarogram của Cu có 3 sóng (hình 3).



Hình 3: Pseudo polarogram của Cu trong nước biển

Những kết quả nghiên cứu thu được, chứng tỏ bằng phương pháp von-ampe hoà tan, nếu điện phân ở -0.8V thì chỉ mới xác định được Cu ở dạng hoà tan trong nước biển.

Khi chiếu mẫu bằng tia tử ngoại UV, phần lớn các phức chất đã được vô cơ hoá, do đó mà các pseudo polarogram hình thành 2 sóng đơn giản.

Kết quả nghiên cứu thu được cũng chứng tỏ, chính các chất hữu cơ có trong nước biển là nguyên nhân của các hiệu ứng quan sát được. Những hiệu ứng tương tự cũng đã được BRUGMANN [19] phát hiện khi nghiên cứu nước biển Đại Tây Dương.

Kết quả thu được còn cho thấy vẫn còn một phần phức đồng bền không bị vô cơ hoá khi chiếu tia tử ngoại UV. Sóng thứ 2 thu được ở các mẫu đã chiếu UV khi điện phân làm giàu ở thế âm hơn rất có thể là sóng của các hợp chất gian kim loại Zn-Cu.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu môi trường, sinh-y học, việc định lượng chính xác tổng hàm lượng của vết các kim loại là chưa đủ, mà còn phải phân tích dạng liên kết của chúng.

Với độ nhạy, độ chính xác và tính chọn lọc cao và nhất là có thể phân tích được vết các kim loại trong situ, phương pháp cực phổ và von-ampe hiện đại là những phương pháp phân tích tốt nhất cho việc nghiên cứu dạng vết các kim loại trong các môi trường nước.

Đặc trưng liên kết cũng như dung lượng liên kết của Cu và Hg đã được nghiên cứu bằng phương pháp von-ampe hoà tan anod xung vi phân.

Những kết quả nghiên cứu khẳng định khả năng tạo phức của vết kim loại với các ligand hữu cơ có trong nước biển cũng như sự tồn tại của các hợp chất hữu cơ tạo phức trong nước vùng cửa sông ven biển.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. U. Forstner, G. Muller
   Schwermetalle in Flussen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung
   Springer Verlag; Berlin. Heidelberg. New York. 1974
2. T. X. Giản, L. L. Anh, B.Đ. Hưng
   Phương pháp von-ampe hiện đại định lượng vết các nguyên tố độc hại trong nước biển.
   Những thành tựu khoa học kỹ thuật đưa vào sản xuất.
   Viện Khoa học Việt Nam, số 1 - 1990
3. L. Brugmann
   Spurenmetalle in marinen Proben; Dissertation, Rostock, 1979
4. H. W. Numberg
   Electrochim. Acta 22 (1977), 935
5. T. M. Florence
   Anal. Chim. Acta 141 (1982), 73
6. T. M. Florence, G. E. Batley
   Talanta 24 (1977), 151
7. P. J. M. Buckley, C. M. G. Van Den Berg
   Mar. Chem. 19 (1986), 281
8. T. M. Florence, G. E. Batley
   Anal. Chem. 9 (1980), 219
9. A. Nelson, R. F. C. Mantoura
   J. Electroanal. Chem. 164 (1984), 237, 253, 265
10. L. Brugmann, Trinh Xuan Gian, H. Berge
    Acta hydrochim. hydrobiol. 16 (1988), 5457

11. T. D. Walte. F. M. M. Morel
Anal. Chem. 55 (1983), 1268

12. Trinh Xuan Gian
Research on Potentiometric Stripping Analysis for Determination of Trace Element in Flowing Through Cell. 93 Asianalysis II, E 23

13. T. M. Florence
Water Res, 11 (1977), 681

14. H. W. Nürnberg
Angew. Chem. 72 (1960), 433

15. G. C. Barger. A. W. Gardner
Fresenius Anal. Chem. 173 (1960), 79

16 J. P. RILEY, G. SKIRROW
Chemical Oceanograph Bd. 4, 2- Ausgabe
Academic Press. London 1975

17. A. Zirino. S. P. Kounaves
Anal. Chim. Acta 113 (1980), 79

18. S. D. Brown: B. R. Kowalski
Anal. Chem. 51 (1979), 2133

19. L. Brügmann. U. Hennings
Acta hydrochim hydrobiol. 10 (1982), 41

NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HOÀ TAN HẤP PHỤ TRONG ĐỊNH LƯỢNG VẾT PLATIN(IV).

Nguyen thi Hue, Nguyen Khac Lam, Trinh Xuan Gian
Department Analytical of Chemistry - NCNST.

The adsorptive stripping volammetric behaviours of the platinum complex forms with diffirent ligands were studied in the various mediums with the static hanging mercury electrode.

The Platinum(iv) complex with dimetylsunfoxide (DMSO) in the amonium buffer medium (pH=9.4) yielded the Pik of adsorptive stripping volammetric current under the suitable conditions at potential from -1.45v÷ -1.60v (Vs Ag/AgCl).Detection limit of 5.10-10M of Pt(iv) was obtained. Elements such as: Cd, Cu,Pb, Zn, Ni, Co,... Ag, Au, and even other elements of the same group as This method has been successfully applied to determine amounts of Platinumwell do not interfere with the determination in different kinds of ores.

Đặc tính von-ampe hoà tan hấp phụ của phức Platin với các phức chất khác nhau được nghiên cứu trongmôi trường kiềm khi sử dụng điện cực giọt thuỷ ngân tĩnh.

Phức của Pt(iv) với đimetylsunfoxit (DMSO) trong dung dịch amoniac (pH=9.4) cho Pik von-ampe hoà tan hấp phụ ở khoảng thế từ -1.45v ÷ -1.60V (Ag/AgCl) với giới hạn xác định là 5.10^{-10}M. Các nguyên tố như : Cd. Cu ,PB ,Zn , Ni , Co, ... Ag, Au không gây ảnh hưởng, đặc biệt các nguyên tố khác cùng nhóm cũng không gây ảnh hưởng.

Phương pháp đã thành công trong việc định lượng vết Platin trong mẫu địa chất và mẫu tự nhiên.

Để định lượng vết Platin bằng phương pháp von-ampe hoà tan, người ta thường ứng dụng hiệu ứng xúc tác hydro trên điện cực giọt thuỷ ngân [1] hoặc dùng phương pháp von-ampe hoà tan anot trên điện cực than thuỷ tinh[2].Các phương pháp này cho độ nhạy cao song thường kém về độ lặp lại.

Lần đầu tiên chúng tôi đã tìm ra hiệu ứng hấp phụ điện hoá của phức Platin (iv) với dimetylsunfoxit(DMSO) trong nền đệm amoni trên bề mặt điện cực giọt thuỷ ngân treo và ứng dụng hiệu ứng này để làm giàu ion Platin(IV) trong phép định lượng vết của nó bằng phương pháp von-ampe. Giới hạn phát hiện của phương pháp đạt được là 5.10-10M[3].Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu ứng dụng hiệu ứng trên để định lượng Platin trong một số mẫu quặng Việt nam .

2.2- Kết quả và biện luận:

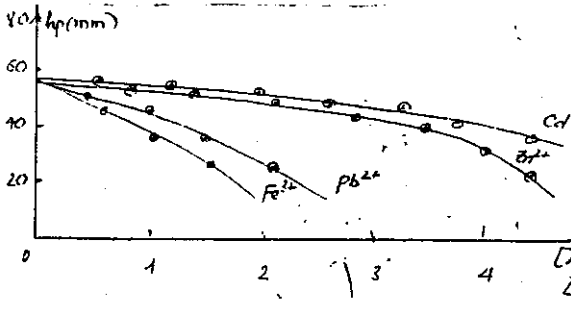
Trong môi trường đệm amoni, ion Pt(IV) tạo phức với DMSO dưới dạng$[Pt(NH_3)(DMSO)_2Cl2]^{2+}$, phức này hấp phụ mạnh trên điện cực giọt thuỷ ngân ở thế -0.70V(Ag/AgCl). Khi khử catot , phản ứng trên cho một Pik có thế đỉnh Ep trong khoảng -1.45V÷ -1.60V, chiều cao Ip tỷ lệ với
nồng độ ion Pt(IV) và thời gian hấp phụ (thời gian làm giàu) tacc.[3]
Để ứng dụng dòng Pik hoà tan hấp phụ này vào phép định lượng Platin trong các loại quặng, chúng tôi thấy cần phải khảo sát các nguyên tố có thể gây ảnh hưởng đến quá trình đo dòng Pik trong dung dịch mẫu.

2.2-1. Khảo sát ảnh hưởng của một số nguyên tố đi kèm đến dòng AdSV của phức Pt(IV)-DMSO.

2.2-1.1. Kết quả khảo sát cho thấy : một số ion có thế khử dương hơn thế hấp phụ của phức Pt(IV)-DMSO(-0.70V) như:Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}... gây ảnh hưởng đến chiều cao Pik.

Sự có mặt của các ion này trong dung dịch đo đến một tỷ lệ nào đó so với nồng độ Platin sẽ làm cho chiều cao Pik hoà tan hấp phụ của phức Pt(IV)-DMSO giảm dần cho tới bằng 0. Mức độ gây ảnh hưởng như trên của các ion khác nhau là khác nhau theo thứ tự $Fe^{3+}>Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>$...(hình1).
Điều kiện :

Nền NH_4OH+NH_4Cl 4.10^{-2} M
DMSO 2.10^{-2} M.
DPP, sens:11, Filter :1s
Scan rate :20mv/s, pH=9.4
$[Pt(IV)]=4.10^{-7}$ M/l



Hình 1: ảnh hưởng của các nguyên tố đến chiều cao Pik hấp phụplatin(IV)

Sở dĩ có sự ảnh hưởng trên là do khi đặt thế hấp phụ ở -0.70v, các ion kể
trên bị khử thành kim loại và tạo hỗn hống trên bề mặt điện cực giọt thuỷ ngân, do đó làm giảm khả năng hấp phụ của phức Pt(IV)- DMSO dẫn tới làm giảm chiều cao của Pik hoà tan hấp phụ.

Ảnh hưởng trên có thể loại trừ hoàn toàn hoặc giảm bớt khi có mặt của EDTA trong dung dịch.

Một số chất có khả năng hấp phụ cũng ảnh hưởng lớn tới phép xác định như: As, Te... những chất này cùng hấp phụ lên bề mặt điện cực trong quá trình khử chúng không xuất hiện Pik song làm giảm hoặc tăng chiều cao của Pik Platin [2]. Khắc phục bằng dịch chuyển thế tích luỹ.

Ngoài ra còn một số chất hoạt động bề mặt : gielatin, PVA, metylen xanh... cũng gây ảnh hưởng. Khi vô cơ hoá mẫu bằng hỗn hợp $HCl+HNO_3$ rồi trung hoà bằng dung dịch NH_4OH cho đến khi chất chỉ thị chuyển từ đỏ sang vàng. Việc xác định Platin không bị ảnh hưởng mặc dù nồng độ các chất này lớn gấp 2-4 lần.

2.2.4.2 Từ các điều kiện tối ưu, chúng tôi đã đề ra quy trình phân tích như sau:

Cân 5-10 gam mẫu cho vào cốc chịu nhiệt, đong 10ml HNO_3 1:1 ngâm mẫu trong 4-7 giờ , đun mẫu trên bếp cách cát đến khi mẫu gần khô, thêm 10 ml hỗn hợp $HCl+HNO_3$ (1:3) , thêm dần dung dịch này đến khi mẫu có bã trắng , đuổi hết HNO_3 rồi trung hoà mẫu bằng NH_4OH cho đến khi chất chỉ thị chuyển từ màu đỏ sang vàng. Thêm 5ml dung dịch $NaNO_2$ (5%) để kết tủa vàng và tạo phức với các kim loại họ Platin. Tiếp tục cho thêmNH_4OH cho đến khi chỉ thị chuyển từ vàng sang xanh. Lọc kết tủa và dung dịch thu được đem định mức để đo.

Từ các điều kiện nhận được chúng tôi tiến hành làm thí nghiệm trên hàng loạt mẫu giả và trên mẫu thật. Cụ thể chúng tôi đã tiến hành xác định Platin trên 4 mẫu quặng sunfua và quặng đa kim (mẫu của viện vật lý).

Số thứ tự	Tên mẫu	Hàmlượng(%)	
		Trên máy PA4	Trên máy AAS
1	308/84	$1.76.10^{-2}$	$1.700.10^{-2}$
2	567/84	$2.109.10^{-2}$	$2.221.10^{-2}$
3	567c/84	$3.046.10^{-2}$	$3.054.10^{-2}$
4	536/84	$2.890.10^{-2}$	$2.811.10^{-2}$

Kết quả trên khẳng định phương pháp mà chúng tôi đang sử dụng cho kết quả tương đối khả quan.

Kết luận: Von-ampe hoà tan hấp phụ là một trong những phương pháp phân tích điện hoá hiện đại có độ nhạy và độ chính xác cao. Trong phương pháp này qúa trình làm giàu bằng hấp phụ là vấn đề mới đang được nghiên cứu. Hy vọng rằng, các kết quả trên góp phần vào hoàn thiện quy trình phân tích lượng vết Platin trong các mẫu quặng và các loại mẫu quặng thiên nhiên khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Liu. xungian; Lu. wenjuan; Zheng. Ping
Fenxi Huaxue 1993. 21(4). 488 (China)

[2] Fresenius Z. A
Anal. Chem. Jan 1985. 320 (2). 156-158 (Ger).

[3] Nguyễn Thị Huệ, Nguyễn Khắc Lam, Trịnh Xuân Giản
Tạp chí Hoá học, tr. 60, T4, 1994

XÁC ĐỊNH NHANH CÁC NGUYÊN TỐ HÀM LƯỢNG LỚN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Phạm Văn Tình

Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

ABSTRACT

RAPID DETERMINATION OF MAJOR ELEMENTS IN THE SAMPLES BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

This paper deals with a potential application of Atomic Absorption Spectrometry (AAS) for determination of major elements in analytical samples.

Basing on the advantages of AAS method: high selectivity, precision, accuracy and a short time of measurement; using the suitable decomposition of the analytical and standard samples, we can quickly determine, at a selected spectral line, the elements which are major constituents in the solution without any chemical separations, as silicon in silicates, or silver, zinc, lead, calcium etc. in the metal samples or their ore and minerals.

I. MỞ ĐẦU

Như đã được trình bày ở bài trước [1], đo phổ hấp thụ nguyên tử (HTNT) là một phương pháp phân tích có đầy đủ nhiều ưu điểm của những phương pháp khác gộp lại là nhạy, chính xác, ổn định (lặp lại), đặc trưng cao và có khả năng đo nhanh... Việc ứng dụng ưu thế nhạy đã được nhiều công trình nói tới, ở đây chúng tôi khai thác những ưu điểm khác của phương pháp này để giải quyết những vấn đề thực tế phân tích đặt ra mà các phương pháp khác khó giải quyết được: Đó là vấn đề xác định nhanh, chính xác những thành phần có hàm lượng/nồng độ lớn hoặc cấu tử chính trong mẫu phân tích.

Các dữ kiện số liệu thu được trong bài này là từ máy đo Philips-PYE UNICAM SP9/800.

II. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

1. Xác định nhanh thành phần canxi trong đá vôi và các khoáng khác của canxi

Để đo xác định canxi bằng NTNT, nhạy và chọn lọc nhất là dùng ngọn lửa C_2H_2-N_2O. Tuy nhiên với các đối tượng vừa nêu trên có thể dùng ngọn lửa thường C_2H_2-không khí.

Trong bài [1] đã giới thiệu kết quả xác định tốt canxi trong các mẫu fluorit CaF_2. Tương tự có thể dùng ngọn lửa C_2H_2-không khí để xác định nhanh canxi trong các mẫu đá vôi và dolomit, dương nhiên là qui trình phân tích sẽ đơn giản và nhanh hơn vì quá trình phân huỷ các loại mẫu này dễ dàng và thuận lợi hơn nhiều: chỉ cần sử lý với một axit - sau đó là đưa $LaCl_3$ vào dung dịch chuẩn và dung dịch phân tích. Có điều đáng lưu ý là: có lẽ do các hoá phẩm $LaCl_3$ thường lẫn canxi nên

nó dễ làm sai kết quả phân tích khi mẫu chứa canxi nồng độ nhỏ; hoặc cho kết quả có vẻ phi lý với mẫu hàm lượng cao nếu không chú ý kỹ trong khi pha chế - đo các dung dịch, chẳng hạn có trường hợp phân tích mẫu đá vôi cho kết quả tính ra hàm lượng $CaCO_3$ 103-105%.

Những kết quả phân tích của chúng tôi và cộng sự cho thấy có sự phù hợp tốt giữa phương pháp HTNT và chuẩn độ tạo phức, nhưng phép đo HTNT cho kết quả nhanh và tin cậy hơn: Thường sai khác giữa 2 phương pháp nhỏ hơn 1% tuyệt đối với hàm lượng $CaCO_3$ 80-90%.

2. Xác định silíc trong đất đá chứa silicát, thạch anh ...

Việc xác định silic hàm lượng lớn thường là một vấn đề đáng ngại đối với người phân tích vì phải dùng phương pháp khối lượng kinh điển, thường mất 2-3 ngày, mà các phương pháp khác khó thay thế được. Khó khăn đó có thể khắc phục được với phương pháp HTNT: tuy độ nhạy không cao nhưng với ngọn lửa C_2H_2-N_2O, với loại mẫu trên có thể phân tích tốt bằng HTNT, chỉ có vấn đề là phân huỷ mẫu nhanh và giữ dung dịch mẫu để đo tốt. Bằng qui trình phân tích qua giai đoạn nung chảy, hoà tan và thêm $LaCl_3$ vào dung dịch đo... có thể thu được kết quả xác định SiO_2 sau một vài giờ. Một số kết quả phân tích có so sánh giữa phương pháp HTNT và khối lượng được nêu ở bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích xác định SiO_2 bằng HTNT và phương pháp khối lượng

Mẫu số	Hàm lượng SiO_2 (%)	
	HTNT	Khối lượng
1	28,5	27,9
2	62,6	63,1
3	63,3	63,5

Đểm đáng lưu ý khi xác định silíc bằng HTNT là thường phải dùng ngọn lửa giàu C_2H_2 (cùng với N_2O) nên cần đo khẩn trương để tránh tàn nhiên liệu bị cháy kết dính ở khe đốt làm giảm lưu lượng phun mẫu gây sai số lớn.

3. Xác định các nguyên tố kẽm, chì, bạc, niken... hàm lượng lớn

Ở [1] cũng đã trình bày kết quả xác định chì trong quặng của nó bằng HTNT, khi so sánh với kết quả xác định bằng phương pháp hoá học - chuẩn độ complexon, ta thấy có sự phù hợp tốt; nhưng đương nhiên phương pháp hoá học chuẩn độ lâu dài và vất vả hơn nhiều.

Việc xác định kẽm hàm lượng lớn bằng HTNT càng trội hơn về ưu thế nhanh và cả độ chính xác lẫn độ tin cậy. Nếu chỉ nói về độ nhạy (khi xác định nồng độ kẽm thấp) thì có thể lấy phương pháp cực phổ khá tốt, để so sánh với HTNT, nhưng đối với lượng kẽm lớn cần xác định nhanh với độ xác thực cao thì khó có phương pháp nào so sánh được với HTNT. Chúng tôi đã dùng phương pháp này đo kẽm ở vạch kẽm nhạy 307,6 nm khi phân tích các mẫu hoá phẩm ZnO và kẽm kim loại sau khi hoà tan chúng trong một thể tích axit xác định rồi đo ngay, không pha loãng. Các số đo độ hấp thụ tại vạch 307,6nm ổn định và tương ứng tỉ lệ với nồng

độ kẽm. Một số kết quả đo được dẫn ra ở bảng 2, trong đó các dung dịch mẫu được pha với tính toán dự đoán 1,00 mgZnO/ml.

Bảng 2: Số đo độ hấp thụ $A_{307.6}$ của các dung dịch mẫu kẽm pha theo dự tính C≈1,00mg ZnO/ml.

Mẫu	Zn hạt extra pure Nhật	ZnO PA Liên Xô	ZnO dược dụng Trung Quốc	Bột ZnO thử 1	Bột ZnO thử 2	Bột ZnO thử 3	Bột ZnO thử 4
Số đo	0,100	0,100	0,099	0,090	0,086	0,093	0,075
$A_{307.6}$	0,100	0,099	0,100	0,091	0,087	0,092	0,075
	0,101	0,100	0,100	0,090	0,086	0,092	0,075

Trong đó nhiều kết quả được kiểm tra so sánh với kết quả của phương pháp chuẩn độ complexon, xác định tạp chất và thành phần phụ bằng quang phổ phát xạ, khối lượng... Các kết quả nói chung rất thoả đáng.

Ngoài ra chúng tôi cũng đã dùng phương pháp HTNT xác định nhanh hàm lượng lớn Ag, Ni, Mn... trong các loại mẫu kim loại, hợp kim ferro, oxit... của chúng ngay sau khi hoà tan một lượng cân nhất định trong điều kiện thích ứng ấn định rồi đo ở bước sóng và góc quay mở đốt thích hợp để có số đo đủ lớn và ổn định. Các kết quả thu được rất nhanh và thường đảm bảo độ xác thực vì ưu thế đặc trưng cao của phép đo HTNT.

Tuy nhiên điều đáng nói với phép phân tích HTNT kiểu trên là phải có kỹ năng tốt về pha chế các dung dịch, đặc biệt phải có mẫu chuẩn xác đáng và phương pháp chuẩn bị mẫu thận trọng bảo đảm tính khoa học phân tích (tách loại hơi ẩm, tạp bẩn bám dính...) và phải giữ các điều kiện nồng độ thành phần phụ lạ tương đồng giữa mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

III. KẾT LUẬN

Trên cơ sở kết hợp độ ổn định tốt, tính đặc trưng (chọn lọc) cao, khả năng đo nhanh trong những điều kiện có thể thay đổi rộng rãi với phương pháp phân huỷ mẫu thích hợp, có thể dùng phương pháp HTNT xác định nhanh và tin cậy nhiều cấu tử thành phần chính như Ca, Si, Pb, Zn, Ag, Mn... trong các mẫu của chúng mà các phương pháp khác khó làm được vì phải qua pha loãng, tách loại lâu, dễ bị sai số dụng cụ và các sai số khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Văn Tình "Phương pháp đo phổ HTNT..."
Các bài giảng và báo cáo chuyên đề - Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia: N°1 1994

Chế tạo các thiết bị đo có ghép nối máy tính phục vụ cho nghiên cứu điện hoá và phân tích điện hoá

Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình, Vũ Thị Thu Hà,
Phạm Hồng Phong, Đỗ Quang Minh
Viện Hoá học - Trung tâm KHTN & CNQG

Summary
The report presents the recent results obtained at the Laboratory in the field of research, design and manufacture of the computerized measuring instrumentation used for electrochemical research and electroanalytical chemistry.
This manufactured system consists of :
- Electrochemical instruments : potentiostat PU-HH1, potentio-galvanostat PGS-HH1.
- Multi-function instruments used for electrochemical research and polarographic analysis : PGS-HH2÷PGS-HH6 including measuring programs potentiodynamic, potentiostatic, galvanodynamic and galvanostatic.
These instruments have been successfully applied to different fields of electrochemistry, such as corrosion, electroplatting, electrochemical sources, electrochemical synthesis of organic and inorganic substances, polarographic analysis.
- Conductivity sensors and meters and program CHROMA used for HPLC
- Simple and portable instruments : pH meter, DO meter and salt meter.
The report also introduces some practical results obtained in different laboratories, where our instruments were installed.

I. Đặt vấn đề :

Nghiên cứu điện hoá và phân tích điện hoá là một lĩnh vực nghiên cứu rất quan trọng kể cả trong việc nghiên cứu khoa học cơ bản, ứng dụng trong sản xuất và bảo vệ tài nguyên thiên nhiên và môi trường, đó là :

- Nghiên cứu ăn mòn và bảo vệ kim loại.
- Nghiên cứu chuyển hoá năng lượng (nguồn điện hoá học : ắc quy pin thường, pin nhiên liệu, pin mặt trời ...)
- Nghiên cứu gia công kim loại : mạ bảo vệ, mạ trang trí, tạo hình điện hoá, xử lý bề mặt ...
- Tổng hợp điện hoá các hợp chất vô cơ và hữu cơ.
- Xử lý nước thải
- Phân tích điện hoá :
  + Cực phổ : Cực phổ thường, cực phổ xung, cực phổ xung vi phân, cực phổ.voltampe hoà tan.
  + Phân tích điện hoá : - Chuẩn độ điện thế
    - Điện cực chọn lọc ion
  + Phân tích điện lượng.

phục vụ cho phân tích vi lượng, phân tích vết và phân tích siêu vết.

Các thiết bị đo điện hoá và phân tích điện hoá phát triển rất phong phú : từ máy đo pH, máy chuẩn độ điện thế, máy đo nồng độ ion Cl^-, F^-, Na^+, K^+, đo độ dẫn, đo nồng độ oxy hoà tan đến các máy đo cực phổ hiện đại AC, DC, cực phổ cổ điển, cực phổ xung và xung vi phân, các máy đo potentiostat, galvanostat, máy đo tổng trở (Impedance)... phục vụ cho rất nhiều lĩnh vực khác nhau.

Các thiết bị đo hiện đại hầu hết đã được máy tính hoá. Tuy nhiên, các thiết bị hiện đại nhập ngoại thường rất đắt tiền, vượt quá kinh phí nghiên cứu của các trường và viện (trừ khi có tài trợ quốc tế) nên hầu hết các phòng thí nghiệm đều không có đủ các trang thiết bị nghiên cứu điện hóa cần thiết.

Trong những năm gần đây Viện hoá học - Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia đã đầu tư nghiên cứu chế tạo các thiết bị đo điện hoá và phân tích điện hoá hiện đại có ghép nối với máy tính phục vụ cho các nhu cầu nghiên cứu giảng dạy và ứng dụng thực tế ở trong nước. Các thiết bị này đã bước đầu phát huy được tác dụng và ngày càng được tín nhiệm của các cơ sở nghiên cứu và giảng dạy.

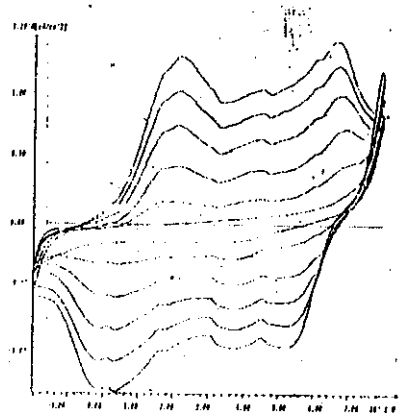
II) Sự phát triển của các thiết bị do Viện Hoá học chế tạo.

Từ đầu năm 1989 chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu thử nghiệm việc lắp nối máy tính với hệ đo điện hoá. Dưới đây là những thông số cơ bản của hệ :

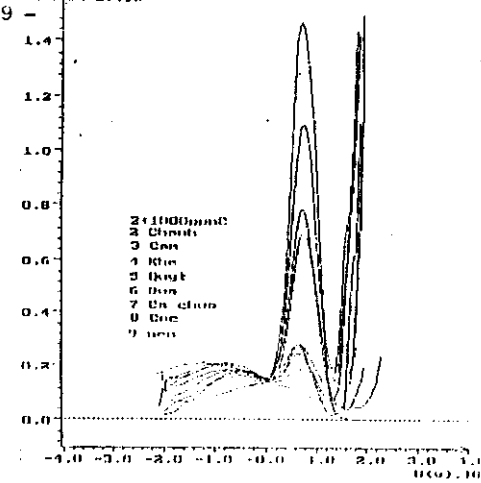
- Máy đo potentio stat PU1 (CHDC Đức cũ)
- Máy tính Acorn Electron (Anh)
- DAC 8 bit tốc độ 3 µs
- ADC 10 bit tốc độ 10 µs
- Màn hình TV Neptun
- Máy in : không có, phải sử dụng X-Y Recorder để vẽ đồ thị
- Ngôn ngữ lập trình : Basic
- Chương trình đo : + Cyclic Voltametry
  + Đo đường cong phân cực, vẽ đường Ta fel, tính dòng ăn mòn, thế ăn mòn.
  + Đo cực phổ : Cực phổ thường (NP), cực phổ xung (NPP), Cực phổ xung vi phân (DPP), Stripping.

Bắt đầu từ năm 1990 được trang bị thêm máy tính XT và một máy in FX 1050 chúng tôi đã tự chế tạo máy PU-H1, và chuyển chương trình đo từ Basic sang Pascal và chuyển kết quả đo từ X-Y recorder sang máy in.

Đầu năm 1991 hệ máy potentiostat đầu tiên PU-H1 đã được chế tạo, sau đó là hệ máy đo đa chức năng có thể thực hiện chế độ đo potentiostat và galvanostat PGS-HH1 (ứng dụng chủ yếu cho nghiên cứu điện hoá - Hình 1)



Hình 1 : Phổ Volt-ampe tuần hoàn của anilin trong dung dịch H2SO4 trên điện cực Pt ghi trên máy PU-HH11
Tốc độ quét 10mV/s
Sau 5 chu ghi một lần ghi



Hình 2 : Phổ DPP của nước quả vắt từ các loại quả khác nhau đo trên máy PGS-HH5 trên điện cực giọt thuỷ ngân (Khoa Hoá-Đại học Sư phạm Huế thực hiện)

Các hệ máy đo PGS-HH2, PGS-HH3, PGS-HH4có khả năng thực hiện rất tốt các phép phân tích cực phổ NP, NPP, DPP bên cạnh các phép đo nghiên cứu điện hoá truyền thống khác.

Hệ máy gần đây nhất PGS-HH5, PGS-HH6 với tính năng hoàn chỉnh hơn (độ nhạy, tính ổn định, khoảng đo, chống nhiễu tốt) và toàn bộ các chức năng đo : galvanostat ↔ potentiostat, khuấy, gõ búa, thời gian stripping, độ nhạy, đóng ngắt điện cực làm việc, lọc nhiễu đều đã được tự động hoá làm cho việc sử dụng thuận tiện, chính xác hơn rất nhiều so với hệ cũ.

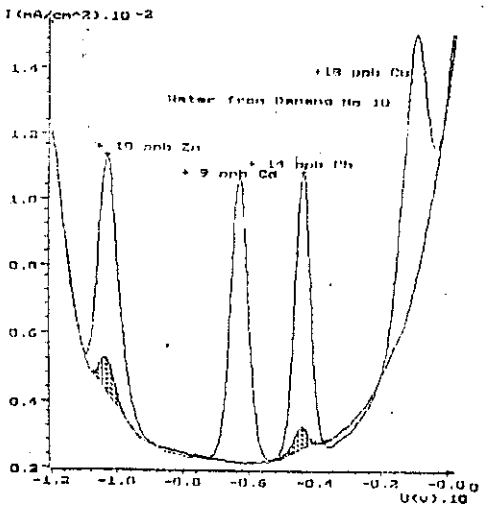
Gần đây nhất sensor và máy đo độ dẫn đều có ghép nối máy tính kèm theo chương trình đo CHROMA phục vụ cho phân tích sắc ký lỏng cao áp đã được chế tạo và thử nghiệm tại trung tâm phân tích sắc ký của Viện Hoá học. Các sensor đo oxy hoà tan, độ muối và các máy đo kèm theo cũng đã được nghiên cứu, hoàn chỉnh và đưa vào sản xuất theo đơn đặt hàng của một số cơ sở. Những kết quả thực tế cho thấy chúng ta hoàn toàn có thể tự chế tạo các máy đo theo hướng này.

Song song với những phát triển về phần cứng của hệ đo các chương trình đo cũng ngày càng được cải tiến và hoàn chỉnh.

- Phương pháp potentiodynamic (đo I-E với E thay đổi tuyến tính với thời gian) bao gồm cyclic voltametry, đo đường cong phân cực, xây dựng giản đồ và đường Tafel, phục vụ cho nghiên cứu ăn mòn, mạ, nguồn điện hoá học và tổng hợp điện hoá các hợp chất hữu cơ. Ngoài ra là các phương pháp đo trong phân tích cực phổ : cực phổ thường (NP), cực phổ xung (NPP), cực phổ xung vi phân (DPP) có sử dụng kỹ thuật Stripping.
- Phương pháp đo potentiostatic (đo I - t tại E = const)

- Phương pháp Galvanodynamic (đo E-t với I thay đổi tuyến tính theo thời gian)
- Phương pháp Galvanostatic (đo E - t tại I = const)

Các chương trình đo trên đã được sử dụng để phân tích chất vô cơ (đặc biệt là các ion kim loại nặng, giới hạn phát hiện có thể đạt cỡ ppb (10^{-9}g) (hình 2) hoặc các chất hữu cơ, ví dụ vitamin C (xem hình 3) trong thuốc và trong các loại quả ở Việt nam giới hạn phát hiện có thể đạt tới ppm (hình 3).



Hình 3 : Phổ DPP của nước ngầm đo trực tiếp trên máy PGS-HH5 trên điện cực Carbon thuỷ tinh quay
Dung dịch nền KCl 0.1N, HgCl2 10-4M. Thời gian Stripping 5 phút
(Trung tâm Phân tích TP Hồ Chí Minh thực hiện)

III) Yêu cầu thực tế và khả năng đáp ứng :

Có thể nói rằng yêu cầu về các thiết bị đo điện hoá và phân tích điện hoá ở Việt nam rất lớn vì nó được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như kể trên, hầu như tất cả các khoa Hoá của các trường đại học và cao đẳng, các Viện nghiên cứu, các trung tâm phân tích đều cần thiết bị này. Những thiết bị do Viện Hoá học chế tạo rẻ hơn rất nhiều so với thiết bị nhập ngoại, tương đối bền và dễ bảo hành bảo dưỡng, tiết kiệm kinh phí và ngoại tệ. Ví dụ nếu khai thác hết công suất có khả năng hoàn trả lại kinh phí cho hệ PGS - HH5 trong khoảng thời gian 2 tháng (theo thông báo của Trung tâm Phân tích TP Hồ Chí Minh) Đến nay tất cả các thiết bị do Viện Hoá học chế tạo cho các nơi làm việc bình thường đã đáp ứng được yêu cầu của các cơ sở nghiên cứu và giảng dạy trong nước. . Tính đến nay đã có 4 sinh viên tốt nghiệp, 7 cao học, và 6 Nghiên cứu sinh đã sử dụng hệ máy này trong nghiên cứu của mình. Chính vì vậy số cơ sở đặt mua hệ máy này ngày càng phát triển. Dưới đây là danh sách các đơn vị đã mua :

Phương pháp: Quá trình thụ động và pitting của thép không gỉ được nghiên cứu bằng phương pháp phân cực Cyclic,với tốc độ quét thuận là 0,1 mV/gy, quét ngược là 0,05 mV/gy và Potentiodynamic, với tốc độ 0,1 mV/gy. Khoảng quét thế là từ -600 đến 1000mV theo chương trình vi tính Gamry CMS 100 (Corrosion Measurement System 100 - Mỹ)

Bề mặt sau khi đo được nghiên cứu bằng Kính hiển vi điện tử quét SEM Phillips có nối với bộ vi phân tích EDX.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nitrit Natri: Thép 304L thụ động ngay khi nồng độ Nitrit thấp, 0,005g/L. Mật độ dòng thụ động là $10^{-6,5}$ A/cm^2 , khoảng thế thụ động là 150 mV. Tuy nhiên thép bị pitting mạnh thậm chí khi nồng độ nitrit là 25 g/l. Quan hệ giữa nồng độ Nitrit và thế pitting là:

$$E_{pit}\,(V) = 0,08 + 0,24 \log /C/$$

Chỉ có thể ngăn pitting thép không gỉ trong môi trường nghiên cứu khi nồng độ Nitrit bằng hoặc cao hơn 30 g/l .

2. Molybdat Natri:
Đã ghi nhận được sự thụ động thép không gỉ trong môi trương clorua khi nồng độ Molybdat 0,1g/l trong khoảng thế từ -200 đến 50 mV, với mật độ dòng thụ động là $10^{-6,5}$ A/cm^2 . Tuy nhiên, thép 304 L luôn luôn bị pitting ngay khi nồng độ Molybdat đến 80 g/l . Thế pitting và nồng độ Molybdat tuân theo phương trình:

$$E_{pit}\,(V) = -0,12 + 0,36 \log /C/.$$

3. Hỗn hợp Molybdat và Nitrit Natri:

Hình 1 là một ví dụ về đường cong phân cực Cyclic khi nồng độ Molybdat là 3, Nitrit là 10 g/l. Rõ ràng ở tỷ lệ nồng độ này thép hoàn toàn không pitting.
Kết quả đo lường cho thấy khi nồng độ Nitrit dưới 10 g/l, thép không gỉ vẫn bị pitting thậm chí khi nồng độ Molybdat đạt tới 40 g/l. Khảo sát trong khoảng rộng nồng độ hai chất ức chế, chúng tôi đã thu được kết quả tổng hợp nêu trên hình 2. Thép không gỉ không bị pitting trong môi trường clorua khi nồng độ hai chất trong hỗn hợp là: Molybdat ≥ 3; Nitrit ≥ 10. Để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật trong môi trường clorua (ví dụ, nước biển), nên chọn nồng độ Nitrit ở mức thấp nhất cho phép là 10 g/l. Đó là hai *giá trị nồng độ ngưỡng* cho hỗn hợp chất ức chế. Nghiên cứu điện hoá đã cho những kết quả lý thú lân cận nồng độ ngưỡng này, chẳng hạn những kết quả trên hình 3. Đường 1 là đường có nồng độ Molybdat dưới ngưỡng, mặc dù nồng độ nitrit khá cao (

NGHIÊN CỨU CHẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN PITTING THÉP KHÔNG GỈ TRONG MÔI TRƯỜNG CLORUA

PGS.PTS. NGUYỄN VIẾT HUỆ, *Trung tâm khoa học tự nhiên và công nghệ quốc gia*
GS. TS. W. BOGAERTS, *Trường Đại học Tổng hợp thiên chúa giáo, Leuven, Bỉ*

GIỚI THIỆU

Để ngăn ngừa ăn mòn pitting thép không gỉ trong môi trường clorua, hướng của các nhà luyện kim là sử dụng Mo như một nguyên tố luyện /1/. Tuy nhiên một khả năng hiệu quả và kinh tế là sử dụng các chất ức chế ăn mòn, trong đó nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy molybdat là một chất như vậy. Những tài liệu công bố /2/ đã chỉ ra rằng để ức chế pitting thép không gỉ không có molybden, trong môi trường clorua phải cần một lượng lớn molybdat. Khả năng ức chế đó phụ thuộc và sự có mặt của oxy. A.Al. Borno và cộng tác viên /4/ đã tìm thấy hỗn hợp Nitrit, Molybdat, Polyphotphat và Octophotphat theo tỷ lệ 3,2,1,1 ức chế tốt pitting thép không gỉ trong hệ thống nước làm lạnh .

Molybdat ngày nay được sử dụng rộng rãi bởi vì nó không độc, có khả năng ức chế cao và có thể kìm hãn tác dụng gây pitting của ion clorua so với chất ức chế thông dụng là Cromat và các chất khác.

Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu khả năng ức chế của Molybdat và Nitrit đối với ăn mòn pitting thép không gỉ không chứa Molybden ký hiệu 304L, trong môi trường clorua NaCl, cũng như tổ hợp của chúng nhằm tìm khả năng bảo vệ hiệu quả thép kkhông gỉ này trong môi trường gây pitting mạnh.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Vật liệu: Thép 304 L có thành phần (%): C:0,03; Mn:2; S:0,03; P:0,045;Cr 18-20; Ni:8-12; sắt: còn lại. Đây là loại thép không chứa Mo, nên thuận lợi cho việc giải thích kết quả và là một minh chứng về hiệu quả sử dụng chất ức chế ăn mòn. Điện cực nghiên cứu được chuẩn bị theo những tiêu chuẩn đo lường điện hoá thông thường.

Chất ức chế: Molybdat va Nitrit là những hoá chất tinh khiết PA của hãng Janssen, Bỉ. Nồng độ cao nhất được chuẩn bị bằng phương pháp trọng lượng, sau đó pha loãng dần theo yêu cầu.

20 g/l), thép bị pitting rõ ràng. Đường 2 là trường hợp nồng độ Nitrit đạt ngưỡng nhưng Molybdat còn xa ngưỡng, thép vẫn còn bị pitting (tuy ít), mật độ dòng thụ động còn cao. Đường 3. nitrit đạt ngưỡng, Molybdat gần sát ngưỡng (2,5 so với 3,0 g/l), thép vẫn hơi bị pitting, nhưng mật độ dòng thụ động hàng trăm lần nhỏ hơn. Như vậy để chống pitting, chất ức chế phải có khả năng giữ thép ở mật độ dòng thụ động rất bé.

Nitrit là chất ức chế anot, nó tạo điều kiện tạo màng oxit cromic bảo vệ trên bề mặt thép không gỉ, chuyển thế kim loại về phía dương. Khi nồng độ Nitrit bé tốc độ phản ứng catot không đủ cung cấp các cation để tạo lớp oxit che kín toàn bộ bề mặt, kim loại nằm trong trạng thái " thụ động - hoạt động". Nơi bề mặt bị hở, mật độ dòng tăng, gây pitting. Nồng độ Nitrit đủ cao, toàn bộ bề mặt được phủ bởi lớp oxit dày đặc, ngăn cản hiện tượng pitting.

Chức năng của Molybdat là tạo ra một lớp bề mặt, có thể đó là màng hấp phụ trên lớp oxit, làm giảm độ thấm chất xâm thực (ví dụ ion Cl^-) đến bề mặt kim loại, cũng có thể đó là một loại sản phẩm rắn không tan có tên là " molybdat-kim loại" tạo ra do phản ứng giữa molybdat và cation kim loại, màng đó ngăn quá trình pitting. Qua phổ EDX, chúng tôi đã tìm thấy sự có mặt của molybden kim loại trên bề mặt sau khi phân cực. Chính molybden ức chế sự phát triển của các lỗ. Tuy nhiên trong môi trường chúng tôi nghiên cứu, khi hàm lượng ion Cl^- lớn, màng đó không đảm bảo đặc xít và do vậy một mình molybdat không thể hiện tính ức chế pitting.

Khi kết hợp hai chất ức chế, tác dụng của chúng bổ sung cho nhau, tức là tạo ra hiệu ứng cộng hợp tác dụng. Nhờ khả năng oxi hoá, nitrit giải phóng ra các ion kim loại và khi đó các ion đó phản ứng với molybdat tạo ra các sản phẩm không tan che phủ bề mặt, ngăn pitting. Chúng tôi đã khảo sát gia thiết này bằng cách đo đường cong phân cực trên bề mặt điện cực có độ nhẵn bóng khác nhau / H.4/. Trên bề mặt nhấp nhô (mài trên giấy nhám thô), quá trình thụ động hoá xảy ra triệt để, kim loại bị thụ động sâu, không có hiện trượng pitting. Trong cùng một điều kiện như vậy, trên bề mặt đánh bóng điện hoá, kim loại bị pitting rõ ràng. Vì ràng trên bề mặt thô, phản ứng xảy ra dễ dàng hơn. Điều này cũng cắt nghĩa vì sao khi nồng độ nitrit natri dưới 10 g/l, nồng độ molybdat rất cao cũng không ngăn được hiện tượng pitting.

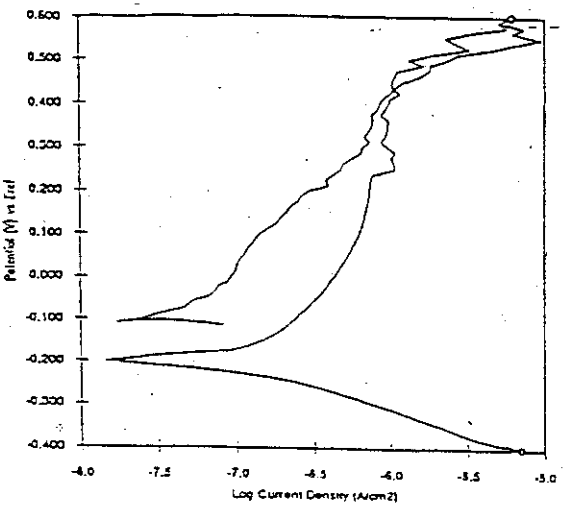
Ảnh vi cấu trúc bề mặt chụp trên máy SEM trùng hợp với những nghiên cứu điện hoá. Khi nồng độ molybdat rất cao (80 g/l) mà không có nitrit, kim loại bị thụ động, nhưng vẫn có pitting. Trên ảnh ghi được các lỗ to, sâu. Khi nồng độ Nitrit đạt ngưỡng, mà Molybdat ít (0,6 g/l), kim loại bị thụ động, nhưng vẫn phát hiện các pit. Tuy nhiên trong trường hợp này các lỗ bé và nông hơn khi không có Nitrit. Khi đạt điều kiện ngưỡng, bề mặt hoàn toàn nhẵn, không phát hiện lỗ /H.5/.

KẾT LUẬN

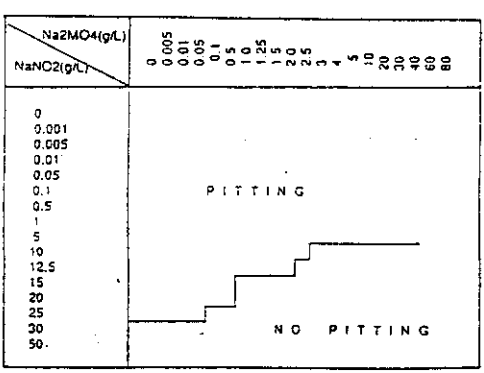
1- Nitrit natri luôn là chất ức chế thụ động thép không gỉ trong môi trường có ion Cl^-, nó chỉ là chất ức chế thụ động và pitting khi nồng độ trên 30 g/L.
2- Molybdat Natri là chất ức chế thụ động nhưng không phải là chất ức chế pitting trong môi trường và nồng độ nghiên cứu.
3- Tỷ lệ nồng độ thích hợp trong việc kết hợp hai chất ức chế này để ngăn pitting thép không gỉ 304L trong môi trường clorua là m/n, với $m \geq 3$ và $n \geq 10$, tối ưu là m/10.
4- Về cơ chế ức chế, Nitrit natri đóng vai trò là chất oxi hoá còn Molybdat là chất tạo màng, Chúng tạo nên hiệu ứng synergism khi dùng bảo vệ thép không gỉ trong môi trường clorua.
5- Một chất ức chế đa chức, nghĩa là vừa gây thụ động vừa ngăn pitting kim loại phải có khả năng giảm mật độ dòng thụ động thép hàng trăm lần thấp hơn .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

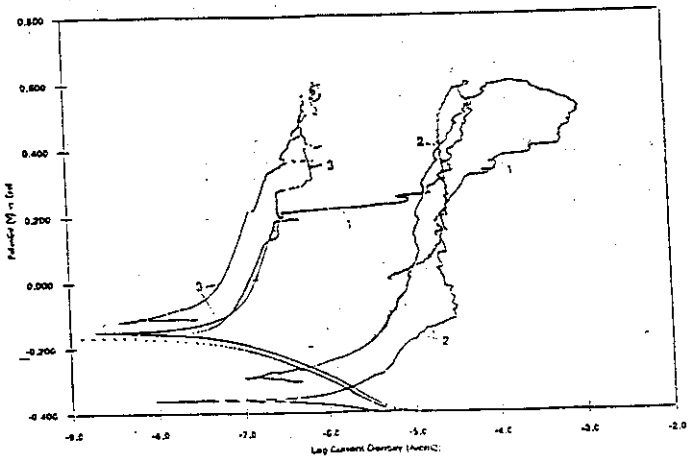
1- Nguyen viet Hue, W. Bogaerts. MTM, U.K. Leuven 1992.
2- W. Bogaerts and A. Van Haute, Corrosion Science. 6, (1991), 12.
3. M. Urgen and A.F. Cakir, Corrosion Science 32, (1991), 8.
4. A. Al. Borno , M. Islam, Corrosion 45, (1989), 12.
5. V.S. Sastri, R.H. Packwood, Br. Corrosion J., 24, (1989), 1.
6. Nguyen viet Hue, Proceedings of 8 th APCCC, Bangkok, Thailand, 1993.



Hình 1: Đường cong phân cực cyclic của thép không gỉ 304L trong môi trường Cl^- khi nồng độ chất ức chế molybdat / nitrit là 3/10 (g/l).

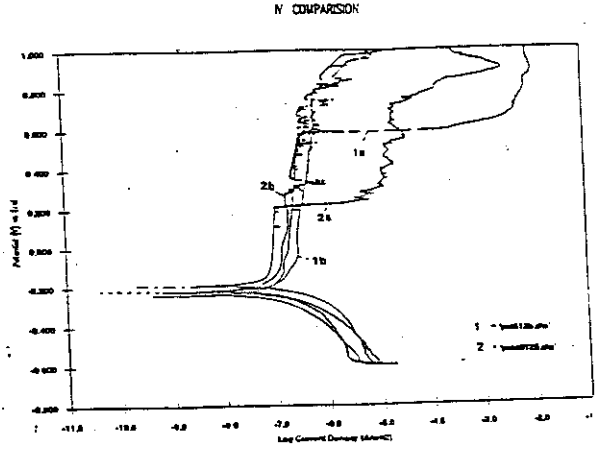


Hình 2: Sự kết hợp các chất ức chế để chống pitting thép không gỉ trong môi trường C



Hình 3: Đường cong phân cực cyclic thép không gỉ 304L trong môi trường Cl^- ở lân cận nồng độ ngưỡng của các chất ức chế:

Đường1: m / n = 0,5/20,0 **Đường 2:** m / n = 2,0/12,5 **Đường 3:** m / n = 2,5/12,5



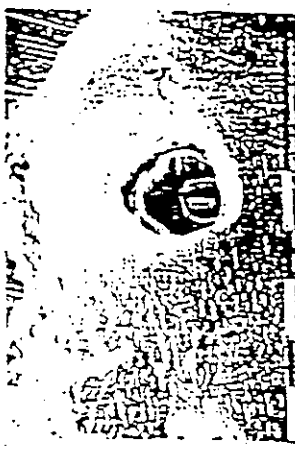
Hình 4: Đường cong thế động của thép không gỉ 304L trong môi trường Cl^- với nồng độ chất ức chế và điều kiện xử lý bề mặt khác nhau:

Đường 1: m/n = 5/12,5 **Đường 2:** m/n = 40/12,5

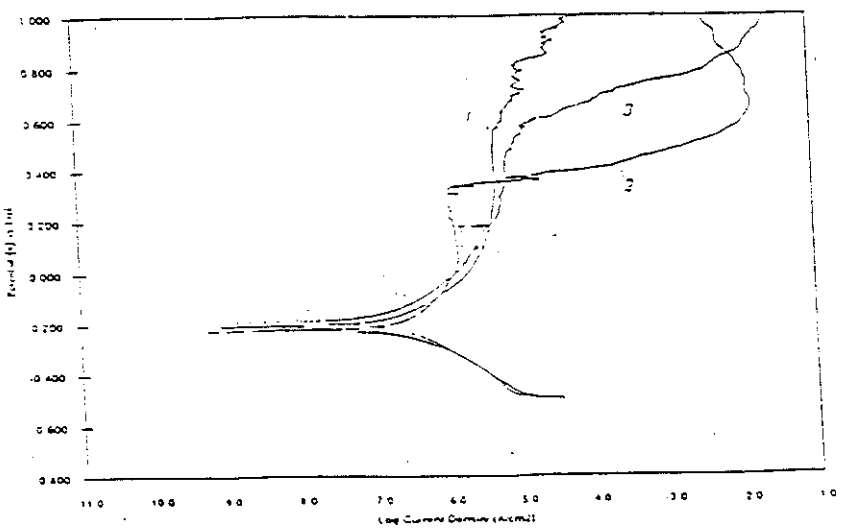
a- *Bề mặt đánh bóng bằng giấy nhám* b- *Bề mặt đánh bóng điện hoá.*

1

2



3



Hình 5: Đường cong phân cực thế động và các ảnh vi cấu trúc bề mặt tương ứng của thép không gỉ 304L trong môi trường Cl^- với nồng độ chất ức chế khác nhau:
Số1: m/n = 5.0/12.5 Số 2: m/n = 80/0 Số 3: m/n = 0.6/12.5

THẨM ĐỊNH THIẾT KẾ MỘT SỐ CÔNG TRÌNH BẢO VỆ ĂN MÒN VEN BIỂN

Ngô Quốc Quyền
Viện Hoá học. Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY:

Corrosion and protection of seaside structures have always presented a challenge. The rate of corrosion is affected by salinity, oxygen content, temperature and water velocity. The seaside environment is most severe and complex from a corrosion viewpoint particularly where principal consideration are safety and plant integrity.

Careful determination of the corrosive environment and consideration of protection requirements at the design, selection, application and installation stages are essential in order to ensure ongoing protection. This paper discusses some results of the corrosion inspection at the seaside steel structures on the river Han and Saigon.

I. GIỚI THIỆU:

Trong 2 năm 1992-1993. Phòng thí nghiệm Điện hoá Ứng dụng được mời chủ trì giám định một số công trình cầu, cảng ven biển được bảo vệ ăn mòn bằng phương pháp catot do Viện Khoa học Kỹ thuật Giao thông và Vận tải thiết kế và thi công sau đây:

i) Cầu Nguyễn Văn Trỗi trên sông Hàn (Đà Nẵng) bảo vệ bằng phương pháp protectơ và dòng điện ngoài. Việc giám định được tổ chức theo yêu cầu của Hội đồng đánh giá quốc gia do Bộ KHCN & MT thành lập.

ii) Cầu Bến Thuỷ (Vinh) bảo vệ bằng phương pháp dòng điện ngoài.

iii) Cảng Tân Thuận (Thành phố HCM) bảo vệ bằng phương pháp protectơ.

Cùng tham gia khảo sát và giám định số liệu hiện trường còn có:

- Các thành viên và cộng tác viên của Hội đồng đánh giá Nhà nước (i)

- Chuyên gia kim loại học ĐHBK (iii)

- Chuyên gia cầu và cảng của Viện KHKTGT & VT (ii)

Lần đầu tiên đã tổ chức các thí nghiệm khảo sát điện hoá hiện trường ở quy mô công trình, có sự phối hợp liên ngành giữa các chuyên gia điện hoá, môi trường, kim loại học, các kỹ sư công trình cầu và cảng, các kỹ sư đo lượng điện.... để xác định các vấn đề rất cơ bản sau đây:

- Đánh giá các môi trường xâm thực ven biển vừa mặn vừa lợ, phụ thuộc theo mùa khô và mưa, và ảnh hưởng của lịch triều.

- Đánh giá thực chất của công nghệ bảo vệ bằng protectơ và dòng điện ngoài đối với cầu và cảng trong điều kiện môi trường xâm thực tương ứng và sự lựa chọn kinh tế kỹ thuật đối với từng giải pháp.

- Kỹ thuật lắp đặt các hệ thống bảo vệ ăn mòn điện hoá, các hệ thống đo lường, kiểm tra và bảo dưỡng.

Tuy các công trình nói trên đã hoàn công, song thời gian làm việc mới bắt đầu. Vì vậy việc thẩm định thiết kế và giám định số liệu hiện trường là những việc làm cần thiết để rút đúc kinh nghiệm cho việc áp dụng tiến bộ khoa học kỹ thuật này còn đang rất mới mẻ đối với nước ta.

II. MỘT VÀI KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

1. Một vài thực tế về môi trường xâm thực ven biển: [1], [2], [3]

Nước ta có một bờ biển trải dài từ Bắc xuống Nam và cũng là nơi mà hệ thống sông ngòi đổ ra biển. Dọc theo bờ biển là hệ thống giao thông huyết mạch của đất nước với 1434 cầu sắt và cầu bê tông cốt thép. Đặc trưng của môi trường ven biển là khí quyển nóng, ẩm, có hàm lượng muối cao; môi trường nước vừa mặn (do ảnh hưởng của thuỷ triều) vừa lợ (chịu ảnh hưởng của mưa lũ) đã tác động ăn mòn rất phức tạp đến các công trình giao thông vận tải và đôi khi ở mức báo động.

Cho tới nay còn ít những khảo sát phối hợp liên quan giữa thông số môi trường và tốc độ ăn mòn những công trình cầu cảng một cách hệ thống.

Khảo sát môi trường sông Hàn tại địa điểm cầu Nguyễn Văn Trỗi (mùa khô 1992) cho thấy:

Bảng 1:

Thời điểm	Độ pH	Độ oxi [mg/l]	Độ muối [‰]	Cl^- [g/l]	Điện trở riêng [Ωcm]
Sáng (triều lên)	6,8	7,8	15,3	8,46	51
Chiều (triều xuống)	7,0	9,6	9,6	5,31	90

Ảnh hưởng của nhật triều khá rõ rệt, tính xâm thực của môi trường "gần" biển hơn. Điện thế ăn mòn của Fe là ≈ -537 mV (so với Ag/AgCl). Tốc độ ăn mòn của Fe theo rõi sau một năm ≈ 0,28 mm/năm.

Khảo sát môi trường sông Sài gòn tại địa điểm cảng Tân Thuận lại không thể bỏ qua đặc thù theo mùa (bảng 2): Về mùa mưa, nước sông do ảnh hưởng của mưa lũ mang phèn về nên có độ pH khá thấp, có nhiều chất lắng hữu cơ, độ mặn thấp. môi trường có tính lợ. Còn về mùa khô, ảnh hưởng của thuỷ triều (bán nhật triều) quyết định các chỉ số môi trường. Thông số có liên quan đến ăn mòn kim loại và biện pháp bảo vệ ăn mòn là độ oxi hoà tan và độ dẫn của môi trường biến động mạnh. Rõ ràng ở đây tồn tại một kiểu chu kỳ lợ/mặn tương ứng với triều xuống/ triều lên. giao động trong năm, theo mùa và thậm chí trong ngày kéo theo sự thăng giáng các yếu tố ăn mòn kim loại theo nhịp lần lượt thụ động/hoạt động. Vì vậy, theo rõi tốc độ ăn mòn của Fe tại cầu cảng

Tân Thuận chỉ cỡ 0,17mm/năm. Tính xâm thực ven biển của sông Sài Gòn ít nghiêm trọng hơn sóng Hàn.

Bảng 2:

Thời điểm	Độ pH	Độ oxi [mg/l]	Độ muối [‰]	Điện trở riêng [Ωcm]
Mùa mưa (10/1992)				
- Đỉnh triều	6,24	5,98	0,46	13333
- Chân triều	5,88	2,55	0,83	7163
Mùa khô (4/1993)				
- Đỉnh triều	6,66	6,61	2,92	195
- Chân triều	6,33	1,31	1,50	379

Việc khảo sát đầy đủ môi trường xâm thực có ý nghĩa hết sức quan trọng trong việc thiết kế và lựa chọn một công nghệ bảo vệ thích hợp, ví dụ ở trường hợp cầu Nguyễn Văn Trỗi thì biện pháp bảo vệ ăn mòn bằng protectơ là hợp lý, trong khi đó ở cầu cảng Tân Thuận thì áp dụng phương pháp dòng điện ngoài sẽ có hiệu quả và kinh tế hơn vì một nửa thời gian của năm là mùa nước lợ, bề mặt kim loại bị thụ động hoá có tác dụng tự bảo vệ, nhưng ngược lại hiện tượng thụ động hoá cũng làm giảm hiệu quả của các anot hy sinh. Trong trường hợp này phương pháp dòng điện ngoài là phương pháp chủ động phân cực.

Các thông số môi trường không phải chỉ là những số liệu thống kê hình thức mà là những số liệu để tính toán thiết kế và hiệu chỉnh [1], chẳng hạn như:

- Tính điện trở R_{max} của hệ protectơ - môi trường từ điện trở riêng của môi trường (phương trình Dwight)

- Toán đồ xác định tốc độ ăn mòn tĩnh và động phụ thuộc nhiệt độ, lưu tốc dòng chảy và độ oxi hoà tan.

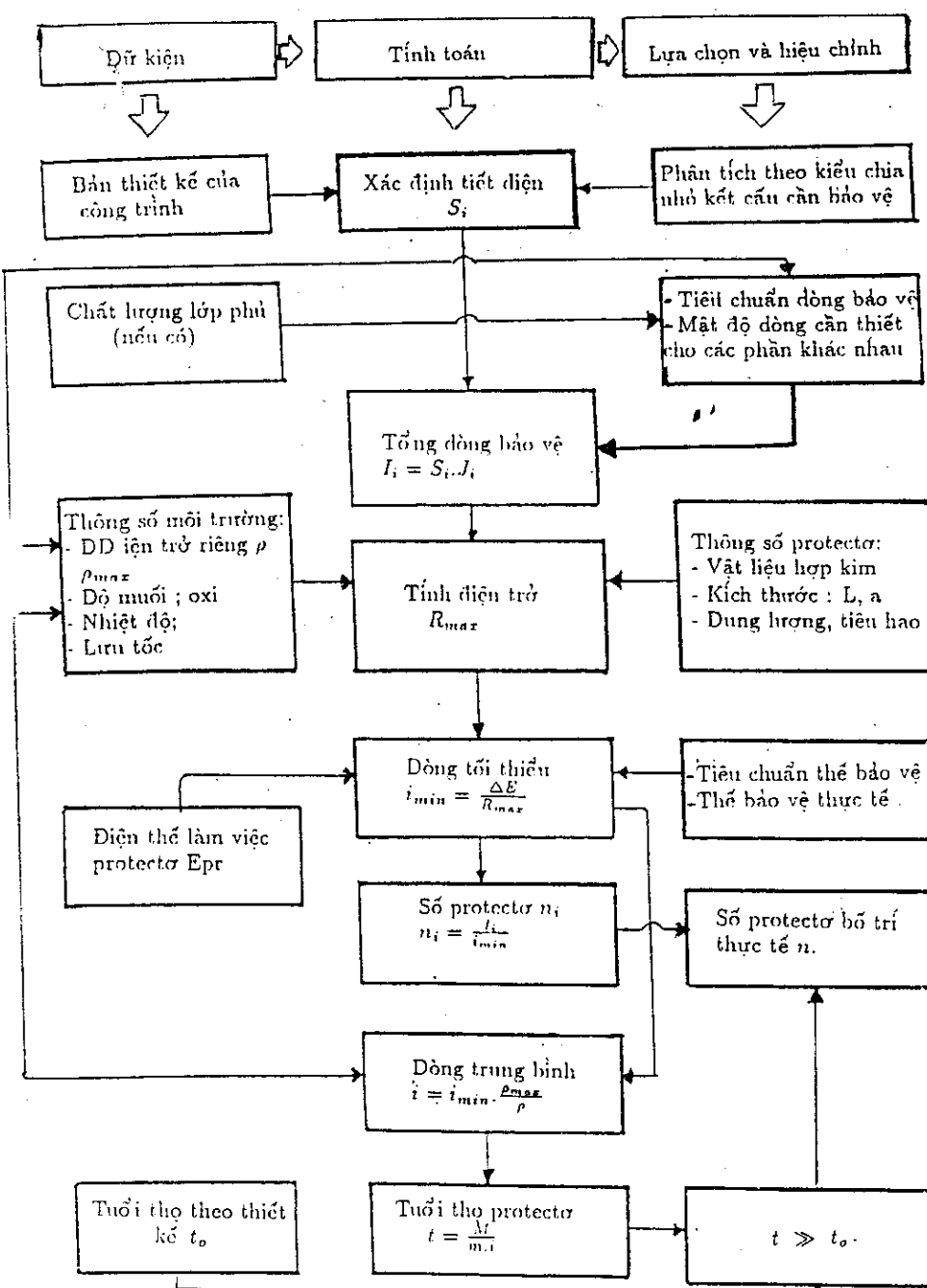
- Toán đồ hiệu chỉnh điện thế bảo vệ phụ thuộc điện trở riêng của môi trường, độ oxi hoà tan và nhiệt độ.

Qua thẩm định thiết kế các công trình bảo vệ ăn mòn cho thấy vấn đề khảo sát môi trường xâm thực chưa được quan tâm đầy đủ, các dữ liệu môi trường để tính toán thiết kế chưa phản ánh quy luật ảnh hưởng, việc áp dụng các tiêu chuẩn có tính chất hình thức.

2. Thẩm định thiết kế bảo vệ ăn mòn cho một số công trình ven biển [1], [2]

Công nghệ bảo vệ catot cho một công trình nằm trong môi trường ăn mòn cần phải đạt được các hiệu quả sau đây:

i) Hệ thống bảo vệ (anot hy sinh; nguồn dòng) phải cung cấp cho công trình một mật độ dòng bảo vệ lớn hơn mật độ dòng ăn mòn.



Hình 1.: Lưu đồ khảo sát và thiết kế hệ thống protectơ

ii) Điện thế phân cực của sắt công trình phải nằm trong vùng miễn dịch ăn mòn; nghĩa là Φ_{Fe}= - 750mV so với Ag/AgCl bão hoà.

Chỉ tiêu dòng là điều kiện cần để thiết lập điện thế phân cực: chỉ tiêu thế đạt được là điều kiện đủ phản ánh hiệu quả bảo vệ.

iii) Dự báo được thời gian làm việc của hệ thống bảo vệ.

Để có được một thiết kế hợp lí (cả về mặt kỹ thuật lẫn kinh tế) cần thiết phải có sự phối hợp chặt chẽ của các chuyên gia liên ngành chung quanh các nhà công nghệ điện hoá. Hình 1 trình bày một lưu đồ khảo sát và thiết kế chi tiết cho một công trình bảo vệ catot sử dụng protectơ [1].

Chúng tôi cũng đã dựa vào lưu đồ này để thẩm định thiết kế công trình bảo vệ ăn mòn cho cầu Nguyễn Văn Trỗi (sông Hàn). Bảng 3 trình bầy những kết quả thẩm định chủ yếu:

Bảng 3

Khảo sát và thiết kế của Viện KHKTGT và VT	Kết quả thẩm định của chúng tôi
1. Môi trường sông Hàn (6/1968)	(3/1992)
- Độ dẫn [S]:	0.018
- Điện trở riêng [Ωcm]: 20	55
- Độ muối [‰]: -	9.8
- Độ Cl [g/l]: -	6.8
- Độ pH: -	7,0
- Độ oxi hoà tan [mg/l]: -	8.05
2. Thế ăn mòn Fe: -500 mV (Ag/AgCl)	-537 mV (Ag/AgCl)
- Tốc độ ăn mòn [mm/năm] 0.28	dựa vào số liệu Viện
3. Thông số protectơ hợp kim Al (l = 100 cm; r = 5cm; m = 20 kg):	
- Điện thế ổn định: -870 mV (Ag/AgCl)	- 862 mV (Ag/AgCl)
- Dung lượng [Ah/kg]: 1700	1700
- Hiệu suất điện hoá: 80%	60 %
- Dòng làm việc trung bình [A]: 0.320	0.248 (tại sông Hàn)
4. Bảo vệ cho 8 trụ cầu hình ống, tiết diện ngập nước 1000 m^2	
- Số protectơ đã bố trí thực tế: 193 cái	- Số protectơ tính tối thiểu: 120
- Tốc độ ăn mòn đã hạn chế: 0.036mm/năm	0.034 mm/năm
- Thời gian thiết kế: 10 năm	- Dự báo: 9,4 năm

Kết quả thẩm định cho thấy có 2 dữ liệu sử dụng để tính toán thiết kế đó là độ dẫn của môi trường và hiệu suất điện hoá của protectơ có sai khác lớn, sai sót này thuộc về phần khảo sát. Tuy nhiên trên thực tế thi công, đơn vị chủ quản đã bố trí số protectơ dủ dư thừa để đảm bảo hiệu quả hoạt động của hệ thống bảo vệ. Tốc độ ăn mòn sau 2 năm hoạt động đã được hạn chế ở mức 0,034 mm/năm. Tốc độ tiêu hao của protectơ khoảng 13,5% trọng lượng/năm, như vậy có thể dự báo rằng thời gian hoạt động của hệ thống bảo vệ xấp xỉ 10 năm. Cũng cần phải lưu ý rằng việc thẩm định thiết kế sau hoàn công cũng không thể thay thế cho việc kiểm tra định kỳ hàng năm để khắc phục những hiện tượng thụ động cục bộ của các protectơ do chất lượng không đồng đều.

Phương pháp bảo vệ catot cho công trình sắt thép ven biển là một công nghệ đã phổ cập trên thế giới, song việc áp dụng tiến bộ khoa học này ở nước ta còn hạn chế do thiếu kinh nghiệm trong sự phối hợp liên ngành đặc biệt ở qui mô thực tế công trình nơi mà hiệu quả của sự bảo vệ ăn mòn cần phải được khẳng định.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ngô Quốc Quyền: "Vấn đề ăn mòn của kết cấu trình ven biển và công nghệ chống ăn mòn".
  Tổng luận phân tích . Hà Nội - 1994
- Ngô Quốc Quyền: Báo cáo giám định số liệu hiện trường công trình chống rỉ trụ thép cầu Nguyễn Văn Trỗi (Đà Nẵng). Hà Nội - 3/1992
- Ngô Quốc Quyền: Báo cáo kỹ thuật về công trình bảo vệ ăn mòn cảng Tân Thuận thành phố Hồ Chí Minh . 10/1992 và 4/1993

SỬ DỤNG CÁC THIẾT BỊ TỰ CHẾ TẠO NGHIÊN CỨU ĂN MÒN KIM LOẠI TRONG CÁC MÔI TRƯỜNG KHÁC NHAU BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ.

Vũ Thị Thu Hà, Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình, Phạm Hồng Phong, Đỗ Quang Minh
Viện Hoá học, TTKHTN & CNQG
Đào Quang Liêm, Mai Đăng Khoa
Trường Đại học GTVT
Nguyễn Thế Nghiêm
Viện Hoá kỹ thuật - Viện KTQS

Summary
The results of metal corrosion research for CT3, Cu, Al, Pb and stainless steel in different solutions are shown in the report. Different electrochemical methods using the home-made measuring systems manufactured by the Lab. for Computer Application to Chemical Research have been used in corrosion research such as potentiodynamic, potentiostatic, galvanodynamic and galvanostatic.
- The influence of anticorrosion oil on different metals and alloys : CT3, Cu, Al, Pb and stainless steel, their protective efficiency for several metals were investigated.
- Corrosion rate of steel in reinforced concrete structure and its extraction solution as well as anodic passivation of some metals in several mediums were also studied.

Việc xác định phương pháp nghiên cứu đối với mỗi đối tượng thích hợp là rất cần thiết. Phương pháp điện hoá để nghiên cứu ăn mòn kim loại trong các môi trường khác nhau ngày càng được sử dụng rộng rãi. Để phục vụ nghiên cứu đo đạc điện hoá, phòng Ứng dụng Máy tính trong Nghiên cứu Hoá học - Viện Hoá học nghiên cứu chế tạo hệ máy đo ghép nối với máy tính tự động hoá hoàn toàn các quá trình đo đạc, tính toán kết quả. Các kết quả thu được nêu rõ tính khả thi của hệ thiết bị nêu trên. Với việc sử dụng các thiết bị đo đạc tự chế tạo, các kết quả nghiên cứu ăn mòn kim loại trong một số dầu bảo quản, hệ số bảo vệ của chúng, nghiên cứu quá trình thụ động hoá kim loại, điện kết tinh kim loại... đã được đưa ra. Bản báo cáo nêu ra các kết quả nghiên cứu ăn mòn kim loại Cu, Pb, Al, CT3 và thép không gỉ trong một số dầu bảo quản, ăn mòn thép trong bê tông cũng như các hệ số bảo quản của

vài loại dầu, kết quả nghiên cứu quá trình hoà tan cũng như quá trình kết tinh chì kim loại trong dung dịch điện phân H_2SiF_6 có các thành phần khác nhau.

Phương pháp nghiên cứu :

Hệ thống thiết bị PGS-HH5 và PGS-HH6 tự chế tạo có ghép nối máy tính được sử dụng trong quá trình nghiên cứu. Các phương pháp điện hoá được sử dụng :

- Phương pháp Potentiodynamic (đo I-E với E thay đổi tuyến tính với thời gian) bao gồm cyclic voltametry, đo đường cong phân cực, xây dựng giản đồ và đường cong Tafel, phục vụ cho nghiên cứu ăn mòn
- Phương pháp đo Potentiostatic (đo I - t tại E = const)
- Phương pháp Galvanodynamic (đo E - I với I thay đổi tuyến tính theo thời gian)
- Phương pháp Galvanostatic (đo E - t tại I = const)

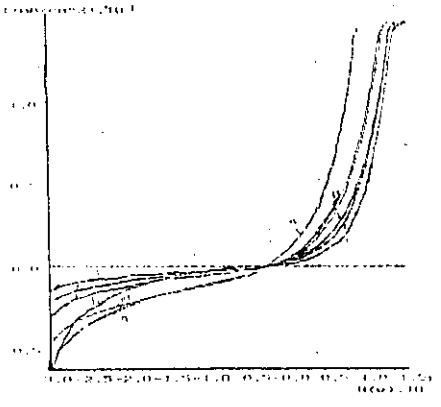
Mẫu nghiên cứu được xử lý theo tiêu chuẩn [1] , với các mẫu khác nhau có thể thực hiện từng chế độ đo phù hợp như thay đổi thời gian lấy mẫu, tốc độ quét thế, khoảng thế khảo sát..., quy trình đo được thực hiện tự động nhờ hệ đo nêu trên.

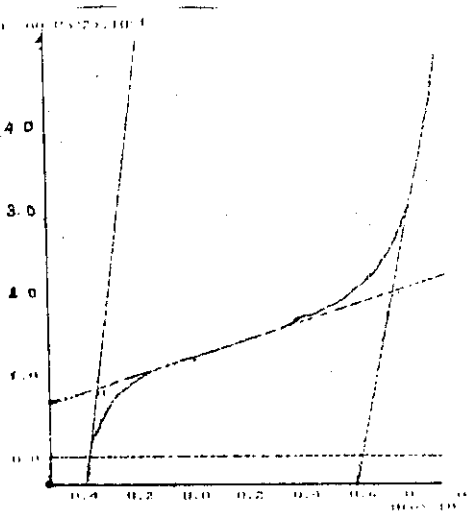
Kết quả và thảo luận.

Ăn mòn kim loại chủ yếu mang bản chất điện hoá. Hai phương pháp thông dụng thường được sử dụng trong nghiên cứu ăn mòn là đo đường cong phân cực và quét thế tuần hoàn. Bằng phương pháp Potentiodynamic, đường phân cực phụ thuộc I-E của CT3 trong dung dịch ăn mòn khi có và không có các loại dầu bảo quản được chỉ ra trên hình 1. Nhờ tự động ghi bằng máy vi tính với phần mềm thích hợp, các đường phân cực trong các môi trường khác nhau được ghi trên cùng một hệ trục. Dòng ăn mòn, thế ổn định được tính toán bằng phương pháp độ lệch nhỏ qua phương trình Stern-Gery hoặc qua các giản đồ Tafel mà máy tính đã xử lý, điều đó cho phép khảo sát sự sai lệch về tốc độ ăn mòn của CT3 trong các loại dầu bảo quản khác nhau, từ đó tính toán hiệu quả bảo vệ của chúng.

Với hệ thống và phương pháp nghiên cứu nói trên, chúng tôi đã khảo sát tính năng ăn mòn của Cu, Pb, Al, CT3, và thép không gỉ trong các loại dầu bảo

quản. Kết quả thu được về hiệu quả bảo vệ, mật độ dòng ăn mòn, thế ăn mòn được đưa ra trong bảng 1.





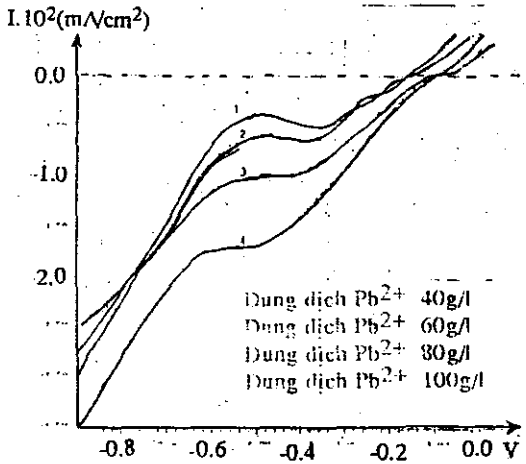
Hình 1. Đường phân cực của CT3 trong dung dịch NaCl 2M, pH = 1,8 khi có và không có dầu bảo quản

Hình 2 : Đường phân cực của CT3 trong bê tông cốt thép. Tốc độ quét thế 0,1 V/s

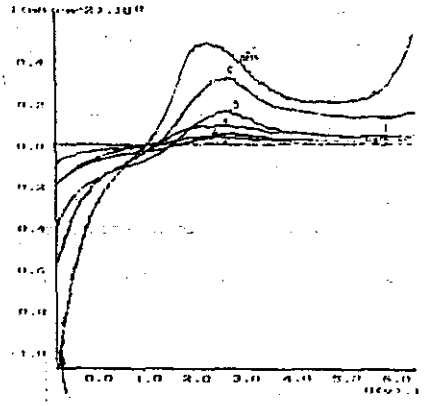
Quá trình ăn mòn thép trong bê tông được nghiên cứu theo tiêu chuẩn CT CEB 4421-83, mẫu nghiên cứu được ngâm bão hoà trong nước và dòng ăn mòn được khảo sát sau 24 giờ ngâm mẫu. Hình 2 nêu kết quả đo đường cong ăn mòn trong bê tông. Từ đường phân cực, các giá trị thế phá huỷ, thế thụ động, mật độ dòng phá huỷ, mật độ dòng ăn mòn được tính toán trực tiếp nhờ đường cong phân cực.

Khi khảo sát quá trình điện kết tinh kim loại, một hệ thống các thí nghiệm đã được khảo sát. Hình 3 trình bày đường phân cực catôt của chì trong các dung dịch muối chì có thành phần khác nhau. Từ đồ thị cho thấy khi nồng độ muối chì tăng từ 40 - 100/l thì mật độ dòng khuếch tán tăng (từ 5,3 đến 17,5A/dm2). Hiệu suất dòng điện phân được tính toán trực tiếp nhờ hệ thống máy tính. Kết quả khảo sát cho thấy, khi điện phân trong khoảng thế từ -0,4 ÷ -0,6V, hiệu suất dòng trung bình đạt khoảng 90%.

Hình 4 trình bày đường phân cực của thép không gỉ trong môi trường ăn mòn khi có và không có dầu bảo quản. Vùng thụ động của thép hoàn toàn có thể được nhận biết từ đường cong nêu trên. Hiệu quả bảo vệ của dầu bảo quản đối với thép không gỉ cũng như C, Al, Pb và CT3 được chỉ ra trong bảng 1.



Hình 3. Đường phân cực catôt của Pb trong các dung dịch muối chì khác nhau.



Hình 4. Đường phân cực của thép không gỉ trong dung dịch ăn mòn NaCl 2M, pH = 1,8 khi có và không có dầu bảo quản

Kết luận

Bằng phương pháp điện hoá, với việc sử dụng hệ thiết bị tự chế tạo có thể khảo sát tính chất điện hoá của các loại vật liệu khác nhau trong các môi trường nghiên cứu khác nhau. Hệ thiết bị đã sử dụng chỉ rõ tính ưu việt trong nghiên cứu điện hoá. Các kết quả nhận được có độ lặp lại và độ chính xác cao, các số liệu được xử lý trong khoảng thời gian ngắn nhất so với nhiều phương pháp khác. Với các kết quả nghiên cứu thu được có thể đưa ra áp dụng vào việc tinh chế chì, khảo sát khả năng bảo quản của dầu bảo vệ, chống ăn mòn trong bê tông phục vụ thực tế đạt hiệu quả khoa học kỹ thuật cao.

Vật liệu / Dầu	CT3			Thép không gỉ			Cu			Pb			Al		
	Thế ăn mòn (V)	Dòng ăn mòn 10 mA	Hiệu quả BV (%)	Thế ăn mòn (V)	Dòng ăn mòn 10 mA	Hiệu quả BV (%)	Thế ăn mòn (V)	Dòng ăn mòn 10 mA	Hiệu quả BV (%)	Thế ăn mòn (V)	Dòng ăn mòn 10 mA	Hiệu quả BV (%)	Thế ăn mòn (V)	Dòng ăn mòn 10 mA	Hiệu quả BV (%)
Mẫu trắng	-0.633	0.444		-0.377	0.127		-0.405	0.050		-0.472	1.035		-0.843	0.178	
MC-20	-0.835	0.214	51.80	-0.364	0.038	70.10	-0.358	0.021	58.00	-0.586	0.219	78.84	-0.823	0.034	80.90
AVIO-1100	-0.542	0.151	65.69	-0.370	0.044	65.35	-0.353	0.030	40.00	-0.496	0.089	91.40	-0.718	0.014	92.13
D.biến thế	-0.545	0.251	43.47	-0.378	0.051	59.84	-0.379	0.022	56.00	-0.589	0.207	80.00	-0.814	0.135	24.15
CN20 + 10% P89	-0.561	0.332	25.25	-0.389	0.034	73.23	-0.380	0.014	72.00	-0.505	0.002	99.80	-0.875	0.025	85.95
AVIO-1100+ 10% P89	-0.558	0.097	78.15	-0.388	0.010	92.12	-0.320	0.003	94.00	-	0	100	-0.808	0.001	99.43
D.biến thế +10% P89	-0.633	0.244	88.29	-0.432	0.020	84.25	-0.274	0.013	74.00	-	0	100	-0.798	0.024	86.50

Những nghiên cứu này được tiến hành nhờ sự tài trợ của chương trình nghiên cứu cơ bản cấp nhà nước và sự hợp tác chặt chẽ của Trung tâm Điện hoá ứng dụng - Trường Đại học Giao thông Vận tải và Viện Hoá Kỹ thuật - Viện Kỹ thuật quân sự. Các tác giả xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành.

Tài liệu tham khảo

1. Vu Thi Thu Ha, Nguyen The Nghiem, Le Quoc Hung...
Electrochemical Methode for Evaluation of Protective Efficiency of Anticorrosion Oils on Some Metals
Proceedings of second Vietnam National Congress on Chemistry Hanoi, 12/1993
2. Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình....
Chế tạo thiết bị đo có ghép nối máy tính phục vụ nghiên cứu điện hoá và phân tích điện hoá
Hội nghị Hoá học - Viện Hoá học - TTKHTN & CNQG, 2/1995

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG QUÁ TRÌNH TIỀN XỬ LÝ LÊN HIỆU SUẤT HOÀ TÁCH Au TỪ QUẶNG VÀNG KHÓ TÁCH CỦA VIỆT NAM.

Phan Thị Ngọc Bích, Phạm Văn Lâm | Nguyễn Văn Hải

Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

ABSTRACT

The types of refractory gold ores (such as sulfides, usually pyrite, arsenopyrite, carbonaceous gold ore, telluride, ...) take the most part of reserve of gold ores in Vietnam. It is necessary to have specific pretreatments to make them suitable to subsequent gold extraction process. In the research, roasting has been used as pretreatment process.

The samples taken from various locations consist of pyrite, arsenopyrite and gold-bearing polymetals. The influence of pretreatment conditions (temperature, medium,...) of gold leaching was studied. On the basis of obtained results the appropriate technology for pretreatment was supposed.

The obtained results would make the contribute in choosing of appropriate technology of pretreatment.

I. MỞ ĐẦU:

Vì những nguyên nhân khác nhau, các loại quặng vàng khó tách (refractory gold ores) ngày càng được các nhà nghiên cứu công nghệ xử lý quặng vàng của nước ta cũng như trên thế giới quan tâm nhiều hơn [1,2]. Quặng vàng trở nên khó tách do nhiều nguyên nhân: như trong các loại quặng sulfua, vàng bị giữ trong mạng sulfua ở dạng phân tán mịn và các hợp chất có trong quặng (Cu, As, Fe, ...) có thể làm tiêu hao các hoá chất cơ bản trong quá trình hoà tách. Một số loại quặng khác chứa các hợp chất cacbon hoặc sét, chúng sẽ hấp phụ phức vàng đã được hoà tan ra trong quá trình hoà tách. Một số loại quặng thì vàng bị giữ kiểu hoá học, tạo thành các hoạt chất như tellurit, aurostibnit...

Đối với những loại quặng khó tách trên, nếu hoà tách trực tiếp, phải tiến hành trong những điều kiện đặc biệt (ví dụ: dùng thêm than hoạt tính - quá trình CIP hay CIL, chiết tách dưới áp suất oxy cao hoặc dùng các tác nhân hoà tan mới...). Ngoài ra, người ta thường sử dụng các phương pháp tiền sử lý nhằm mục đích giải phóng các hạt vàng, tạo điều kiện cho quá trình hoà tách được dễ dàng. Các phương pháp tiền sử lý thường được áp dụng là: oxy hoá nhiệt (nung đốt), oxy hoá hoá học, oxy hoá vi sinh, v.v..

Nung đốt là phương pháp tiền sử lý thích hợp cho các loại quặng chứa sulphua, carbon và tellurit. Đối với quặng sulphua mà phần lớn là quặng pyrit, arsenopyrit, quá trình nung đốt chủ yếu là đốt cháy S và As ở dạng dễ bay hơi SO_2, As_2O_3, các hạt vàng được giải phóng ở lại trong quặng nung. Trong công trình này, với đối tượng mẫu quặng chủ yếu là pyrit, arsenopyrit và một phần quặng đa kim, chúng tôi bước đầu nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình tiền sử lý - nung đốt đến hiệu suất hoà tách vàng tiếp theo.

II. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ:

Mẫu quặng vàng, được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, có thành phần sau: Au: 35,5 g/tấn; Fe: 32%; Cu: 0,9%, S:20,4%.

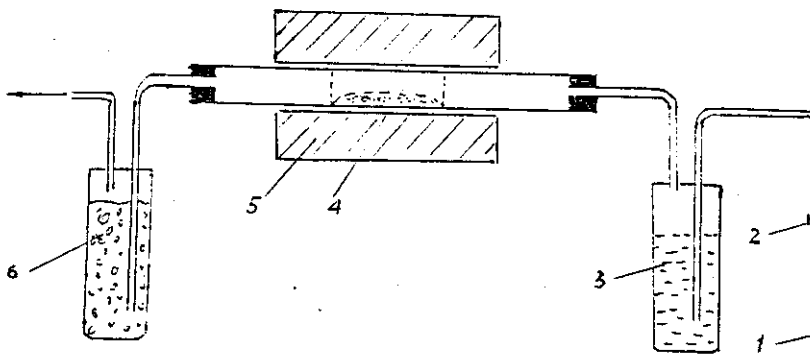
1. Giai đoạn nung đốt:

Quặng được nghiền mịn tới cỡ hạt lọt qua sàng 10.000 lỗ/cm^2 và được sấy khô. Cân 5 mẫu, mỗi mẫu 500 g, đánh số 1,2,3,4,5. Chế độ nung đốt cho trên bảng 1, trong đó các mẫu 3,4 và 5 được nung qua 2 giai đoạn kế tiếp nhau.

Bảng 1: Chế độ nung đốt các mẫu quặng

Mẫu	t° nung (°C)	Thời gian nung (giờ)	Môi trường	Chế độ làm nguội	Thiết bị nung
1	600-700°C	4	dư oxy	tự do	Lò mup
2	600-700°C	4	dư oxy	nhanh bằng nước	Lò mup
3	500-600°C 650-700°C	1 3	thiếu oxy dư oxy	tự do	Lò mup
4	500-600°C 650-700°C	1 3	thiếu oxy dư oxy	nhanh bằng nước	Lò mup
5	500-600°C 650-700°C	1 3	thiếu oxy dư oxy	nhanh bằng nước	Lò quay

Mẫu số 5 được nung trong lò quay theo sơ đồ trên hình 1.



Hình 1: Sơ đồ thí nghiệm nung trong lò quay.

1: Máy nén khí;
2: Van điều chỉnh;
3: H_2SO_4
4: Khoang chứa quặng
5: Lò
6: Vải bông thuỷ tinh.

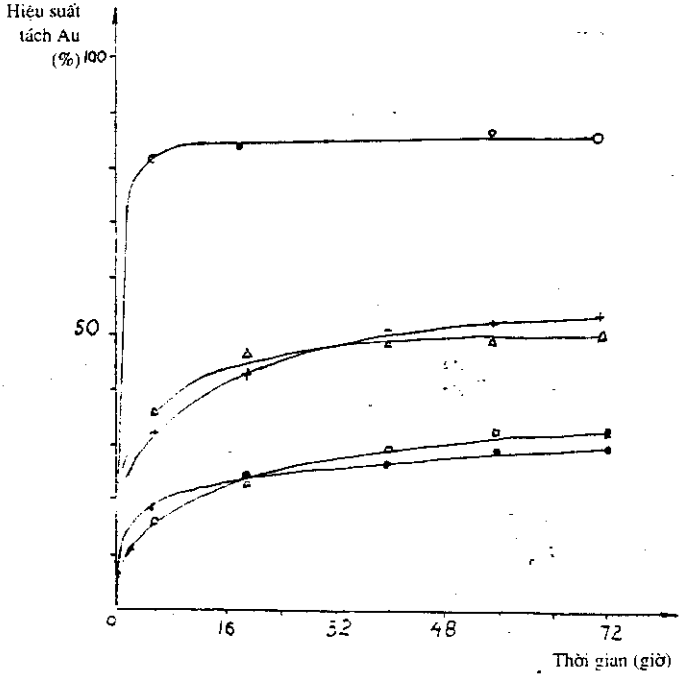
Sau khi nung, các mẫu quặng được rửa sạch bằng nước nóng để tách các sản phẩm hoà tan trong nước và lượng SO_2 bị hấp phụ trong quặng. Hàm lượng S còn lại trong quặng được xác định bằng phương pháp kết tủa $BaSO_4$. Kết quả được đưa ra trên bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng S còn lại trong quặng sau khi nung

Mẫu	1	2	3	4	5
Hàm lượng S (%)	11	11,4	10,4	8,2	0,4

2. Giai đoạn hoà tách:

Quặng đã sử lý như trên được đem hoà tách trong dung dịch có nồng độ cyanua: 1,3 - 1,5 ‰, nồng độ CaO: 0,3 - 0,4 ‰, nồng độ cyanua và vôi được theo dõi và điều chỉnh trong suốt thời gian hoà tách. Quá trình hoà tách được tiến hành trên máy lắc rung, khuấy gián đoạn. Thời gian hoà tách: 72 giờ. Hàm lượng Au trong dung dịch tại các thời điểm khác nhau được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử. Kết quả hiệu suất hoà tách được thể hiện trên hình 2.



Hình 2: Hiệu suất hoà tách vàng của quặng đã qua tiền sử lý

●: Mẫu 1. Δ: Mẫu 2. ■: Mẫu 3. +: Mẫu 4. O: Mẫu 5.

III. THẢO LUẬN:

Kết qua phân tích hàm lượng S còn trong quặng sau khi tiền sử lý (bảng 2) cho thấy: hiệu suất tách S của quá trình nung đối ở trạng thái tĩnh (trong lò mup) là

thấp, chỉ đạt cỡ 50 %. Nguyên nhân có thể do diện tích tiếp xúc bề mặt giữa quặng và pha khí thấp, các lớp quặng nằm sâu không có điều kiện tiếp xúc với môi trường khí. Điều này đã được khắc phục bằng việc tiến hành nung đốt trong lò quay (hình 1). Kết quả cho thấy hiệu suất tách S đạt tới 98 %.

Từ các số liệu thực nghiệm của giai đoạn hoà tách (hình 1) cho thấy:

- Hiệu suất hoà tách Au của các mẫu 1,2,3 và 4, kể cả nung qua hai giai đoạn là thấp. Nguyên nhân có thể do: hàm lượng S trong quặng còn cao; việc khống chế nhiệt độ cũng như môi trường trong lò tĩnh có nhiều khó khăn, do đó quá trình nung có thể tạo ra một lớp màng sản phẩm không tan trong nước, bao phủ các hạt vàng, cản trở quá trình hoà tách.

- Hiệu suất hoà tách của các mẫu được làm lạnh đột ngột (bằng nước) cao hơn so với các mẫu làm lạnh từ từ. Nguyên nhân có thể do việc làm lạnh đột ngột gây ra các ứng suất nhiệt, làm xuất hiện các vết nứt trong thể tích hạt, phá vỡ lớp màng bao phủ hạt vàng, tạo điều kiện thuận lợi cho vàng tiếp xúc với các tác nhân hoà tách. Điều này có thể được kiểm nghiệm thêm bằng phương pháp phân tích cấu trúc của hạt quặng.

- Chế độ tiền xử lý quặng vàng không những ảnh hưởng tới hiệu suất hoà tách mà còn ảnh hưởng rõ rệt tới động học của quá trình. Trên hình 2 thấy rõ: với mẫu được sử lý trong lò quay (mẫu 5), thời gian hoà tách giảm rõ rệt so với các mẫu qua nung tĩnh.

Để có được những kết luận đầy đủ, nhằm đưa ra một công nghệ sử lý tối ưu đòi hỏi phải tiến hành thêm các thí nghiệm trong giai đoạn tới, trong đó có phương án hoàn thiện qui trình tiền sử lý trên lò quay, tiến tới thực hiện nung đốt trong lò tầng sôi.

V. TÀI LIỆU THAM KHẢO:

[1] Tuyển tập báo cáo tại Hội thảo Vàng Việt nam: Hà nội 1-1994.

[2] K.E.Hague: Gold leaching from refractory ores - Literature Survey: Minneral processing and Extractive Metallurgy Review, 2, 1987, p.235 - 253.

B. HỮU CƠ - CAO PHÂN TỬ

MỘT SỐ THÀNH TỰU GẦN ĐÂY TRONG LĨNH VỰC HOÁ HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN

Mai Văn Trì và
Nguyễn Quảng An
Viện Hoá hợp chất thiên nhiên.

ABSTRACT

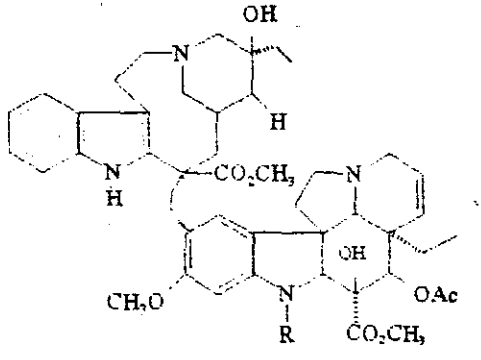
A brief review of literature on the discovery of new natural products with potential anti cancer, anti-HIV activity will be presented. Preliminary data on chemical investigation of Vietnamese Taxus species will also be outlined.

Các hợp chất thiên nhiên đã được các hãng dược phẩm và các nhà nghiên cứu quan tâm đặc biệt trong những năm gần đây, sau khi hoạt tính sinh học lý thú của Taxol đã được công bố. Nhiều hợp chất mới với cấu trúc hoá học và hoạt tính sinh học khác thường đã được phát hiện và sử dụng để bảo vệ sức khỏe con người. Ở các nước phát triển, con số các công ty dược có chương trình nghiên cứu các hợp chất thiên nhiên đã tăng gấp đôi so với thập kỷ trước đây. Trong bài này các hợp chất thiên nhiên có triển vọng nhất trong các lĩnh vực chống ung thư và HIV sẽ được giới thiệu. Một số kết quả sơ bộ của một nhóm nghiên cứu ở Viện Hoá Hợp chất thiên nhiên cũng sẽ được báo cáo.

A. Hợp chất thiên nhiên có tác dụng chống ung thư.

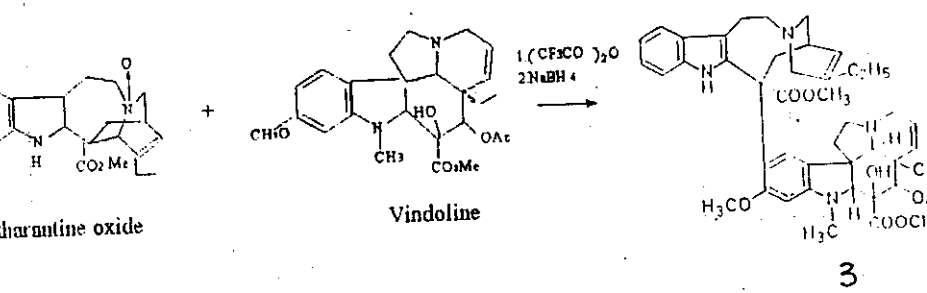
A.1. Các alcaloid cây Dừa cạn Catharanthus roseus

Một trong những hợp chất thiên nhiên nổi tiếng nhất do Svoboda phát hiện năm 1959 là vinblastin 1, dimer alcaloid khung indol, hiện đang được sử dụng làm thuốc trị ung thư máu và bệnh Hodgkin. Vincristin 2, một alcaloid khác của cây Dừa cạn, có thể thu được qua chuyển hoá vinblastin, được sử dụng rộng rãi hơn vì chất này có hoạt tính cao và ít độc hơn vinblastin.



1 : R = CH_3
2 : R = CHO

Vì hàm lượng hai chất này rất thấp trong cây Dừa cạn nên nhiều nhóm nghiên cứu đã tìm cách tổng hợp chúng. Nhóm nghiên cứu của P.Potier ở Gif sur Yvete, Pháp và G.Kutney ở Canada đã bán tổng hợp được vinblastin từ catharantine và vindoline, là những alcaloid có hàm lượng cao trong lá Dừa cạn. Không những thế nhóm Potier còn bán tổng hợp được một chất mới có hoạt tính cao đang được sử dụng lâm sàng chữa ung thư phổi và ung thư vú với tên biệt dược là Navelbine 3.



harantine oxide

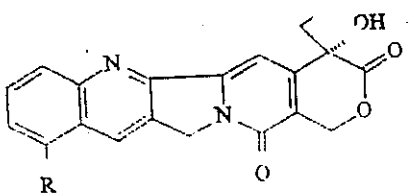
Vindoline

3

Hiện nay và trong tương lai gần, cây Dừa cạn vẫn là nguồn nguyên liệu duy nhất cho các hợp chất 1,2 và 3.

A.2. Camptothecin.

Camptothecin 4 đã được M.Wall phát hiện năm 1966, khi nghiên cứu chiết tách các hoạt chất của cây Camptotheca acuminata . Tuy nhiên chất này chưa được ứng dụng rộng rãi vì còn quá độc. Năm 1986 M.Wall đã tổng hợp được 9 - amino camptothecin 5, một dẫn chất mới có hoạt tính cao và ít độc . Chất này đang được thử nghiệm lâm sàng ở Viện ung thư học Quốc gia Mỹ (National Cancer Institute, NCI).

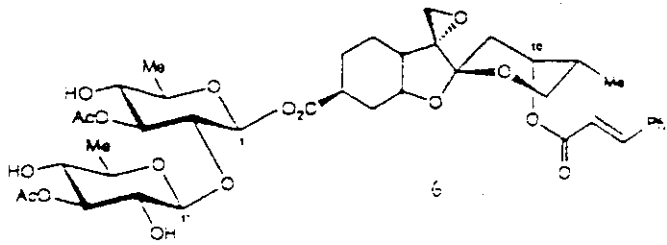


4 R = H

5 R = NH_2

A.3. Phyllanthoside [1]

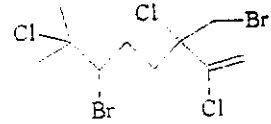
Từ cây Phyllanthus acuminatus, nhóm Kupchan đã phân lập được phyllanthoside 6. Chất này đang được thử lâm sàng ở NCI và CRC (Cancer Research Campaign)



6

A.4. Holomon [2]

Về mặt hoá học đó là 6 (R) - bromo - 3(S) - (bromomethyl) 7 - methyl - 2,3,7 - trichloro - 1 - octene. 7, một hợp chất terpene được phân lập từ một loại tảo đỏ Portieria hornemanu (Lyngbye) P.C.Silva, thu hái ở Philipin và Hawai.



7

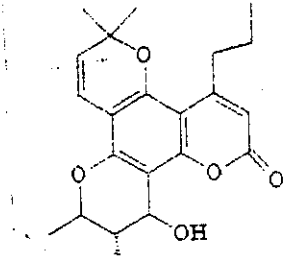
Việc nghiên cứu lâm sàng chất này đang gặp khó khăn vì hàm lượng trong loài tảo nói trên quá thấp, còn việc tổng hợp hoá học chưa thu được kết quả.

B. Các hợp chất có hoạt tính kháng HIV.

Như ta đã biết, hiện nay chỉ có một số dẫn chất của azidovudine (AZT) đang được sử dụng lâm sàng để hạn chế sự phát triển của HIV. Tuy nhiên nhiều hợp chất thiên nhiên có hoạt tính ly thú cũng đã được phát hiện.

B.1. Các Calanolide [3]

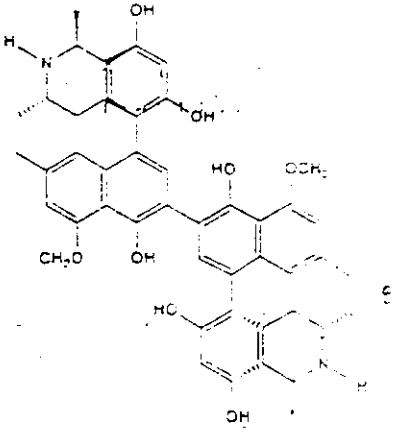
Từ cây Calophyllum lanigerum Mig.Var. austrocoriaceum do TS.D.Soejasto ở Đại học Illinois thu hái ở Sarawak, Malaysia, các nhà hóa học ở NCI đã phân lập được một số coumarine có hoạt tính ức chế HIV, trong đó nổi bật nhất là calanolide A 8, hiện đang được thử lâm sàng ở NCI :



8

B.2. Michellamine B [4]

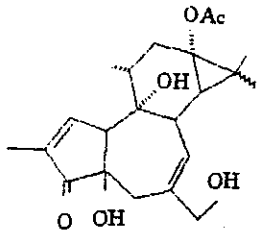
Từ các phân đoạn có hoạt tính kháng HIV của cây Ancistrocladus korupensis (Ancistrocladaceae) thu hái ở Cameroon, các nhà hóa học đã tách được Michellamine B.9 một hợp chất rất có triển vọng và đang được thử lâm sàng ở NCI.



Bên cạnh các michellamine, cây này còn chứa một số chất có hoạt tính chống sốt rét.

B.3. Prostratin [5]

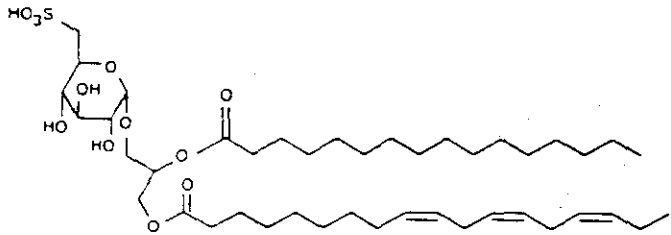
Prostratin 10 là một phorbol được phân lập từ cây Homalanthus nutans (Euphorbiaceae) :



10

B.4. Các sulfolipid [6]

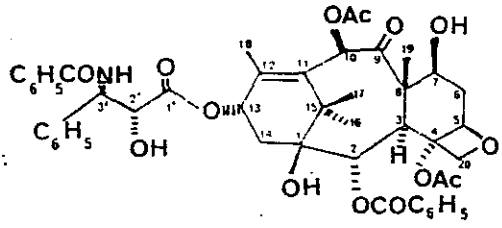
Từ một số tảo lam (cyanobacteria) trong đó có Phormidium tenue và Lyngbya lagerheimii, nhóm M.R.Boyd đã phân lập được một số sulfolipid 11 có hoạt tính kháng HIV :



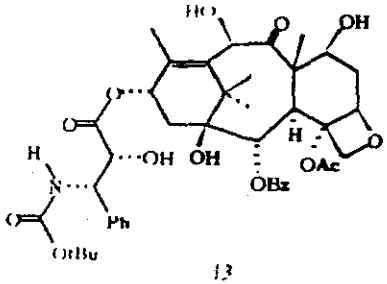
11

C. Taxol :

Taxol 12 được M.Wall phát hiện từ năm 1969, khi nghiên cứu các phân đoạn có hoạt tính chống phân bào của cây Taxus brevifolia (Taxaceae).



12



13

Tuy nhiên hợp chất này, cũng như nhiều hợp chất thiên nhiên khác có hoạt tính chống phân bào, hầu như đã bị lãng quên và chỉ được sống lại sau khi Susan Horwitz ở Albert Einstein College of Medicine ở New York phát hiện ra cơ chế tác dụng độc đáo của Taxol. Hiện nay Taxol đã được cấp giấy

phép sử dụng để chữa ung thư buồng trứng tại Mỹ. Từ lá cây Taxus baccata được trồng ở công viên, nhóm Potier đã phân lập được 10-deacetyl baccatin III, là dẫn chất có hàm lượng cao gấp mấy chục lần taxol, và đã chuyển hoá chất này thành taxol. Không những thế nhóm này đã tổng hợp được một dẫn chất mới có hoạt tính cao và ít độc hơn taxol đặt tên là Taxotere 13, và đã được cấp giấy phép sản xuất ở Pháp và Mỹ.

Trong thời gian qua, hợp tác với PTS Trần Ngọc Ninh ở Viện Sinh Thái và Tài nguyên, chúng tôi đã thu hái được mẫu Taxus chinensis và đã phân lập được 10-deacetyl baccatine III, là nguyên liệu quan trọng nhất hiện nay để tổng hợp taxol và taxotere, và taxol 7-xyloside, là một dẫn chất có hoạt tính chống ung thư quan trọng khác. Chúng tôi đang tiếp tục nghiên cứu các hợp chất khác trong cây Taxus chinensis và cây Taxus walliciana thu hái ở Lâm Đồng.

Lời cảm ơn : Đề tài này đã được Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia tài trợ một phần. Ngoài ra chúng tôi cũng ghi nhận sự hợp tác rất có hiệu quả của PTS Trần Ngọc Ninh, Viện Sinh thái và Tài nguyên và PTS Lê Thị Xuân ở Viện Hoá Hợp chất thiên nhiên, và nhóm nghiên cứu của Gs P. Potier ở Gif sur Yvette.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.B.Smith III et al. J.Am.Chem.Soc. 1991,113,209 2
2. R.W.Fuller et al. J.Med.Chem. 1994,4407
3. Y.Kashman et al J.Med.Chem. 1992,352735
4. K.P.Manfredi et al J.Med.Chem. 1991,34,3402
5. K.R.Gustafson et al J.Med.Chem. 1992,35,1978
6. K.R.Gustafson et al J.Nat.Cancer Inst, 1989,81.1254
7. G.Appendino, Fitoterapia 1993, Supplement No 1,1993,PP.5.

CÁC CHẤT CÓ HOẠT TÍNH SINH HỌC TỪ THỰC VẬT

Trần Văn Sung

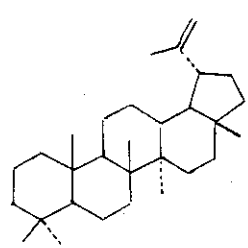
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

Biologically active substances from plants remain as one of the most important way to new active products. Vietnam is one of the most floristically diverse regions on this planet. The Vietnamese plant kingdom includes about 12.000 species. They are almost not yet chemically investigated. We have studied on several plant families like Araliaceae, Araceae, Scrophulariaceae, Guttiferae, Simaroubaceae, Euphorbiaceae, Betulaceae and Lauraceae. A series of new monoterpenes,sesquiterpenes, triterpenes and saponines were isolated and structurally elucidated.

I. HỌ NGŨ GIA BÌ (Araliaceae)

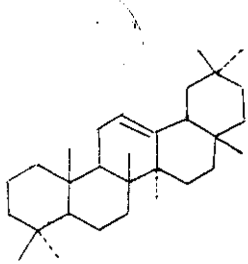
Trong quá trình tìm kiếm các chất có hoạt tính sinh học chúng tôi nghiên cứu họ Ngũ gia bì của Việt Nam. Đây là một họ thực vật lớn bao gồm 19 chi và 120 loài đã biết. Rất nhiều cây trong họ này đã được dùng trong các bài thuốc cổ truyền của nhân dân. Từ cây Ngũ gia bì gai (Acanthopanax trifoliathus) đã phân lập ra nhiều triterpene mới thuộc khung lupan (I).



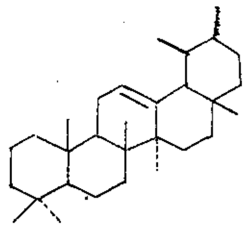
I

Từ cây chân chim (Schefflera octophylla) cũng phân lập được một loạt triterpene mới có khung lupan (I), oleanan (II) và ursan (III) cũng như các saponin của chúng. Trong số đó có cả các hợp chất chứa lưu huỳnh.

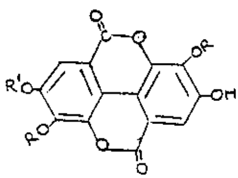
Từ cây Diplopanax stachyanthus không phân lập được các hợp chất triterpen như thông lệ đối với họ Ngũ gia bì, mà lại tìm thấy các dẫn xuất của axit ellagic (IV) và loganin (V).



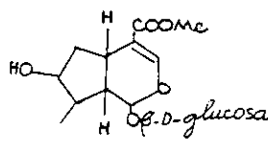
II



III



IV: R = H hoặc Me
R^1 = H hoặc β-glucosa

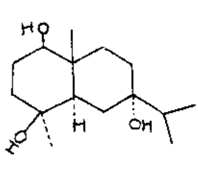


V

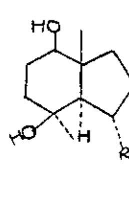
Kết quả này phù hợp với đề nghị của các nhà sinh học, đưa cây này ra khỏi họ Ngũ gia bì.

II. HỌ **Araceae**

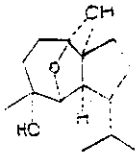
Từ cây thiên niên kiện (Homalomena aromatica) đã phân lập và xác định cấu trúc của β-sitosterolglycosid và 10 sesquiterpen khác, trong đó có 5 hợp chất sesquiterpene mới thuộc các khung cacbon khác nhau (VI-X)



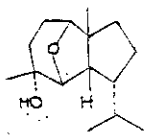
VI:



VII: R = CH= $C(CH_3)_2$
VIII: R = $CH_2-C(=CH_2)CH_3$



IX



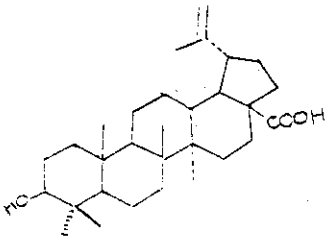
X

Hợp chất IX và X thuộc loại chất hiếm trong thiên nhiên có khung isodaucane.

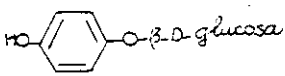
Điều lý thú là các hợp chất sesquiterpene có cùng khung cacbon như trên nhưng có cấu trúc lập thể ngược lại, đã được phân lập từ một loài tảo đỏ Laurencia subopposita. Hoạt tính sinh học của các hợp chất trên đang được nghiên cứu.

III. HỌ HOA MÕM CHÓ (Scrophulariaceae)

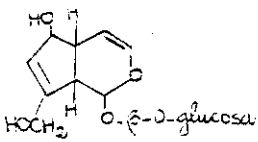
- Từ cây nhân trần (Adenosma caeruleum) đã phân lập được axit betulinic (XI), arbutin (XII), aucubin (XIII) và một monoterpenperoxid mới (XIV) bên cạnh hai hợp chất artefact XV và XVI.



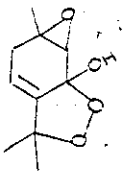
XI



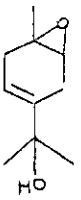
XII



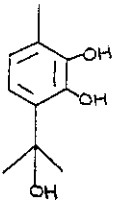
XIII



XIV



XV



XVI

Từ cây bồ bồ (Adenosma bidentata) cũng phân lập được lượng lớn axit betulinic (XI) và một số alcohol và axit béo khác. Đáng chú ý là axit betulinic và một số dẫn xuất của nó, theo kết quả nghiên cứu gần đây, có hoạt tính chống HIV. Trong một số cây thuốc khác của Việt Nam chúng tôi cũng phân lập được axit betulinic và đang liên hệ để thử hoạt tính chống HIV của chúng tại Việt Nam.

Những công trình nghiên cứu trên đây được tiến hành trong sự cộng tác với nhóm nghiên cứu của GS. TS. G. Adam (Institut für Pflanzenbiochemie, Halle/S., CHLB Đức) và GS. TS. W. Steglich (Institut für Organische Chemie, Universität München, CHLB Đức). Chúng tôi xin cảm ơn PTS. Trần Đình Đại, Viện Sinh thái và Tài nguyên đã giúp chúng tôi trong việc lấy và xác định các mẫu thực vật.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. V. Sung, W. Steglich, G. Adam, Phytochemistry 30, 2549-56 (1991)
2. T. V. Sung, W. Steglich, G. Adam, Phytochemistry 31, 227-231 (1992)
3. T. V. Sung, L. Kutschabsky, A. Porzel, W. Steglich, G. Adam, Phytochemistry 31, 1659-1661 (1992).
4. T. V. Sung, G. Adam, J. Nat. Prod. 55, 503-5 (1992)
5. A. Porzel, T. V. Sung, J. Schmidt, M. Lischewsky, G. Adam, Planta Med. 58, 481-2 (1992)

NGHIÊN CỨU VỀ THÀNH PHẦN HOÁ HỌC VÀ TÁC DỤNG SINH HỌC CỦA LÁ CHÈ DÂY

Phạm Thanh Kỳ Hoàng Tích Huyền, Phùng Thị Vinh,
Nguyễn Xuân Dũng, Nguyễn Thị Hà, Nông Hữu Đức
Trường đại học Dược Hà Nội

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây chè dây còn gọi là thau ra (Tày), khau dá (Nùng) chưa được ghi vào danh mục "Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam" của GS. Đỗ Tất Lợi (1) và những sách dược liệu khác. Cho tới nay chưa thấy có tác giả nào trong nước công bố về thành phần hoá học và tác dụng sinh học của chè dây. Chúng tôi đã lấy được mẫu cây có hoa, quả, phân tích đặc điểm thực vật và giáo sư Vũ Văn Chuyên đã định tên khoa học của cây chè dây là Ampelopsis cantoniensi(Hook et Arn.) Planch. Họ nho (Vitaceae) (2). Sau đây là kết quả nghiên cứu về thành phần hoá học và một số tác dụng sinh học của chè dây.

II. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU:

1. Về thành phần hoá học:

Qua phân tích định tính cho thấy trong lá chè dây có flavonoid, tanin, acid hữu cơ, đường ..., trong đó thành phần chính là flavonoid. Chúng tôi đã chiết xuất và phân lập được 2 flavonoid tinh khiết F_1 và F_2.

- Chất F_1: tinh thể hình kim, màu vàng, độ chảy 312-315°C.

Rf: 0,5 (SKLM: Silicagel GF_{254} (MERCK).

Hệ dung môi khai triển CH_3COOH: H_2O (15:85) soi dưới đèn tử ngoại có màu vàng và khi phun hỗn hợp acid oxalic - acid boric có phát quang màu vàng dưới đèn UV_{366}.

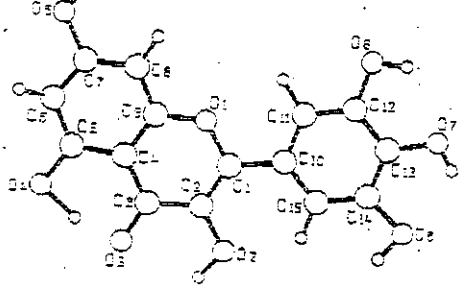
Phổ tử ngoại có λ_{max} (C_2H_5OH): 375,5 nm, 253,5 nm đặc trưng cho nhóm flavanol.

Phổ hồng ngoại cho các đỉnh đặc trưng: 3400, 3200, 1610, 1550, 1500, 1460, 1320, 1200cm^{-1}.

Phổ khối cho $[M + 1]^+ = 319$. Khối lượng phân tử của $F_1 = 318$ ứng với công thức $C_{15}H_{10}O_8$.

Phổ ^{13}C-NMR cho biết cấu trúc có 15 C, 4 nhóm CH và $^+$H-NMR đồng nhất với phổ của Myricetin chuẩn.

Phổ X-ray cho cấu hình lập thể: hình 1.



Hình 1

- Chất F_2: Tinh thể hình kim màu vàng nhạt, độ chảy: 255-257°C.

Rf: 0,2 (SKLM, Silicagel GF_{254} (MERCK), hệ dung môi khai triển CH_3COOH : H_2O (15:85) soi dưới đèn tử ngoại UV_{254} có màu nâu và phun hỗn hợp acid boric - oxalic có huỳnh quang nâu dưới đèn UV_{366}.

Phổ tử ngoại có λ_{max} (C_2H_5OH): 291 nm, 254 nm đặc trưng cho nhóm flavanol.

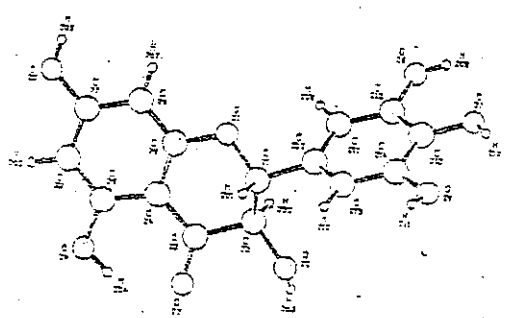
Phổ hồng ngoại cho các đỉnh đặc trưng: 3400, 3260, 1600, 1540, 1470, 1310, 1200 cm^{-1}.

Phổ khối cho $[M + 1]^+ = 321$. Khối lượng phân tử của $F_2 = 320$ ứng với công thức $C_{15}H_{12}O_8$.

Phổ ^1H-NMR chứng minh sự có mặt của 12H.

Phổ ^{13}C-NMR cho biết cấu trúc có 12C, 6 nhóm CH, không có CH_2 và CH_3.

Phổ nhiễu xạ Rơnghen (X-ray) đã xác định cấu hình của F_2 là 5, 7, 3', 4', 5' pentahydroxy-flovanol-3, (dihydromyricetin). [Hình 2].



Hình 2

2. Về tác dụng sinh học

2.1. Khảo sát khả năng làm giảm độ acid của dịch chiết

Chúng tôi đã khảo sát khả năng làm giảm độ acid của acid hydrocloric invitro của dịch chiết lá chè dây. Bằng cách đo lượng acid HCl tiêu thụ được bởi lượng dịch chiết từ 50g lá chè dây. Acid hydrocloric ở các độ pH = 1; 1,25 và 1,5.

Kết quả được ghi ở bảng 1.

Bảng 1: Khả năng làm giảm độ acid của chè dây

Số TT	pH dịch chiết lúc đầu	Lượng HCl tiêu thụ để hỗn hợp pH = 3		
		HCl có pH = 1	HCl có pH = 1,25	HCl có pH = 1,5
1	4,52	47,5	84,5	158,7
4	4,61	47,5	81,0	157,7
5	4,73	55,0	82,5	165,0
6	4,44	47,5	86,0	155,0
7	4,50	47,0	80,0	170,0
8	4,53	52,6	83,1	160,2
TB	4,57	49,35	83,38	158,17

2.2. Tác dụng kháng khuẩn

Dựa trên việc xác định vòng vô khuẩn tạo ra trên môi trường thạch để đánh giá tác dụng kháng khuẩn của mẫu thử:

- Mẫu thử: F_1; F_2; chế phẩm Ampelop (Am) pha ở nồng độ 1.

- Mẫu đối chiếu: Tetraxiclin (TX) và Erythromyxin (Er) pha nồng độ 2 UI/ml.

Kết quả được ghi ở bảng 2.

Bảng 2: Hoạt tính kháng khuẩn của F_1; F_2 và Am

Số TT	Chủng vi khuẩn	Dung dịch thử 1 %			Mẫu đối chiếu		
		F_1	F_2	Am	TX	Er	
1	S. aureus ATCC 12228	11,0	13,0	15,6	19,0		
2	S. aureus 10835	12,0	12,5	16,0	18,0		
3	S. aureus 108109	11,5	13,0	15,8	19,5		
4	S. aureus 10838	10,0	13,0	15,5	18,5		
5	E. Coli 0126-B16	0	12,0	14		0	
6	E. Coli 108-47	0	0	0		0	
7	Klepsiella	12,8	13,2	12,0		20,4	
8	Proteus mirabila	0	0	0			
9	Proteus 10864	0	0	0			
10	Samonella typhy	0	10	10			
11	Samonella typhy 10812	0	11	10			
12	Shigella	0	0	0			
13	Pseudomonas seroginose	0	0	0			
14	B. cereus ATCC 9946	13,0	14,0	18,0	22	8	
15	B. cereus ATCC 21178	13,2	13,8	17,0	20	18,2	
16	B. cereus ATCC 6633	13,8	13,2	18,5		18,2	
17	B. Subtilis 720	12,0	13,0	16,0		19,0	
18	B. pumilus ATCC 8241	12,0	14,2	17,0		15,0	
19	Cadida albicans ATCC 10231	9,0	11,0	11,0			

23. Hoạt tính chống oxy hoá (Anti oxydant activity - AOA)

Tiến hành xác định hoạt tính chống oxy hoá của các flavonoid F_1; F_2 và chế phẩm Ampelop (Am) trên ty thể tế bào gan. Chiết tách ty thể theo phương pháp của Johson và Lardy được Szabados cải tiến. Thực hiện phản ứng peroxy hoá lipit màn với thiobacbituric theo Buege và Aust (1978).

Kết quả được ghi ở bảng 3, 4, 5 (với AOA tính bằng phần trăm so với lô chứng là 0%).

Bảng 3: Hoạt tính chống oxy hoá của F_1

Thời gian phản ứng / Mẫu thử µg/mg protein ty thể	10'		20'		30'	
	MDA nmol	AOA %	MDA nmol	AOA %	MDA nmol	AOA %
0	2.43	0	2,32	0	3,79	
25	1.86	24.9	2.50	22.6	3.06	19.3
50	1.50	39.6	2.08	35.6	2.35	38.0
75	0.63	74.6	1.08	66.6	1.88	50.4
100	0.42	83.7	0.86	73.4	1.42	62.6

Bảng 4: Hoạt tính chống oxy hoá của F_2

Thời gian phản ứng / Mẫu thử µg/mg protein ty thể	10'		20'		30'	
	MDA nmol	AOA %	MDA nmol	AOA %	MDA nmol	AOA %
0	2.55	0	3.56	0	4,31	0
25	1.82	28.7	2,57	27.8	3,19	26.0
50	1.53	40,0	2.18	38.8	2,54	41.1
75	0.96	62.4	1.56	56.2	2.29	47.0
100	0,65	75.4	1,10	69.1	1.61	61.3

Bảng 5: Hoạt tính chống oxy hoá của chế phẩm Ampelop (Am)

Thời gian phản ứng / Mẫu thử µg/mg protein tỷ thể	10'		20'		30'	
	MDA nmol	AOA %	MDA nmol	AOA %	MDA nmol	AOA %
0	6,54	0	8,85	0	10,19	0
0.2	2.35	64,1	3,31	62,6	4.00	60,8
0.5	1.44	78.0	1,73	80,5	1,20	87,7
0.7	1,15	85,4	0,67	92,5	0,71	93,1
1,0	0,38	94.2	0,19	97,9	0,19	98,2

III. KẾT LUẬN

3.1. Về thành phần hoá học:

- Đã xác định thành phần hoá học trong lá chè dây có favonoid, tanin, đường khử ..., trong đó flavonoid là thành phần chính.

- Đã chiết xuất flavonoid toàn phần và phân lập được 2 flavonoid tinh khiết F_1 và F_2.

- Dựa trên cơ sở phân tích của các phổ UV, IR, MS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR và X-ray xác định cấu trúc hoá học của F_1 là Myricetin. F_2 là dihydromyricetin.

3.1. Về tác dụng sinh học:

- Dịch chiết lá chè dây có tác dụng làm giảm độ acid của HCl

- Flavonoid của chè dây (F_1, F_2) và chế phẩm ampelop có tác dụng ức chế một số chủng vi khuẩn thử (11/19 chủng đã thử)

- Flavonoid F_1 và F_2 và chế phẩm ampelop có hoạt tính chống oxy hoá tăng theo nồng độ chất thử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Tất Lợi: Những cây thuốc và vị thuốc V.N. NXB Y học 1992.

2. Phạm Thanh K và CS: Tạp chí Dược học số 2/1993, tr.10

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VỀ MỘT VÀI CÂY THUỐC DÂN TỘC CỦA VIỆT NAM

Trần Văn Sung, Nguyễn Minh Phương
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

ABSTRACT

RESULTS IN THE RESEARCH OF SOME VIETNAMESE TRADITIONAL MEDICINAL PLANTS

3-O-β-D-glucopyranosyl-β-sitosterol and its 6'-O-palmitoyl derivative are isolated and characterized from the methanol extract of Eleucine indica (L.) Gaertn (Poaceae) and Phyllanthus urinaria (L.) (Euphorbiaceae). These plants are studied chemically for the first time.

A new compound, perforatinolon is isolated from the acetone extract of Harrisonia perforata (Simaroubaceae). Its structure is determined by spectroscopic methods.

Beside the saturated aliphatic acides and unsaturated aliphatic alcohol, betulinic acid was isolated and characterized from Adenosma capitatum Benth. (Scrophulariaceae). According to the American Scientists this compound has high activity against virus HIV. The bioassay of this substance will be done in near future in Vietnam.

I. GIỚI THIỆU CÂY:

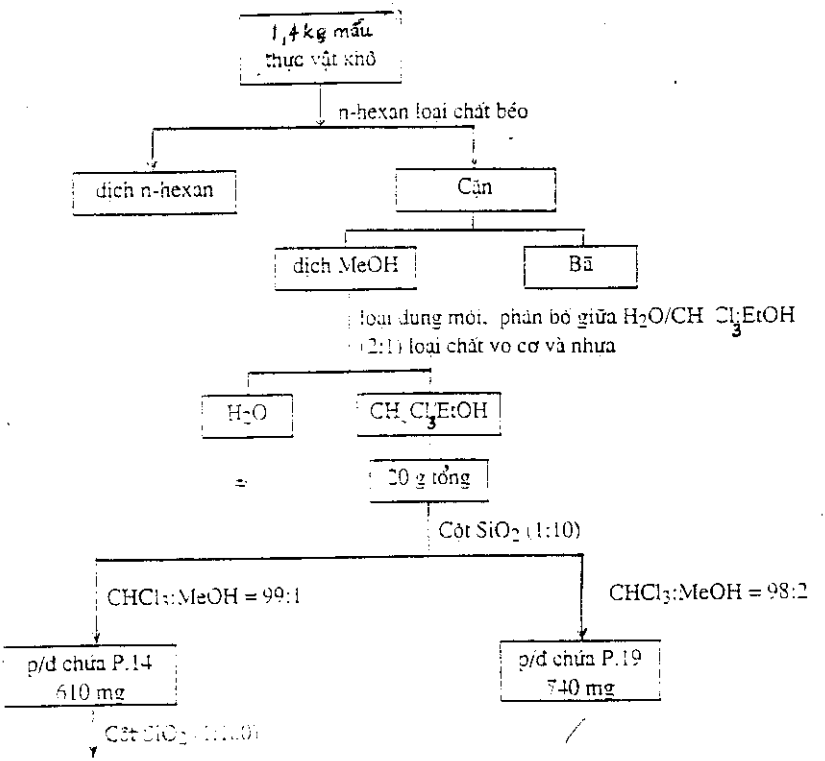
1. Cỏ mần trầu, có tên khoa học là Eleucine indica (L. Gaertn (họ Poaceae), mọc thành cụm, cao chừng 15-60cm. Mọc hoang ở Việt Nam và các nước nhiệt đới. Công dụng: dùng toàn cây để chữa sốt, lợi tiểu, đau bụng [1,2]. Mẫu được thu hái tháng 12/1992 tại Nghĩa Đô.

2. Chó đẻ răng cưa: tên khoa học là Phyllanthus urinaria (L.) (họ Euphorbiaceae). Là 1 loại cỏ cao chừng 30 cm. Có 1 hàng qua treo lưng lăng dưới lá: "Hạ diệp châu: hạ: dưới, diệp = lá, châu = hạt". Mọc hoang ở Việt Nam và các nước nhiệt đới.

   Công dụng: giã với muối chữa đinh rau, chữa gan, sốt, đau mắt, rắn cắn [1]. Mẫu thu hái 1/1993 ở Hà Nội.

II. CHIẾT TÁCH

Quy trình chiết tách Eleocine indica và Phyllanthus urinaria tương tự như nhau



- 34 mg P.14 (tinh thể hình kim, axeton)
- m.p. 150-153°C
- $[\alpha]_D^{25}$ -35° (c=0,80 pyridin)

Rửa nhựa = chlorophyll bằng MeOH → 176mg.

- 32 mg (kết tinh trong $CHCl_3$/MeOH (vô định hình)
- m.p. 285-290°C
- $[\alpha]_D^{24}$ -55° (pyridin,c=0,60)

III. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN:

1. P-19:

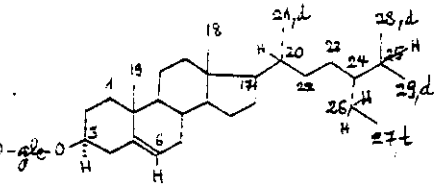
Hợp chất P.19 cho một pic ion phân tử tại m/z 576 (M^+) và những mảnh chính tại m/z 414 [β-sitosterol], 396-[β-sitosterol-H_2O] (100%), 394 [stigmasterol-H_2O] (30%), 382 [campesterol-H_2O] (30%).

576-396 = 180; glucosa → β-sitosterol glucosid.

Qua khối phổ chứng tỏ phần aglycon gồm chủ yếu là β-sitosterol (100 %) lẫn 2 sterol khác có R_f trùng nhau (30%).

2. ^{1}H-NMR:

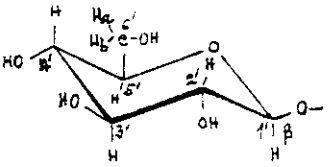
Mẫu được đo ở máy 500 MHz trong DMSO-d_6, có các thông số như điểm chảy, góc quay cực $[\alpha]_D$, MS, và ^{1}H-NMR đều giống như tài liệu (3).



Cụ thể các đỉnh singulett tại 0.82 và 0.95 ppm là của 18-H_3 và 19-H_3. Các dublett 0,80; 0.90 và 1.0 là của các proton methyl 21,28 và 29. Có một triplett của proton methyl 27 tại 0.82 ppm do tương tác với 2 proton 26.

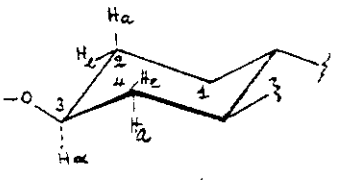
Các chuyển dịch hoá học trùng lặp nhau từ 2.9-3.6 ppm là của phần đường và H-3α-sitosterol, phần này sẽ xin nói sau. Proton anomer H-1' của đường là một dublett xuất hiện ở 4.2 ppm với hằng số tương tác J = 7.9 Hz. Một triplett ở 4.4 ppm với J = 5.5 Hz là tín hiệu của 6'-OH do tương tác với H-6'a và H-6'b. Tại 4.8 ppm xuất hiện tín hiệu của các proton 2'-OH, 3'-OH và 4'-OH. Proton H-6 là một dublett rộng tại 5.3 ppm với J = 5 Hz.

Đường:



Tại δ = 2.8 ppm proton 2' tương tác với proton anomer thành dublett: dublett đó tương tác với proton 3' thành dublett của dublett và chúng lại tương tác tiếp với proton 2'-OH thành ddd.

Tương tự như thế, proton 3' xuất hiện tại δ = 3.1 ppm (ddd) proton 4' tại 3.0 ppm (ddd) proton 5' tại 3.05 ppm (ddd), proton 6'a tại 3.39 ppm (ddd), proton 6'b tại 3.63 (ddd).



Riêng proton 3α tương tác với 2 proton axial ở vị trí 2 và 4 thành 1 triplett, sau đó H-3α lại tương tác với 2 proton equatorial thành 1 triplett nữa. Do đó trên phổ xuất hiện triplett của triplett rất đặc trưng cho H-3α ở 3.45 ppm.

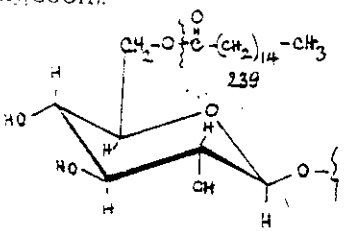
Phần đường còn được xác định chi tiết trong phổ ^{1}H-^{1}H-2D-COSY, khẳng định hợp chất chứa glucopyranosa.

Tiến hành thuỷ phân P.19 với 2N H_2SO_4 | n-propanol trong 4,5h thu được β-sitosterol (giống TLC với chất chuẩn).

Kết luận: Hợp chất thu được là 3-O-β-D glucopyranosyl-β-sitosterol có công thức như trên

2. P.14:

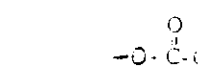
Hợp chất P.14 có một pic ion phân tử tại m/z 814 (M^+), một mảnh tại 576 (β-sitosterolglucosid). Chứng tỏ P.14 cũng là 1 glucopyranosid. Tuy nhiên, trên phổ MS còn có mảnh 239 phù hợp với khối lượng của axit palmitic ở dạng liên kết ester ($C_{15}H_{31}COOH$).



Vấn đề là ester đó được gắn ở nhóm OH nào. Còn lại có tất cả các mảnh m/z: 414 [β-sitosterol]; 396[β-sitosterol-H_2O] (100%), 394 [stigmasterol-H_2O] (30%) và 382 [campesterol-H_2O] (35%) giống như P.19.

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$)

Các proton methyl cho các pic giống P.19. Tại δ = 1.25 ppm có một tín hiệu rộng cao của 26 proton [-CH_2)$_{13}$-] của mạch nhánh axit béo. Tại δ = 2.35 ppm (2H) có một triplett với J = 7.5 Hz đặc trưng của proton α :



do tương tác với các proton của nhóm CH_2 bên cạnh. Phần proton của đường và H-3α xuất hiện tại 3.36-3.56 ppm (5H). Proton anomer ở 4.38 ppm với J = 7.5 Hz là một dublett do tương tác với H-2'. Tại 5.37 ppm có một dublett rộng là của H_6 do tương tác với 2H-7.

Riêng 2 proton H-6'a và H-6'b so với P.19, do proton 6'-OH được thay thế bởi nhóm palmitoyl, độ âm điện tăng lên làm chuyển dịch hoá học chuyển về trường thấp (Δδ ≈ 1 ppm).

	β-sitosterolglucosid		6'-O-palmitoyl-β-sitosterolglucosid	
H	δ (DMSO-d_6)	J (H,H)	δ ($CDCl_3$)	J(H,H)
6'a	3.39	1.6 (5',6'b)	4.26	4.6 (5',6'b)
6'b	3.63	11.0 (6'a,6'b)	4.50	12.1 (6'a, 6'b)

Điều đó chứng tỏ phần palmitoyl được liên kết ở nhóm 6'-hydroxy.

Kết luận: P.14 là 6'-O-palmitoyl-3-O-β-D-glucopyranosyl-β-sitosterol.

Kết quả đã được đăng trong tạp chí Planta Medica Vol. 60, 498 (1994).

3. Cây đa đa:

Tên khoa học là Harrisonia perforata. (Blanco) Merr. Họ Simaroubaceae.

Là một cây dây leo, có 2 gai liền nhau. Mọc hoang ở vùng rừng phía bắc và miền trung nước ta. Được dùng để chữa sốt và ghẻ. Ở Indonesia và Philipin vỏ thân dùng chữa ta và lỵ [4].

Cách đây ít lâu, chúng tôi đã tách ra từ lá của cây này một hợp chất đặt tên là perforatin. Bằng các phương pháp đo phổ và nhiễu xạ rơnghen, hợp chất đã được xác minh là có khung limonoid mới với mạch nhánh là vòng furan [5].

Gần đây chúng tôi đã tách thêm được một hợp chất nữa, bằng các phương pháp đo phổ cũng chứng minh là cùng có khung limonoid như perforatin.

Sự khác nhau là ở chỗ mạch nhánh của hợp chất mới là một vòng hydroxylacton. Kết qua này sẽ được đăng trong tạp chí Phytochemistry, London, Nr. 1, 1995

4. Bồ bồ:

Tên khoa học là Adenos ma capitatum Benth. Họ Hoa Mõm chó (Scrophulariaceae).

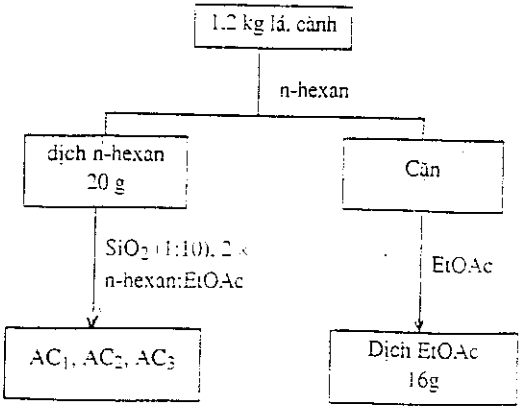
a- Giới thiệu cây:

Là một loài cỏ cao 15-70 cm, mọc hoang ở Vĩnh Phú, thu hái vào mùa hè, mùi thơm.

Công dụng: tăng thải độc của gan, chống viêm, kháng khuẩn (lỵ) giảm loét dạ dày (1).

Thu mua: mùa hè 1994 ở phố Lãn Ông, Hà Nội

b. Chiết tách:



AC_1: các alcol béo không no

AC_3: hỗn hợp các axit béo no

AC_2: m.p. 278-280°C (MeOH)

Thu 21 mg

Xác định cấu trúc bằng các phương pháp phổ MS, NMR và so sánh với mẫu chuẩn.

→ axit betulinic: là 1 triterpenoid

↓

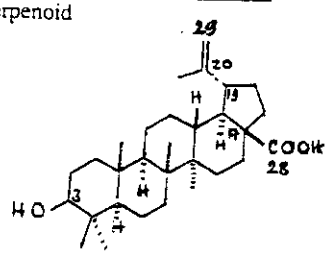
Cặn

↓ MeOH

Dịch MeOH
107 g

↓ phân bố H_2O/CH_2Cl_2-EtOH

22 g



Theo công trình nghiên cứu của các nhà khoa học Mỹ [6], hoạt chất này có tác dụng chống virus HIV. Chúng tôi sẽ tìm cách thử hoạt tính này ở Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Những công trình nghiên cứu trên đây đã được thực hiện với sự hợp tác của nhóm nghiên cứu của GS. TS. G. Adam. Viện Sinh hoá Thực vật Halle. Cộng hoà Liên bang Đức và GS. TS. M. Sargent. trường Đại học Tổng hợp Tây Úc. Perth.

Chúng tôi cảm ơn PTS. Trần Đình Đại đã giúp chúng tôi thu hái và xác định mẫu thực vật.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Tất Lợi. Cây thuốc và vị thuốc Việt Nam. Nhà xuất bản KHKT Hà Nội. tr. 115 và 689. 1991.
2. Bùi Xuân Chương. Đỗ Huy Bích. Cây thuốc Việt Nam. Viện Dược liệu. 1990
3. Du Shang-jiang. Gavibaldi. P. and Jommi. G. (1986). Planta Med. 317-320.
4. Lily. M. Perry. Medicinal Plant of East and Southeast Asia. 1980. 382.
5. Lindsay T. Byrne. Mai Văn Trì. Nguyễn Minh Phương. Melvyn V. Sargent. Brian W. Skelton and Allan H. White Aust. J. Chem. 1991. 44. 165-169.
6. T. Fujioka. Y. Kashiwada. R. E. Kikuskie. L. M. Cosentino. L. M. Bailas. J. B. Jiang. W. P. Janzen. I. S. Chen and K. H. Lee J. Nat. Prod., Vol. 57, No2, p. 243. 1994

XÁC MINH CẤU TRÚC CỦA 3,5-DIBROM-4-AMINOACETOPHENON, ω-BROM-3,5-DIBROM-4-AMINOACETOPHENON VÀ ω-CHLOR-3,5-DIBROM-4-AMINOACETOPHENON BẰNG PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

Chu Đình Kính, Mai Nghi, Phạm Hoàng Ngọc, Thành Thu Thuỷ

Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

Structure elucidation of 3,5-dibrom-4-aminoacetophenon, ω-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon and ω-chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon by NMR-spectroscopy.

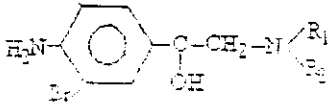
3,5-Dibrom-4-aminoacetophenon (I), ω-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (II) and ω-chlor-3,4-dibrom-4-aminoacetophenon (III) were prepared. Their structures were studied by ^{1}H-and ^{13}C-NMR-spectroscopy as well as by ^{1}H-^{1}H-COSY and ^{1}H-^{13}C-COSY methods.

The NMR-spectroscopy also enable us to investigate some interesting effects of the solvents on the NMR-spectra of (II). However, it is necessary that these solvent effects should be studied in more detail.

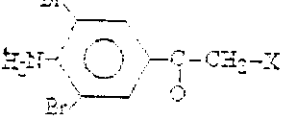
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các hợp chất dạng 1-(amino-dihalo-phenyl)-2-aminoetanol và các muối cộng hợp axit của chúng từ lâu đã được chú ý tổng hợp và thử hoạt tính. Một số chất dạng này đã được sản xuất và sử dụng làm chất kích thích hoạt động tim mạch [1].

Gần đây một nhóm các nhà khoa học ở Viện Hoá học-Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia đã tiến hành việc tổng hợp và khảo sát mối tương quan cấu trúc - tính chất của họ chất này. Đối tượng của họ là nhóm chất 1-(4'-amino-3',5'-dibromophenyl)-2-alkylaminoetanol (a) và họ đã chọn điểm xuất phát là các hợp chất trung gian dạng ω-halo-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (b) [2].

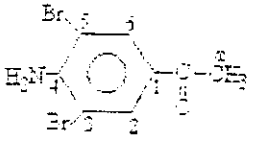


(a)

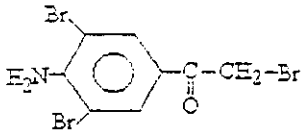


(b)

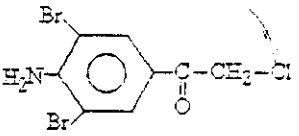
Công trình này thông báo kết quả khảo sát phổ cộng hưởng từ hạt nhân một và hai chiều [^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-^{1}H-COSY và ^{1}H-^{13}C-COSY của các hợp chất (I), (II) và (III)].



(I)



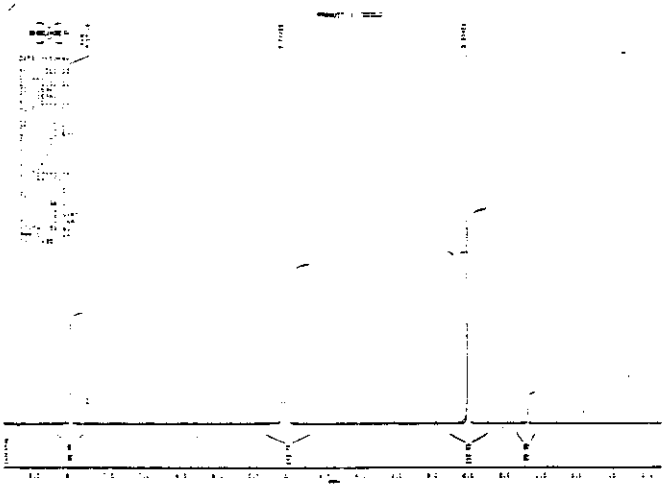
(II)



(III)

2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Phổ proton của (I) được chỉ ra ở hình 1. Do tính đối xứng của phân tử phổ rất đơn giản, chỉ bao gồm 3 tín hiệu đơn ở các độ dịch chuyển hoá học 2,504; 5,062 và 7,006 ppm.



Hình 1: Phổ ^{1}H-NMR của (I)

Dễ dàng thấy 3 tín hiệu trên tương ứng với: 2,504 ppm → $-CH_3$, 5,062 → $-NH_2$ và 8,006 ppm → H_2 và H_6. Điều đó khẳng định 2 nguyên tử brom đã được thế đối xứng. Điều cần làm rõ là 2 nguyên tử brom được thế ở 3 và 5 hay ở 2 và 6 ? Với sự gần đúng định tính, có thể sử dụng quy tắc Shoolery [3].

$$\delta = \delta_{chuẩn} + \Sigma S(\delta)$$

δ : dịch chuyển hoá học của proton đang xét

$\delta_{chuẩn}$: dịch chuyển hoá học khi không có nhóm thế

$S(\delta)$: các số hạng cộng tính của các nhóm thế.

Trong trường hợp đang xét, nếu 2 proton còn lại của nhân benzen ở các vị trí 2 và 6 thì nhóm $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ ở vị trí ortho có $S(\delta)$ = +0,64, nhóm $-NH_2$ ở vị trí meta có $S(\delta)$ = -0,24 còn –Br ortho có $S(\delta)$ = 0,22 và -Br para có $S(\delta)$ = -0,03. Vì $\delta_{chuẩn}$ là dịch chuyển hoá học của proton trong phân tử benzen có giá trị bằng 7,27 ppm [4] nên trong trường hợp H_2 và H_6 ta có:

$\delta_{H_2, H_6} = 7,27 + 0.64 - 0,24 + 0.22 - 0,03 = 7,86$ ppm

Tương tự như vậy, từ các giá trị thực nghiệm của Sternhell [4] ta có:

$\delta_{H_3, H_5} = 7,27 + 0,09 - 0,75 + 0.22 - 0,03 = 6,80$ ppm

Những kết quả trên đây tuy không đáng tin cậy về mặt định lượng nhưng có thể dẫn tới một kết luận định tính: So với độ dịch chuyển hoá học của proton trong phân tử benzen (δ = 7,27 ppm), trong trường hợp đang xét, nếu 2 proton còn lại ở các vị trí 3 và 5 thì tín hiệu dịch chuyển về phía trường thấp. Tín hiệu thực nghiệm ở vị trí 8.006 ppm, do vậy có thể tin tưởng rằng 2 nguyên tử brom đã được thế ở 3 và 5. [Kết luận trên có thể kiểm tra dễ dàng nếu sử dụng một số kỹ thuật phổ hai chiều tương ứng. Tuy nhiên điều đó là không cần thiết vì giá thành quá cao [5], [6].

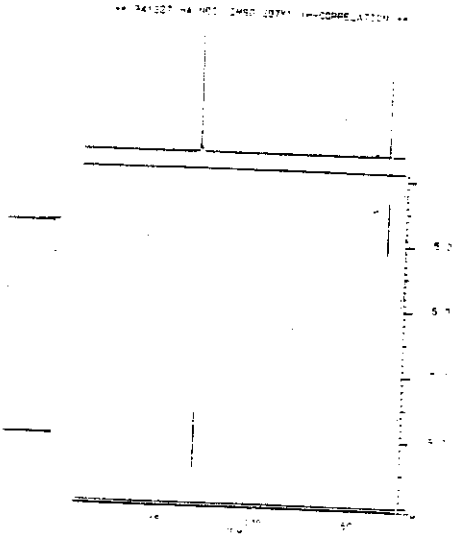
Kết quả rút ra từ các dạng phổ ^{13}C khác nhau (GATEDEC, INVGATE, DEPT) cũng khẳng định cấu trúc I (xem bảng độ dịch chuyển hoá học).

Phổ proton của II và III. do tính đối xứng của phân tử, cũng chỉ bao gồm 3 tín hiệu đơn tương tự với I. Ở II tín hiệu $-CH_2-Br$ ở vị trí δ = 4.317 ppm còn ở III tín hiệu $-CH_2-Cl$ ở vị trí δ = 4.571 ppm

Ở các phổ ^{13}C của 3 chất I. II. III sự thay đổi rõ rệt chỉ xảy ra ở 3 tín hiệu tương ứng $-CH_3$ (I) (δ = 25,997 ppm). $-CH_2Br$ (II) (δ = 29.894 ppm) và $-CH_2Cl$ (III) (δ = 45.081ppm).

Để kiểm tra tính đối xứng và mối tương quan giữa tín hiệu cộng hưởng proton và cộng hưởng ^{13}C, phổ ^1H-^1H-COSY và ^1H-^{13}C-COSY đã được ghi (hình 2 và hình 3). Những phổ này không đưa lại thông tin gì mới. tuy nhiên tập hợp các thông tin thu được từ các dạng phổ đã ghi đã cho phép khẳng định ba cấu trúc (I), (II) và (III) nêu trên. Số liệu phổ của ba cấu trúc (I), (II) và (III) được đưa ra ở bảng dưới.

Hình 2: Phổ ^1H-^1H COSY của (I)



Hình 3: Phổ ^{1}H-^{13}C COSY của (II)

Độ dịch chuyển hoá học ^{1}H và ^{13}C của các cấu trúc I, II, III

Vị trí	δ ppm					
	^{1}H			^{13}C		
	I	II	III	I	II	III
1				145.898	146.408	145.674
2, 6	8.006	8.038	8.013	132.509	133.140	132.770
3, 5				107.668	107.672	107.690
$-NH_2$, 4	5.062	5.182	5.178	128.594	125.069	125.300
C = O				194.240	187.694	187.452
ω	2.504	4.317	4.571	25.997	29.894	45.081

Ngoài những phổ được ghi với mục đích xác minh cấu trúc như đã nêu trên, riêng mẫu (II) đã được ghi thêm một số phổ ^{1}H và ^{13}C trong các dung môi khác nhau ($CDCl_3$, C_6D_6, DMSO-d_6). So với phổ ghi trong dung môi $CDCl_3$, phổ ghi trong dung môi C_6H_6 không có thay đổi gì đặc biệt. Riêng với dung môi DMSO-d_6 cả phổ ^{1}H và phổ ^{13}C đều có những biến đổi rõ rệt. Nhiều tín hiệu dịch chuyển đáng kể, đồng thời xuất hiện thêm nhiều tín hiệu phụ. Trong phổ ^{13}C, tín hiệu tương ứng với C_ω không còn được nhận thấy ở vùng lân cận của vị trí cũ (δ ≈ 30 ppm). Để giải thích những biến đổi này cần có những thí nghiệm kiểm tra và những phổ ghi theo những định hướng mới.

3. PHẦN THỰC NGHIỆM

a- Các mẫu ghi phổ (I), (II), (III) đều được tổng hợp tại phòng thí nghiệm Hoá sinh - Hữu cơ thuộc Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia.

b- Phổ ^{1}H-NMR và ^{13}C-NMR của (I), (II), (III) được ghi trên máy BRUKER-250-MHz trong dung môi $CDCl_3$ tại trường Đại học Paris-6, Cộng hoà Pháp.

Phổ ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-^{1}H-COSY, ^{1}H-^{13}C COSY của (II) trong các dung môi $CDCl_3$, C_6D_6, DMSO-d_6 được ghi trên máy BRUKER-200-MHz tại phòng thí nghiệm Cộng hưởng từ hạt nhân thuộc Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm thành phố Hồ Chí Minh.

4. KẾT LUẬN

Bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân các cấu trúc (I), (II) và (III) đã được xác nhận. Trong các dung môi khác nhau, đặc biệt trong dung môi DMSO-d_6 phổ cộng hưởng từ hạt nhân của (II) có những biến đổi đáng kể. Để có thể rút ra những kết luận về hiệu ứng dung môi cần có thêm những khảo sát chi tiết.

Chân thành cảm ơn tiến sĩ Trần Ngọc Bửu và kỹ sư Nguyễn Ngọc Thanh phòng thí nghiệm Cộng hưởng từ hạt nhân thuộc Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm thành phố Hồ Chí Minh đã giúp đỡ ghi phổ và có những ý kiến trao đổi bổ ích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Johannes Keck, Gerd Krüger and Hans Machledt.
US Patent 3, 536, 712 (Oct. 27, 1970)

2. Chu Đình Kính, Mai Nghi, Phạm Hoàng Ngọc, Thành Thu Thuỷ
Bài sẽ đăng trong Tạp chí Hoá học (1995)

3. Harald Günther
NMR-Spektroskopie. Georg Thieme Verlag Stuttgart (1973) tr. 100

4. S. Sternhell
Quart. Rev. 23, 236 (1969)

5. Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen and Alexander Wokaun.
Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions
Clarendon Press, Oxford. (1987)

6. Mehato, S.B. and Nandy, A. K.
Phytochemistry 30, 135 (1991)

NGHIÊN CỨU CHIẾT TÁCH RUTIN CHẤT LƯỢNG CAO TỪ NỤ HOÈ

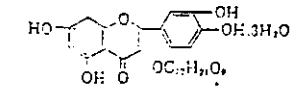
Phạm Gia Điền, Đỗ Quốc Việt, Trần Khắc Vũ, Nguyễn Thị Hạnh
Phòng Công nghệ các hoạt chất sinh học - Viện Hoá Học
Nguyễn Quyết Chiến
Xí nghiệp tinh dầu - Trung tâm KHTN - CN quốc gia

I. Đặt vấn đề :

Cây hoè có tên khoa học là Sophora Japonica (L) mọc nhiều ở Trung quốc, Triều tiên, Nhật bản...Có thấy ở nhiều nơi nước ta, song được trồng nhiều ở Thái bình, Nam hà, Nghệ an...

Hàm lượng Rutin trong nụ hoè Việt nam khoảng 28%, là thành phần chủ yếu của nụ hoè. Ngoài ra trong nụ hoè còn có các thành phần khác như: betutin là dẫn chất của triterpen nhóm lupan, sophoradiol dẫn chất nhóm olean, các chất nhựa nhầy : pectin, pectate ...

Công thức cấu tạo của Rutin là :



$C_{27}H_{30}O_{16}.3H_2O$ Mol. wt. 664.59

Tên khoa học: 3-Rhamoglucoside 5,7,3,4 tetrahydroxy flavonol . Các nhà khoa học cho biết Rutin có tác dụng vitamin P mạnh nhất và đã chứng minh được tính không độc của nó đối với cơ thể con người.

Để có Rutin, nước ta chủ yếu lấy từ nguồn nguyên liệu là nụ hoè, song phương pháp chiết tách còn theo nhiều qui trình khác nhau, tuỳ thuộc vào mục đích, yêu cầu và năng lực của từng đơn vị.

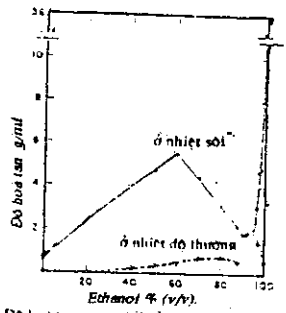
Vì vậy trước yêu cầu nâng cao chất lượng sản phẩm nội địa và đáp ứng các tiêu chuẩn xuất khẩu, chúng ta cần phải nghiên cứu và tìm ra một phương pháp chiết suất tối ưu, bảo đảm chất lượng cao, hiệu suất thu hồi tốt, qui trình đơn giản, đạt hiệu quả kinh tế cao.

II. Kết quả nghiên cứu và thảo luận:

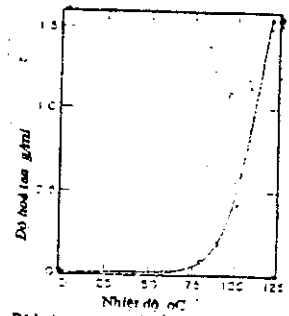
1. Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

Rutin ít tan trong nước (1/10000), tan trong nước sôi (1/100) trong cồn lạnh (1/650) trong cồn nóng (1/60). Vì thế nó bị kết tủa trong nước và cồn lạnh. Không tan trong ete,benzen, tetrachlorua carbon.

Các hình vẽ 1và 2 cho ta thấy độ hoà tan gần đúng của Rutin trong dung dịch ethanol và nước tương ứng với nhiệt độ sôi của dung dịch và nhiệt độ thường.



Hình 1. Độ hoà tan tương đối của Rutin trong dung dịch ethanol



Độ hoà tan tương đối của Rutin trong nước.

Dựa trên độ hoà tan của Rutin trong các loại dung môi mà người ta đã tiến hành theo các cách khác nhau phù hợp với điều kiện của mình

Ta có thể xếp thành ba loại chính như sau:

+Phương pháp chiết bằng nước.

+Phương pháp chiết bằng dung môi hữu cơ

+Phương pháp chiết bằng dung dịch kiềm.

1.1 Phương pháp chiết bằng nước:

Cách làm này có lợi là không bị dính chlorophil song lại lẫn nhiều chất khác như :pectin, pectate ...Các chất thường gọi là nhựa cây này hay tách ra cùng Rutin khi chiết bằng nước, dẫn đến làm giảm hàm lượng Rutin trong sản phẩm kết tinh, làm xạm đen và keo dính sản phẩm

Ưu điểm là dùng dung môi rẻ tiền dễ kiếm.

Nhược điểm :Đòi hỏi lượng nước lớn, dun nấu trên thiết bị cồng kềnh.

Hiệu suất chiết tách thấp.Sản phẩm chỉ đạt chất lượng thô.

1.2 Phương pháp chiết bằng dung môi hữu cơ.

Người ta thường dùng ethanol là chủ yếu. Có một số tác giả khác lại dùng methanol hoặc isopropanol để chiết. Song các dung môi này hay hoà tan lướn chlorophil, sắc tố và chất béo mà ta cần loại bỏ

Do vậy phải tinh chế lại bằng cách sau :

-Kết tinh lại bằng nước.

-Dùng các dung môi hữu cơ khác như etc, tetrachlorua carbon

1.3 Phương pháp chiết bằng dung dịch kiềm

Người ta diệt men bằng acid loãng rồi ngâm chiết Rutin bằng dung dịch kiềm ở nhiệt độ thường. Acid hoá dịch chiết thu Rutin thô, rồi đem tinh chế bằng cồn để thu Rutin tinh khiết bảo đảm tiêu chuẩn kỹ thuật.

Quy trình này có ưu điểm là dung môi dễ kiếm rẻ tiền, tiết kiệm nhiên liệu, năng lượng Trang thiết bị đơn giản.

Nhược điểm :

-Phải khống chế độ pH thích hợp, chính xác khi acid hoá kết tủa Rutin từ dung dịch kiềm để tránh thuỷ phân thành quecetin.

-Vẫn phải dùng cồn etylic để tinh chế, gây mất mát sản phẩm, dung môi...

2. Phương pháp chiết tách Rutin chất lượng cao từ nụ hoè được nghiên cứu ứng dụng tại Phòng Công nghệ các hoạt chất sinh học.

Để tìm ra được một phương thức chiết suất thích hợp với điều kiện và hoàn cảnh nước ta, chúng tôi đã lần lượt thử nghiệm lại các phương pháp đã nêu sơ lược ở trên và đã rút ra được những ưu, nhược điểm của từng phương pháp. Từ đó tiến hành phân tích kĩ lưỡng các yếu tố liên quan và trên cơ sở các tính chất hoá lý của Rutin, chúng tôi nhận thấy rằng những điểm mấu chốt cần giải quyết là :

-Xác định độ hoà tan chọn lọc trong các dung môi của Rutin và các tạp chất khác có trong nụ hoè.

- Khống chế được môi trường, các tác nhân gây ra sự thuỷ phân Rutin thành Quecetin.

-Loại bỏ các tạp chất, làm tăng hàm lượng Rutin đạt > 95%.

Sau một thời gian thí nghiệm so sánh, có tính toán đến các yếu tố công nghệ, kinh tế , an toàn, chúng tôi quyết định chọn nước qua sử lý làm dung môi chiết suất Rutin với những lý do như sau :

a. Quan sát đồ thị đã cho ở hình 2, ta có thể thấy độ hoà tan của Rutin tăng nhanh từ nhiệt độ hơn 100 oC trở lên; thí dụ : 1.0g/ 100ml ở 100 oC, 1.5g/ 100 ml ở 120 oC.... Cần phải thấy lại một điều là tan lẫn vào dung môi nước không chỉ có mình Rutin mà còn có các tạp chất khác hoà tan. Vì vậy khi ta tăng nhiệt độ nhằm tăng độ hoà tan Rutin thì cũng tức là làm tăng sự lẫn tạp của các chất khác : nhựa cây, quecetin, ...

Cần phải nhắc lại một điều là tan lẫn vào dung môi nước không chỉ có mình Rutin mà còn có các tạp chất khác hoà tan. Bởi vậy khi ta tăng nhiệt độ nhằm tăng độ hoà tan Rutin thì cũng tức là làm tăng sự lẫn tạp của các chất khác : nhựa cây, queccetin, ...

b. Sử dụng nước làm dung môi chiết có các ưu điểm sau:

* Mặc dù phải qua khâu sử lý thành nước tinh khiết, song nước vẫn là loại dung môi dễ kiếm, rẻ tiền, tỷ lệ clorophil tan lẫn ít, bảo đảm nhỏ hơn 0,004 %.

* Sử dụng nước chiết an toàn, không gây cháy nổ.

* Không lẫn các dung môi hữu cơ gây độc còn trong dược liệu và bảo đảm an toàn môi trường khi chiết tách.

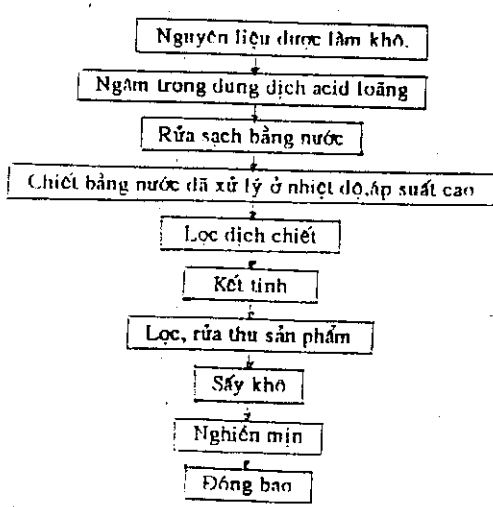
c. Các nhược điểm vốn có của phương pháp này sẽ được khắc phục bằng các giải pháp kỹ thuật công nghệ.

Nhiệt độ thích hợp được chọn là trên 100 oC , tương ứng với áp suất khoảng từ 1 - 5 at. Trong điều kiện kỹ thuật này ,cho phép tăng độ hoà tan của Rutin và thu nhỏ được kích thước thiết bị chiết tách .

Lượng queccetin có trong sản phẩm phụ thuộc chủ yếu vào hai yếu tố : Độ pH của môi trường và các men tự do có trong nguyên liệu nụ hoè . Hai tác nhân này tồn tại đều gây ra quá trình thuỷ phân Rutin thành queccetin. Vì thế để loại bỏ điều này, trước khi đưa vào chiết suất, nguyên liệu được khử tạp bằng cách ngâm trong acid clohydric loãng, dung dịch acid này sẽ hoà tan các chất nhựa và sắc tố trong nụ hoa hoè. Nhìn chung sản phẩm Rutin thương mại chất lượng cao của chúng tôi có hàm lượng queccetin nhỏ hơn 2% .

Các tạp chất còn lại, chủ yếu là nhựa cây được loại bỏ bằng thiết bị lọc phù hợp, cộng với các chế độ kết tinh ,lọc rửa, cuối cùng cho ta sản phẩm tinh chế.

Chúng tôi đã đề xuất và đã đưa vào ứng dụng sơ đồ công nghệ chiết Rutin chất lượng cao như sau:



III. Kết luận :

Với những kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đã đưa vào ứng dụng sản xuất nhỏ thử nghiệm ở quy mô Phòng thí nghiệm theo sơ đồ công nghệ đã lựa chọn và nhận thấy:

- Quy trình công nghệ đơn giản, dễ thao tác vận hành

2. Sử dụng duy nhất một loại dung môi sạch nên không gây mất mát, bảo đảm hiệu suất chiết tách tốt. Thông thường đạt trên 80% tính trên hàm lượng Rutin có trong nguyên liệu.

3.Chất lượng sản phẩm đạt tiêu chuẩn chất lượng cao, tương đương tiêu chuẩn Rutin NF XI, DAB VII, JP VII .

4. Thiết bị đồng nhất nên có thể sử dụng cùng dạng năng lượng (hơi nước) , giảm nhiều chi phí về năng lượng, hạ giá thành sản phẩm.

Trên cơ sở những số liệu thu được trong quá trình sản xuất nhỏ , chúng tôi đã xây dựng và được duyệt dự án Nghiên cứu triển khai công nghệ chiết tách Rutin chất lượng cao từ nụ hoè. (Công suất thiết bị dự kiến đạt 20 kg sản phẩm / ca .) Dây chuyền công nghệ và thiết bị dạng pilot này đang được khẩn trương hoàn thành trong năm kế hoạch 1995.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bài giảng dược liệu - Nhà xuất bản Y học 1980.

2. Tài liệu Hội thảo khoa học kỹ thuật Cây hoè (Sophora Japonica L.) 1989.

3. Some Phyical Properties of Rutin. C.F. Krewson and J. Naghski. 583 p- Scientific Edition .1952

4. The occurence and industral production of rutin in Southeastern Australia. F.R Humphreys. 1963

5. Rutin. R.K. Thappa, S.G.Aggarwal, K.L .Dhar & C.K Atal. Cultivation and utillization of medicinal plants. 1982.

NHỮNG KẾT QUẢ BƯỚC ĐẦU VỀ TỔNG HỢP DẦU IỐT TỪ DẦU THỰC VẬT VIỆT NAM

Nguyễn Thị Phương Thảo, Nguyễn Tuyết Vân,
Nguyễn Trọng Trúc, Tạ Đức Hoán, Trần Thị Lan
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia

PRELIMINARY RESULTS ON IODINATION OF VIETNAM VEGETABLE OILS

In order to make a contribution to prevention from goiter disease in Vietnam the authors carried out preparation of some kinds of iodized vegetable oil that could be used orally for the people living in areas with prevalence of goiter disease.

Iodination of vegetable oils of Vietnam is based on the addition reaction of iodine to unsaturated fatty acids of vegetable oils. The average effect of the addition reaction is 64% in non-drying oil and 82% in semi-drying oil. The maximum concentrations of iodine added is 17.75%.

The results of this study showed that the preparations of iodinate combined vegetable oil were proved to have much more advantages over those of in comparison with iodine itself mixed with cooking salt.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Dầu ăn thực vật gắn iốt rất cần cho việc phòng chống bệnh bướu cổ và sử dụng vào một số công việc chuẩn đoán trong y học (như thuốc cản quang). Nghiên cứu phản ứng iodua hoá dầu ăn thực vật Việt Nam là rất cần thiết và đòi hỏi có điều kiện nghiệm ngặt, bởi lẽ khả năng phản ứng của các halogenua sắp xếp theo thứ tự $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ [1,2], vì vậy khả năng phản ứng của iốt trong đại đa số các trường hợp là không đủ mạnh. Bằng nghiên cứu khoa học bước đầu, chúng tôi đã tìm ra những điều kiện tối đa để tổng hợp dầu iốt từ dầu thực vật Việt Nam ở qui mô phòng thí nghiệm.

II. THỰC NGHIỆM

Các thiết bị và hoá chất

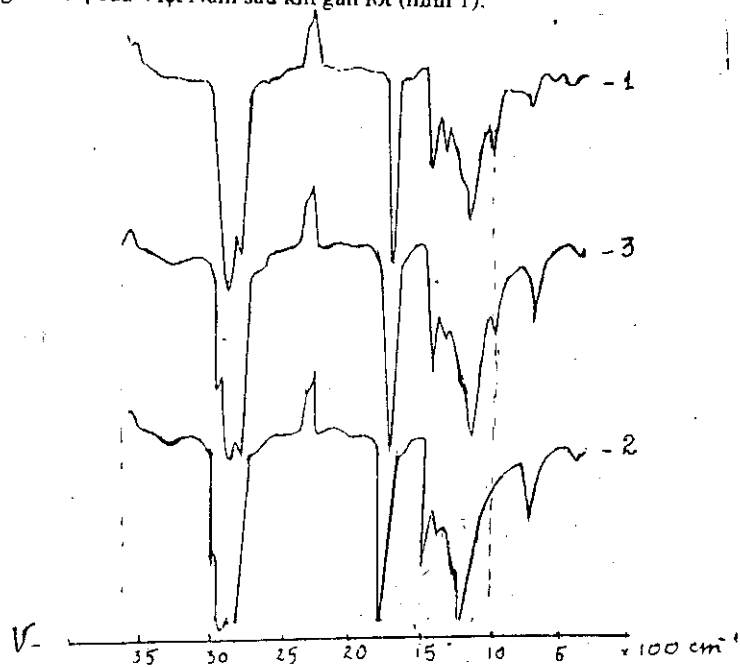
- Bình tổng hợp gồm bình cầu gồm 250 ml, 500 ml, 2000 ml.
- Nhiệt kế 200°C
- Bộ khuấy điện
- Bình xúc tác điện, ống dẫn chất xúc tác
- Máy khuấy
- Bình chiết xuất
- Máy đo hồng ngoại IR - 75
- Máy đo quang phân tử UNICAM
- Các thiết bị khác trong phòng thí nghiệm
- Các loại hoá chất cần thiết

- Các loại dầu được dùng:
  + dầu không khô (dầu A) - chỉ số iốt: 40-50
  + dầu nửa khô (dầu B) - chỉ số iốt: 100-150

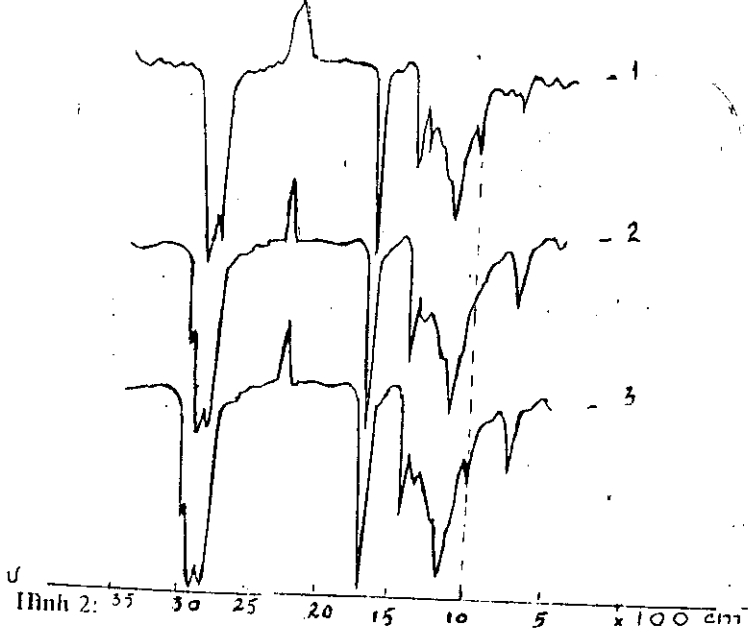
III. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Phản ứng iotdua hoá dầu thực vật dựa vào khả năng cộng hợp iốt vào các nối liên kết đôi của các axit béo không no trong dầu, có nghĩa là iốt phải được gắn vào mạch liên kết cacbon của dầu tại các mối liên kết π giàu năng lượng và có khả năng phản ứng lớn [1,2,3]. Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu hai loại dầu có chỉ số iốt 40-50 (dầu không khô - dầu A) và dầu có chỉ số iốt là 100-150 (dầu nửa khô - dầu B). Thời gian phản ứng được khảo sát từ 1 giờ đến 72 giờ, nhiệt độ từ 20°C đến 115°C. Nồng độ và tỷ lệ của các tác nhân phản ứng với lượng dầu cũng đã được khảo sát cẩn thận.

Để khẳng định iốt đã được gắn vào mạch liên kết cácbon ở mức liên kết σ (dạng C-I), chúng tôi đã tiến hành chụp phổ hồng ngoại trên máy IR - 75 các mẫu dầu lipiidol của Pháp, mẫu dầu không khô A_o của Việt Nam và mẫu dầu không khô A_I của Việt Nam sau khi gắn iốt (hình 1).



Hình 1. Mẫu dầu gắn iốt của Pháp LP 1. Mẫu dầu A_o chưa gắn iốt (2.)
Mẫu dầu A_I đã gắn iốt (3.)



Hình 2:

Trên hình 2 là phổ hồng ngoại của mẫu dầu lipiiodol của Pháp, dầu nửa khô B_o (2) của Việt Nam khi chưa được gắn iốt và dầu nửa khô B_I của Việt Nam đã được gắn iốt (3)

Trên các phổ đồ hình 1 - 2 chúng tôi nhận thấy rằng tại $\nu = 1000\ cm^{-1}$ ở các mẫu dầu A_o, B_o đều không xuất hiện các pic, nhưng ở mẫu dầu chuẩn của Pháp LP có pic rất cao. So sánh phổ đồ của mẫu chuẩn CH_3 [5] chúng tôi thấy rất rõ liên kết C-I cho pic tại $\nu = 1000\ cm^{-1}$ (tức ở cùng một vị trí này, mẫu dầu A_o và B_o đều chưa có liên kết C-I. Trên phổ đồ của dầu A_I và B_I sau khi tham gia phản ứng cộng kết tại vị trí $\nu = 1000\ cm^{-1}$ ta đã có xuất hiện pic của liên kết C-I.

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu hiệu suất của phản ứng ở các loại dầu khác nhau: kết quả của phản ứng iôtdua hoá được ghi trong bảng 1 và 2. lượng lớn và lượng vết iốt được xác định bằng phương pháp chuẩn độ và đo màu [6].

Bảng 1: Lượng dầu A = 50 g

STT	Mẫu	I đưa vào phản ứng	% I gắn trong dầu	% Hiệu suất	Số lần thí nghiệm
1	A1	5.714	3.082	59,97	3 - 5
2	A2	6.729	4.184	66.51	5 - 7
3	A3	8.762	5.023	65,54	5 - 7
4	A18	11.620	7.350	63.65	5 - 9

Bảng 2: Lượng dầu B = 50 g

STT	Mẫu	I đưa vào phản ứng	% I gắn trong dầu	% Hiệu suất	Số lần thí nghiệm
1	B5	3,145	6,29	79,61	5 - 7
2	B6	3,810	6,41	84,12	3 - 5
3	B7	4,775	8,12	85,01	4 - 10
4	B8	5,140	8,46	82,36	5 - 7
5	B9	6,290	10,59	84,19	9 - 13
6	B10	7,770	12,97	85,19	13 - 20
7	B11	8,950	14,83	85,12	3 - 9
8	B12	10,290	16,25	84,12	5 - 9
9	B13	11,620	17,75	79,97	5 - 7
10	B18	9,19	14,78	76,45	5 - 9

Qua bảng 1 và bảng 2, chúng tôi nhận thấy mẫu dầu A có hiệu suất iôtdua hoá trung bình là 64% còn dầu B có hiệu suất iôtdua hoá trung bình 82 %. Qua nhiều lần thí nghiệm, nồng độ iôt gắn được vào mạch liên kết các bon đạt nồng độ tối đa là 17,75 %. Mức độ gắn iôt vào dầu B luôn luôn cao hơn ở dầu A trong cùng điều kiện và thời gian phản ứng, điều đó phù hợp với bản chất của loại dầu B là loại dầu có số nối đôi trong mạch axit béo hơn hẳn dầu A và đó chính là cơ sở để phản ứng cộng hợp iôt được thuận lợi và có hiệu suất cao hơn.

Để góp phần kiểm tra chất lượng của chế phẩm dầu iốt, chúng tôi đã tiến hành thử độc tính bất thường và liều chết 50% LD_{50} của dầu thực vật gắn iốt như sau:

1. **Thử độc tính bất thường trên chuột:** thử trên 5 con chuột nhắt trắng cân nặng 20 ± 3 g cho chuột uống một lượng dầu gắn iốt gấp 25 lần liều điều trị (6 mg/kg), chuột sống bình thường trong 48 giờ theo dõi.
2. **Thử độc tính bất thường trên thỏ:** Thử trên 3 thỏ khoẻ mạnh cân nặng 2,1-2,7 kg cho uống gấp 10, 20, 25 lần liều điều trị. Cả 3 thỏ sống bình thường sau 72 giờ theo dõi.
3. **Thăm dò liều chết 50 % - LD_{50}**

Chúng tôi tiến hành 3 đợt thí nghiệm:

Thí nghiệm 1: trên 40 chuột nhắt trắng, tìm được giá trị LD_{50} như sau:

$$2967 \text{ mg/kg} < LD_{50} < 4613 \text{ mg/kg}$$

Thí nghiệm 2: trên 42chuột, giá trị liều chết LD_{50} là:

$$2422 \text{ mg/kg} < LD_{50} < 3840 \text{ mg/kg}$$

Thí nghiệm 3: So sánh với chế phẩm Iodolipol 10ml (số SX 1061285) của Nga - ở liều chết 80-100% dầu iốt của Viện Hoá học, chế phẩm Iodolipol của Nga cả 5 con chuột chết trong vòng 24 giờ (100%)

V. KẾT LUẬN

- Iốt đã được gắn vào mạch liên kết cac bon của axit béo không no của dầu thực vật bằng phản ứng cộng hợp halogenua.
- Dầu nửa khô có hiệu suất gắn cao hơn hẳn so với dầu không khô.
- Những kết quả cho thấy khả năng gắn iốt vào dầu thực vật hoàn toàn có thể thực hiện được và điều này giúp cho việc nghiên cứu tạo thành các chế phẩm iốt cần thiết cho việc phòng chống bệnh bướu cổ và các thử nghiệm lâm sàng trong y học [7].
- Chế phẩm dầu thực vật gắn iốt của chúng tôi có độc tính không cao hơn so với chế phẩm cùng loại Iodolipol của Nga - nằm ở phân loại 4 trong 6 loại trong bảng phân loại độc tố của HODGE STRERNER (LD_{50} = 0,5-5 g/kg) - là loại độc nhẹ hay nói cách khác: giới hạn liều điều trị của dầu thực vật gắn iốt của Viện Hoá học sản xuất là tương đối rộng và an toàn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Thực hành hoá học hữu cơ (organikum)
Phan Tống Sơn, Lê Đăng Danh (dịch)
Nhà xuất bản KH và KT, 12/1976

[2] Tổng hợp hữu cơ
Đặng Như Tại, Ngô Thị Thuận (dịch)

[3] Hoá học hữu cơ hiện đại
Nguyễn Đức Chung (dịch)
Nhà xuất bản KHKT - Hà Nội 1984

[4] Nguyễn Liêm: Đề tài lá sến, dầu sến làm thuốc chữa bỏng
Đại học Quân Y 1991

[5] The Aldrich Library of Infrare spectra
Edition III - Charles - J. Pouchert

[6] Vũ Công Thuyết, Trương Công Quyền
Thực hành dược khoa, Nhà xuất bản Y học - 1972

[7] Nguyễn Thị Phương Thảo, Nguyễn Tuyết Vân, Nguyễn Trọng Trúc và cộng sự: "Nghiên cứu đặc điểm sinh học của dầu gắn ^{131}I.
Tạp chí Y học quân sự số 3/1993.

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH SUNFO HOÁ DẦU THẦU DẦU ĐÃ HIDRO HOÁ

GS.TS.Ngô Thị Thuận, Nguyễn Hoàng Yến,
Hồ Quang Trung

GIỚI THIỆU

Cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật và nhu cầu thực tế, việc nghiên cứu các nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp nhằm tạo ra các hợp chất có giá trị kinh tế và có mục đích ứng dụng thích hợp ngày càng được chú trọng.

Do có hoạt tính bề mặt cao, các sản phẩm sunfo hoá của dầu thực vật, đặc biệt là dầu thầu dầu đã được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi như làm chất trợ nhuộm trong công nghiệp dệt, làm chất tẩy rửa, tạo nhũ trong công nghiệp da, dầu bôi trơn, làm chất khử nhũ trong tái sinh dầu...

Dầu thầu dầu đã hidro hoá ở nhiệt độ phòng có dạng sáp (độ mềm dẻo cũng như nhiệt độ nóng chảy tuỳ thuộc vào mức độ hidro hoá) được dùng chủ yếu để làm mỡ (mỡ canxi, mỡ nhôm, mỡ liti...). Phát huy được các ưu điểm của dầu thầu dầu, dầu thầu dầu đã hidro hoá là loại sản phẩm bôi trơn cao cấp chỉ dùng cho các mục đích đặc biệt.

Dầu thầu dầu chứa một lượng lớn glixerit của axit rixinoleic (12-hidroxi-9-octadexenoic):

$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

Dầu thầu dầu đã được hidro hoá mất liên kết đôi chứa lượng lớn glixerit của cả axit rixinoleic và axit 12-hidroxistearic:

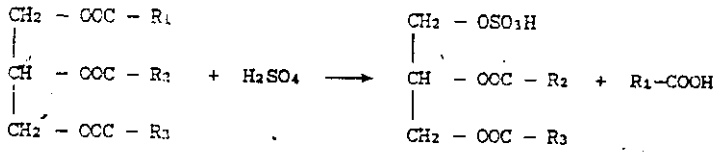
$$CH_3 - (CH_2)_5 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - (CH_2)_{10} - COOH$$

Một số phản ứng chính xảy ra trong quá trình sunfo hoá dầu thầu dầu đã hidro hoá:

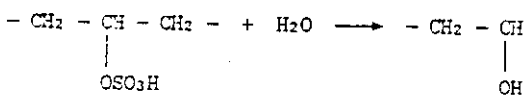
1. Phản ứng este hoá nhóm hidroxi

$$- CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - + H_2SO_4 \longrightarrow - CH_2 - \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}} - CH_2 -$$

2. Phản ứng với các glixerit

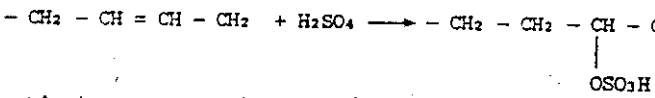


3. Phản ứng thuỷ phân một phần nhóm $-OSO_3H$ được tạo ra ở hai phản ứng trên

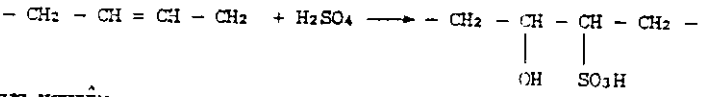


Chỉ số iốt của nguyên liệu HCO1-2 nằm trong khoảng 22-40 trong khi chỉ số iốt của dầu thầu dầu chưa hiđro hoá là 88. Như vậy trong nguyên liệu còn tồn tại một lượng axit rixinoleic nhất định. Vì vậy trong quá trình sunfo hoá có thể xảy ra các phản ứng trên các liên kết đôi chưa bị hiđro hoá như:

4. Phản ứng cộng hợp vào liên kết đôi cho sản phẩm chứa liên kết $-OSO_3H$ như trên



5. Phản ứng cộng hợp vào liên kết đôi nhưng cho sản phẩm chứa liên kết $-SO_3H$ (bền, không bị thuỷ phân)



THỰC NGHIỆM

Chúng tôi đã tiến hành sunfo hoá dầu thầu dầu đã hiđro hoá bằng axit sunfuric đặc theo phương pháp gián đoạn và dùng phương pháp qui hoạch hoá thực nghiệm và phương pháp đơn hình để phân tích, đánh giá và tìm điều kiện tối ưu của phản ứng.

Nguyên liệu (HCO) được cho phản ứng với axit sunfuric (d=1,84), sau khi kết thúc phản ứng, rửa loại axit dư bằng dung dịch natri sunfat 15%, trung hoà sản phẩm đến pH=6 (sản phẩm thô), li tâm tách nước, loại cặn bẩn, muối và phần nguyên liệu hoàn toàn chưa phản ứng (sản phẩm tinh). Sản phẩm nằm ở dạng lỏng sánh.

Thực nghiệm được tiến hành theo ma trận qui hoạch hoá thực nghiệm bậc nhất đầy đủ với ba yếu tố biến đổi là: lượng axit sunfuric đưa vào tính theo % khối lượng nguyên liệu (Z_1-%), nhiệt độ phản ứng (Z_2-^oC) và thời gian phản ứng (Z_3-giờ). Hàm mục tiêu lựa chọn là hàm lượng SO_3 hoá

hợp/chất béo, xác định theo phương pháp thuỷ phân trong môi trường axit. Mỗi thí nghiệm được tiến hành hai lần. Các điều kiện thí nghiệm cụ thể và kết quả tương ứng được đưa ra trong bảng 1 (nguyên liệu HCO1).

Bảng 1 : Thực nghiệm qui hoạch hoá thực nghiệm và kết quả

N	Yếu tố			Kết quả			
	Z_1	Z_2	Z_3	Y_1	Y_2	Y	Y
1	30	100	4	7,6	7,5	7,6	7,5
2	15	100	4	4,5	4,2	4,4	4,6
3	30	70	4	7,4	7,0	7,2	7,4
4	15	70	4	6,3	5,7	6,0	5,8
5	30	100	2	6,3	5,9	6,1	6,3
6	15	100	2	5,1	4,8	5,0	4,9
7	30	70	2	5,6	5,2	5,4	5,2
8	15	70	2	5,1	4,4	4,8	5,0

trong đó

Y_1, Y_2 : các kết quả thực nghiệm

Y : giá trị thực nghiệm trung bình

Y : giá trị tính theo phương trình hồi qui

Sau khi phân tích đánh giá các số liệu thực nghiệm theo phương pháp qui hoạch hoá, đã thu được phương trình hồi qui mô tả đúng mức độ và chiều hướng ảnh hưởng của các yếu tố thực nghiệm lên phản ứng:

$$Y = 5,81 + 0,76X_1 + 0,49X_3 + 0,31X_1X_2 + 0,34X_1X_3 - 0,26X_2X_3$$

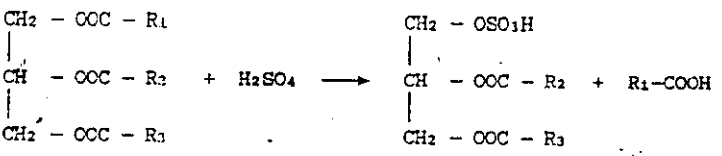
trong đó X_1, X_2, X_3 là các biến mã hoá của các yếu tố thực nghiệm Z_1, Z_2, Z_3 tương ứng. Như vậy, mức độ ảnh hưởng của axit lên độ chuyển hoá của sản phẩm là lớn nhất và sự tăng đồng thời nhiệt độ và thời gian phản ứng có hại cho phản ứng.

Phương pháp trên không cho phép thu được điều kiện tối ưu của phản ứng trong vùng khảo sát. Chúng tôi đã chọn phương pháp đơn hình, mở rộng vùng khảo sát và xác định trực tiếp điều kiện tối ưu. Cụ thể đã tiến hành 10 thí nghiệm (7 đơn hình). Điều kiện phản ứng và kết quả được ghi trong bảng 2 (nguyên liệu HCO2).

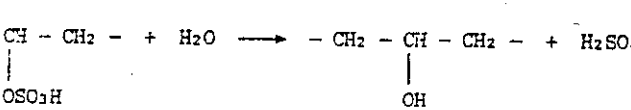
Điều kiện tối ưu của phản ứng là:

Lượng axit sunfuric (d=1,84)	24%
Nhiệt độ phản ứng	66°C
Thời gian phản ứng	2h17.

2. Phản ứng với các glixerit

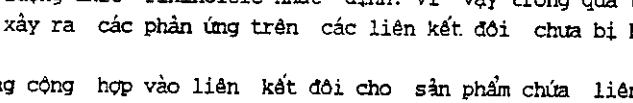


3. Phản ứng thuỷ phân một phần nhóm $-OSO_3H$ được tạo ra ở hai phản ứng trên

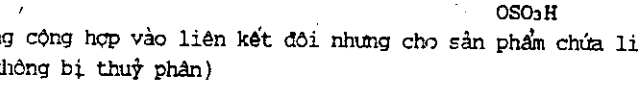


Chỉ số iốt của nguyên liệu HCO1-2 nằm trong khoảng 22-40 trong khi chỉ số iốt của dầu thầu dầu chưa hiđro hoá là 88. Như vậy trong nguyên liệu còn tồn tại một lượng axit rixinoleic nhất định. Vì vậy trong quá trình sunfo hoá có thể xảy ra các phản ứng trên các liên kết đôi chưa bị hiđro hoá như:

4. Phản ứng cộng hợp vào liên kết đôi cho sản phẩm chứa liên kết $-OSO_3H$ như trên



5. Phản ứng cộng hợp vào liên kết đôi nhưng cho sản phẩm chứa liên kết $-SO_3H$ (bền, không bị thuỷ phân)



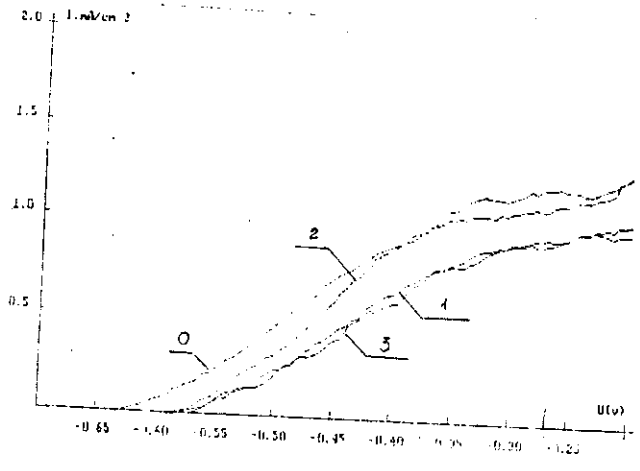
THỰC NGHIỆM

Chúng tôi đã tiến hành sunfo hoá dầu thầu dầu đã hiđro hoá bằng axit sunfuric đặc theo phương pháp gián đoạn và dùng phương pháp qui hoạch hoá thực nghiệm và phương pháp đơn hình để phân tích, đánh giá và tìm điều kiện tối ưu của phản ứng.

Nguyên liệu (HCO) được cho phản ứng với axit sunfuric (d=1,84), sau khi kết thúc phản ứng, rửa loại axit dư bằng dung dịch natri sunfat 15%, trung hoà sản phẩm đến pH=6 (sản phẩm thô), li tâm tách nước, loại cặn bẩn, muối và phần nguyên liệu hoàn toàn chưa phản ứng (sản phẩm tinh). Sản phẩm nằm ở dạng lỏng sánh.

Thực nghiệm được tiến hành theo ma trận qui hoạch hoá thực nghiệm bậc nhất đầy đủ với ba yếu tố biến đổi là: lượng axit sunfuric đưa vào tính theo % khối lượng nguyên liệu (Z_1-%), nhiệt độ phản ứng (Z_2-^oC) và thời gian phản ứng (Z_3-giờ). Hàm mục tiêu lựa chọn là hàm lượng SO_3 hoá

nhỏ hơn dầu khoáng gốc (1a và 1b so với 2a), nhất là với các mẫu có tỉ lệ SO_3 hoà hợp/chất béo lớn. Mẫu dùng trong phương pháp đo độ ăn mòn điện hoá trên điện cực thép CT3 trong dung dịch NaCl có pH=1 được pha trong dầu khoáng (1%, 2%). Kết quả đo được so sánh với dầu khoáng và dầu khoáng pha 1% dầu nitro hoá (một loại phụ gia ức chế ăn mòn đang được sử dụng nhiều). Hiệu quả bảo vệ căn cứ vào độ lớn dòng ăn mòn theo thế phân cực, thế phân cực lớn mà dòng ăn mòn nhỏ thì dầu có hiệu quả bảo vệ cao. Hình 1 cho thấy các dầu pha phụ gia đều có hiệu quả bảo vệ lớn hơn dầu gốc (đường 0) và mẫu pha 1% phụ gia có hiệu quả bảo vệ tương đương mẫu pha 1% dầu nitro hoá. Để khắc phục hiện tượng kém tan của dầu sunfo hoá dạng kiềm Na trong dầu khoáng, có thể dùng phương pháp trao đổi canxi để tạo ra dầu dạng muối canxi dễ tan hơn, đồng thời có tính ức chế ăn mòn cao hơn.



Hình 1. Đường cong phân cực anot của các mẫu thép CT3 có phủ dầu trong dung dịch NaCl 3%, pH=1.

0-Dầu khoáng gốc
1-Dầu gốc + 1% phụ gia
2-Dầu gốc + 2% phụ gia
3-Dầu gốc + 1% dầu nitro hoá

Như vậy, sản phẩm sunfo hoá của dầu thầu dầu đã hiđro hoá có khả năng sử dụng làm chất tạo nhũ trong một số ngành công nghiệp và chất ức chế ăn mòn cho dầu mỡ bôi trơn với hiệu quả tương đương với các sản phẩm hiện đang được sử dụng. Hiệu quả sử dụng hợp chất này sẽ được nâng cao hơn với một đơn pha chế thích hợp.

Bảng 2. Thực nghiệm theo phương pháp đơn hình

N	Lượng axit(%)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Y (%)
1	27	91	3^h12	2,30
2	19	91	3^h12	1,86
3	23	75	3^h12	2,92
4	23	85	2^h23	4,90
5	30	76	2^h40	5,12
6	24	66	2^h17	7,39
7	28	77	1^h41	4,90
8	32	61	2^h03	6,07
9	29	58	2^h58	5,34
10	27	47	2^h13	5,20

trong đó Y là tỉ lệ hàm lượng SO_3 hoá hợp/chất béo của sản phẩm tinh.

Tại điều kiện tối ưu, với các nguyên liệu HCO1 và HCO2, tỉ lệ SO_3/chất béo trong sản phẩm tinh tương ứng là 14,41% và 7,39% (cặn đặc là 21,2% và 8,2% so với toàn lượng sản phẩm thô).

Các kết quả phân tích phổ hồng ngoại của các mẫu sản phẩm cho thấy sự chuyển hoá rõ rệt của nhóm hiđroxi và dao động hoá trị của liên kết sunfat -OSO_3H.

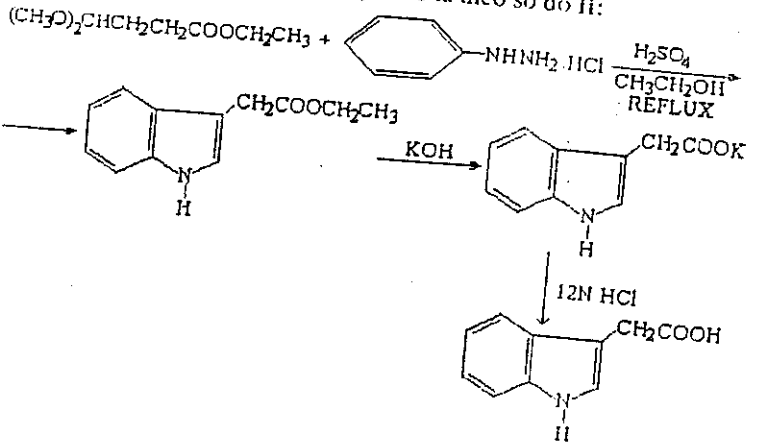
KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG

Từ trước tới nay, sản phẩm sunfo hoá của dầu thực vật nói chung được sử dụng chủ yếu để làm chất tạo nhũ trong các quá trình khác nhau, pH của nhũ cũng như phương pháp và tỉ lệ pha chế nhũ tuỳ thuộc vào mục đích sử dụng. Các phương pháp đã dùng để đánh giá khả năng tạo nhũ là ASTM D1401-84 (với dầu ở dạng nguyên, chưa pha chế có pH=6 và 10) và ГОСТ 6243-75 (với nhũ 3% và 10% pha từ dầu có pH=8-10). Các mẫu dầu đem thử là các mẫu thí nghiệm 4 và 6 (bảng 2). Các nhũ tương có độ bền nhũ đạt yêu cầu (% dầu tách ra sau 3 giờ <1%) và không gây ăn mòn. Mẫu dầu thu được từ HCO1 ở điều kiện tối ưu có khả năng tạo nhũ cao. Kết quả cho thấy tỉ lệ SO_3 hoá hợp/chất béo càng lớn, nhũ tương càng bền.

Các mẫu sản phẩm được đánh giá khả năng ức chế ăn mòn theo hai phương pháp: ASTM D130 (độ ăn mòn tấm đồng) và phương pháp đo độ ăn mòn điện hoá trên điện cực kim loại (phương pháp của Viện Hoá kỹ thuật - Viện Kỹ thuật Quân sự). Mẫu thí nghiệm 4 và 6 (bảng 2) được đưa về pH=8-10 và làm khô chân không. Mẫu dùng trong phương pháp đo độ ăn mòn đồng dùng ở dạng nguyên và pha trong khoáng (1%,2%) cho thấy khả năng gây ăn mòn đồng

1.2. Phương pháp của Sidney W. FOX[3] et al.

Quá trình tổng hợp IAA được mô tả theo sơ đồ II:

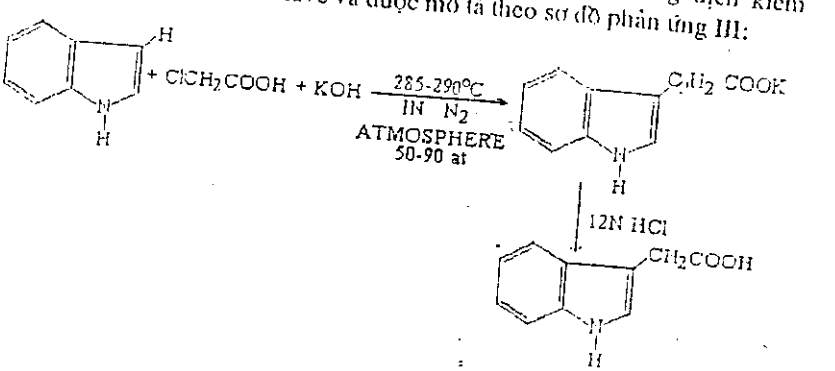


Sơ đồ II IAA

IAA được điều chế từ nguyên liệu đầu tiên là ethyldimethoxybutyrate hoặc từ axit Levulinic được phản ứng với phenylhydrazine hoặc với phenylhydrazine chloride với sự có mặt của xúc tác là axít sulphuric trong dung môi còn để thu được ethyl indole-3-acetat. Hợp chất ester trung gian này phải tách và chưng phân đoạn, sau đó được thuỷ phân trong kiềm, cuối cùng axít hoá với axít HCl để thu sản phẩm IAA với hiệu suất tối đa 20%.

1.3. Phương pháp của Lev Beniaminovich Shagalov[4] và Nickolai Nicolaevich Suvorov et al.

Các tác giả trên đã thành công trong việc đưa ra phương pháp tổng hợp IAA từ nguyên liệu sẵn có, rẻ tiền là axít monochloracetic. Quá trình phản ứng xảy ra giữa Indole, monochloracetic acid và dung dịch kiềm được thực hiện trong autoclave và được mô tả theo sơ đồ phản ứng III:

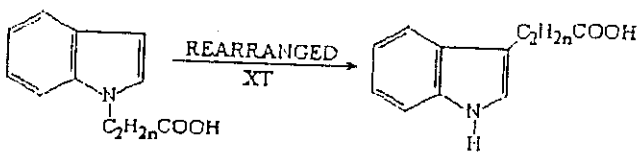


Sơ đồ III IAA

với phương pháp trên cho phép tổng hợp IAA với hiệu suất tương đối cao (50 - 51%).

1.4. Phương pháp của David W. Young[5] et al.

David W. Young và các nhà hoá học nhận xét rằng các axit 1-indolealkanoic có thể được tổng hợp dễ dàng bằng phương pháp hoá học. Họ đã thực hiện phản ứng chuyển vị xúc tác 1-indole-alkanoic acids thành 3-indolealkanoic acid theo sơ đồ phản ứng IV:



1-Indolealkanoic acid **Indole-3-alkanoic acid**

Sơ đồ IV

Xúc tác = muối kẽm của styrene-maleic anhydride resin.

Đây là phương pháp được áp dụng chủ yếu để tổng hợp indole-3-propionic acid với hiệu suất cao.

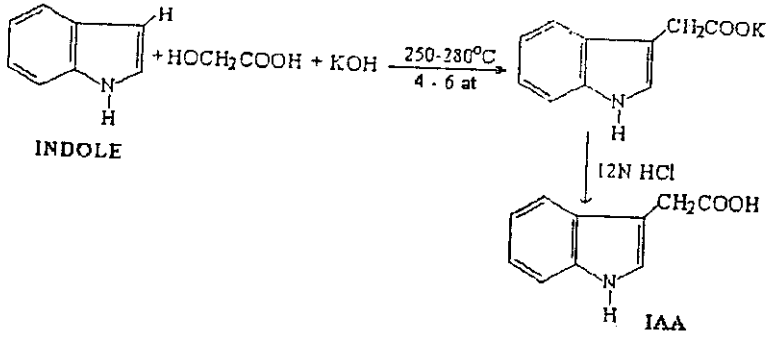
1.5. Phương pháp của H. R. Snyder[6] và Frederick J. Pilgrim.

Để tổng hợp IAA, các tác giả đã tổng hợp chất trung gian là β-indolylace-tonitrile từ muối bậc 4 của gramine và natri cyanua trong cồn nước.

Đun hồi lưu β-indolyl acetonitrile trong dung dịch kiềm thu được muối kali của axit IAA; axít hoá muối trên thu được sản phẩm IAA.

1.6. Phương pháp tổng hợp IAA của chúng tôi.

Với định hướng xây dựng công nghệ tổng hợp IAA, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu điều chế hợp chất này dựa trên nguyên lý của phương pháp Johnson Crosby[7]. Indole-3-acetic acid được điều chế dễ dàng theo sơ đồ V.



Sơ đồ V

Bằng phản ứng giữa Indole và Kali glycolate, ở điều kiện phản ứng như sau:

- Trong thiết bị được chế tạo bằng thép inox với dung tích 0,5 l, bề dày thiết bị 4 mm, chịu áp suất 4-6 at.
- Nhiệt độ phản ứng duy trì ở : 250-280°C
- Thời gian phản ứng: hơn 20 giờ liền
- Với tỷ lệ mol thích hợp và thu được sản phẩm IAA với hiệu suất và độ tinh khiết cao.

2. KẾT QUẢ THỬ SƠ BỘ CỦA INDOLE-3-ACETIC ACID TRÊN CÂY CHÈ.

IAA thu được qua phương pháp tổng hợp đã trình bày ở trên đạt độ tinh khiết cao được xác định cấu trúc bằng các phương pháp vật lý và phổ hồng ngoại, so sánh với IAA chuẩn của hãng Merck, đưa vào thí nghiệm phun lên cây chè nhằm đánh giá hiệu lực của nó so với NAA.

2.1. Địa điểm thí nghiệm

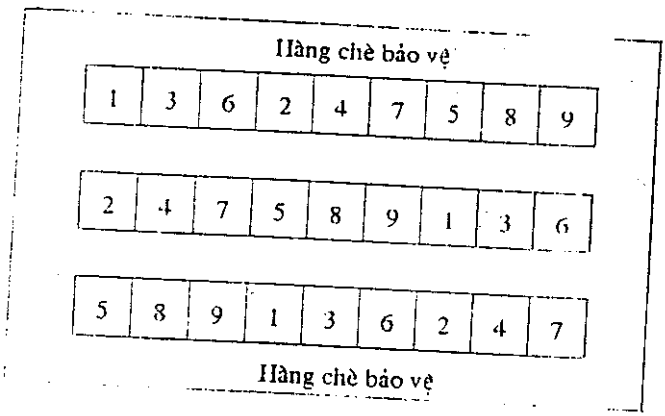
Thí nghiệm được bố trí tại Xí nghiệp Chè Long phú, trên chè cành trồng năm 1989, giống PH1, là chè kinh doanh năm thứ 2 có năng suất bình quân 6 tấn chè búp tươi/ha, năm.

2.2. Bố trí thí nghiệm

- Thí nghiệm được bố trí trên tổng diện tích là : 1500 m^2
- Theo các ô, mỗi ô với diện tích 45 m^2, tổng số ô thí nghiệm : 27 ô
- Tổng diện tích của các ô: 1215 m^2
- Có hàng chè bảo vệ với diện tích : 285 m^2

Nồng độ phun và bố trí thí nghiệm được mô tả theo bảng và sơ đồ dưới đây:

Số TT thí nghiệm	Hợp chất TN	Nồng độ phun [ppm]	Vị trí ô TN
1	NAA	10	1
2	NAA	20	2
3	IAA (Merck)	1	3
4	IAA (Merck)	5	4
5	IAA (Merck)	10	5
6	IAA (VN)	1	6
7	IAA (VN)	5	7
8	IAA (VN)	10	8
9	Control		9



Sơ đồ bố trí thí nghiệm

2.3. Kết quả thí nghiệm

Thí nghiệm tiến hành phun hai đợt liên tiếp:

- Đợt I phun ngày 26 tháng 8 năm 1993
  Thu hái ngày 1 tháng 9 năm 1993
- Đợt II phun ngày 3 tháng 9 năm 1993
  Thu hái ngày 7 tháng 9 năm 1993

Lượng phun: 540 l/ha

Kết quả sơ bộ được trình bày trong bảng dưới đây:

Số TT ô TN	Hợp chất TN	Nồng độ phun [ppm]	Năng suất/ô [kg] (Đợt I)	Năng suất/ô [kg] (Đợt II)	Năng suất/ô [kg] (Trung bình)	% tăng năng suất
1	NAA	10	2,33	1,33	1,83	7,64
2	NAA	20	2,06	1,26	1,68	-1,18
3	IAA (Merck)	1	2,13	1,30	1,71	0,58
4	IAA (Merck)	5	2,16	1,30	1,73	1,76
5	IAA (Merck)	10	2,60	1,50	2,05	20,58
6	IAA (VN)	1	2,10	1,36	1,73	1,76
7	IAA (VN)	5	2,13	1,43	1,78	4,70
8	IAA (VN)	10	2,36	1,63	1,99	17,05
9	Control		1,90	1,50	1,70	0

2.4. Kết quả phân tích sơ bộ

Chúng tôi đã tiến hành phân tích sơ bộ hàm lượng chất khô và tổng số chất hoà tan trong búp chè tươi (tôm hai lá) ở ô phun IAA (VN 0,01 ppm) và ô đối chứng. Kết quả được trình bày ở bảng dưới:

CT TN	Hàm lượng chất khô [%]	Tổng số chất hoà tan [%]
Phun IAA (VN, 10 ppm)	25,50	10,10
Control	25,45	10,00

3. KẾT QUẢ THỬ SƠ BỘ CỦA INDOLE-3-ACETIC ACID TRÊN CÂY MÍA

3.1. Địa điểm thí nghiệm

Thí nghiệm được bố trí tại Trung tâm Nghiên cứu giống mía thuộc Công ty Đường Lam Sơn - Thanh Hoá.

3.2. Bố trí thí nghiệm

- Thí nghiệm được bố trí trên tổng diện tích là: 7.300m^2
- Theo các ô, mỗi ô diện tích 50 m^2, tổng số ô thí nghiệm là 86 ô.
- Tổng diện tích của các ô: 4.300 m^2
- Tổng diện tích control: 1.000 m^2
- Có hàng rào mía bảo vệ với diện tích 2.000 m^2

SƠ ĐỒ BỐ TRÍ THÍ NGHIỆM

Mỗi ô thí nghiệm diện tích: 50 m^2 - có 86 ô - Tổng diện tích: 4.300 m^2

Tổng diện tích control: 1.000 m^2

Hàng mía bảo vệ

4007.a	4007.b	4007.c	4008.a	4008.b	4008.c							4014.a	4014.b	4014.c
4007.a	4007.b	4007.c	4008.a	4008.b	4008.c			Control				4014.a	4014.b	4014.c
		Control					Control					Control		
4009.a	4009.b	4009.c	4010.a	4010.b	4010.c	4011.a	4011.b	4011.c	4012.a	4012.b	4012.c	4013.a	4013.b	4013.c
4009.a	4009.b	4009.c	4010.a	4010.b	4010.c	4011.a	4011.b	4011.c	4012.a	4012.b	4012.c	4013.a	4013.b	4013.c
		Control					Control					Control		
4001.a	4001.b	4001.c	4002.c	4002.a	4002b		4003	4004.a	4004.b	4004.c		4006.a	4006.b	4006.c
4001.a	4001.b	4001.c	4002.c	4002.a	4002b	Control	4003	4004.a	4004.b	4004.c	Control	4006.a	4006.b	4006.c
4001.a	4001.b	4001.c	4002.c	4002.a	4002b		4003	4004.a	4004.b			4006.a	4006.b	4006.c

Hàng mía bảo vệ

3.3. Kết quả thí nghiệm

- Tiến hành phun thử nghiệm ngày 3 tháng 10 đến ngày 4 tháng 10 năm 1994.
- Thu hoạch mẫu ngày 8 tháng 11 năm 1994
- Lượng phun: 900 l/ha.

Kết quả thí nghiệm được mô tả trong bảng dưới đây

Số TT	Mã hoá	Bx.qs	t°C	Bx.cc	Pol.cc	CCS	RS
1	4001.a	17,5	26,5	17,92	14,83	10,98	1,28
2	4001.b	17,8	26,5	18,22	15,01	11,08	1,39
3	4001.c	18,3	26,5	18,72	16,53	12,78	1,09
4	4002.a	19,7	26,5	20,13	17,56	13,47	0,58
5	4002.b	19,0	26,5	19,43	16,97	13,03	0,57
6	4002.c	18,4	26,5	18,82	15,94	11,99	0,82
7	4003	18,1	26,5	18,52	15,62	11,72	0,74
8	4004.a	18,5	26,5	18,92	16,35	12,47	0,77
9	4004.b	18,8	26,5	19,22	17,56	13,86	1,14
10	4004.c	17,1	26,5	17,52	15,76	12,32	0,67
11	4005	17,0	26,5	17,42	14,62	10,93	0,82
12	4006.a	17,0	26,5	17,42	14,70	11,14	0,86
13	4006.b	19,9	26,5	20,33	18,54	14,62	0,55
14	4006.c	19,0	26,5	19,43	17,84	14,12	0,61
15	4007.a	17,6	26,5	18,02	15,75	12,10	0,73
16	4007.b	18,7	26,5	19,12	16,75	12,88	1,05
17	4007.c	19,7	26,5	20,13	16,86	12,59	0,76
18	4008.a	19,5	26,5	19,93	16,31	11,99	1,33
19	4008.b	18,7	26,5	19,12	16,94	13,12	0,74
20	Control	17,6	26,5	18,02	15,47	11,74	0,82
21	Control	14,7	26,5	15,11	12,79	9,62	1,63

Ghi chú: 4006 là chế phẩm có IAA

4. ĐÁNH GIÁ VÀ KẾT LUẬN

Indole-3-acetic acid là một hormon thực vật giá trị lần đầu tiên được tổng hợp trong labo của chúng tôi theo phương pháp đã trình bày ở trên, đạt hiệu suất tương đối cao (hơn 60% yield).

Kết quả thử hiệu lực sơ bộ trên cây chè chỉ rõ ở nồng độ 10 ppm IAA thể hiện hoạt tính mạnh hơn NAA hơn 2,5 lần. Chè được phun dung dịch IAA, búp phát triển nhanh, mập, màu sắc xanh tươi và cho năng suất tăng rõ rệt (hơn 20%).

Kết quả thí nghiệm trên cây mía đã làm tăng hàm lượng đường tới mức ngạc nhiên. Qua kết quả sơ bộ ban đầu cho thấy chế phẩm IAA còn có khả năng thúc đẩy quá trình chín nhanh của cây mía.

Tuy nhiên đây mới chỉ là kết quả sơ bộ, cần phải nghiên cứu sâu hơn về ảnh hưởng của IAA đối với các chỉ tiêu sinh lý, sinh hoá của cây chè, cây mía và các cây trồng quan trọng khác.

Chúng tôi chân thành cám ơn GS. TS. Nguyễn Công Hào, và chương trình KC 06-04 đã có trao đổi bổ ích và hỗ trợ kinh phí cho đề tài. Cám ơn hậu thuận quý giá của Viện Hoá học và Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Leopold in the Hormons vol. IV, G. Pincus et al., Eds. (Academic press, New York, 1964) p. 1-66
2. KARL BAUER et al. US. pat. 2, 222, 344
3. Sidney W. Fox et al US. pat. 2, 701, 205 (1950)
4. Lev Beniaminovich shagalov và Nickolai Nicolaevich Suvorop et al U.S. pat. 3, 277,116 (1967)
5. David W. young et al. US. pat. 3,277,116 (1966)
6. R. Snyder and Frederick J. Pilgrim J. am. Chem. Soc. 70, 3770-1 (1948)
7. Johnson Crosby J. Org. Chem. 28, 1246 (1963)

Các patent documents khác:

8. US. 3, 242, 192
9. US 3, 256, 292
10. US 3, 320, 280
11. US 3, 320, 281
12. US 3, 322, 786
13. US 3, 351, 630
14. US 3, 390, 154
15. US 3, 397, 211

và các tài liệu tham khảo khác:

16. Guardiols J. L. ; ALMELA, V. et al.

    Scientia Horticulturae (Netherlands) 1988, V. 34 (34) p. 229-237
17. Jauq. J. O. et al. NSTA Technology Journal (Philippines). 1986. V. 11 (3) p. 26-39.
18. Sharma, H. K.; KAPUR A.; Mann, A. P. S. et al. Sugarcane Research station. Punjab Agricutural Univ., Jalandhar, Punjab. India

    So : Sugar Cane (UK) 1985, No.2, p. 15-16

NHỮNG KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU MỚI VỀ HÓA HỌC VÀ PHÂN LOẠI BẰNG HÓA HỌC MỘT SỐ CÂY THUỐC VÀ CÂY TINH DẦU Ở VIỆT NAM

Nguyễn Xuân Dũng [1], Piet A. Leclercq [2], Peter Luger [3], Phạm Thanh Kỳ [4], Phạm Văn Khiển [4], Lê Văn Hạc [5], Hoàng Văn Lựu [5], Đỗ Đình Rãng [6], Tạ Thị Khôi [7] Lã Đình Mới[8], Lưu Đàm Cư [8], Nguyễn Thị Anh Vinh [4], Hoàng Thị Lê [4] và các cộng sự

1) Trung tâm Giáo dục và Phát triển Sắc ký Việt Nam. 3 Đường Giải phóng, Quận Hai Bà
2) Đại học Kỹ thuật Eindhoven. Hà Lan
3) Đại học Tự do Berlin. Thaku Street 6. Berlin. Đức
4) Đại học Dược Hà Nội. 13-15 Lê Thánh Tông, Hà Nội
5) Đại học Sư phạm Vinh
6) Đại học Sư phạm Hà Nội. Nghĩa Đô. Từ Liêm. Hà Nội
7) Đại học Tổng hợp Hà Nội. 19 Lê Thánh Tông
8) Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh học. Nghĩa Đô. Từ Liêm. Hà Nội

ABSTRACT:

The study on Chemical composition and Chemotaxonomy shows the biodiversity of two genera *Elsholtzia* and *Perilla* from Viemam.

The volatile aerial parts Oil of *Elsholtzia blanda* (Benth.) Benth. from Vietnam is found to be also diversity.

From our recent results and previous reports [1,2] of the Oils of *Elsholtzia blanda* (Benth. Benth. from Vietnam we can conclude that uptoday at least exist chemotypes:

* First Chemotype characterized by **1,3-Cineole** (62.0%)
* Second Chemotype contains mainly **1,8-Cineole** (52.7%) and **Linalool** (14.5%)
* Third Chemotype is rich in **Geranyl acetate** (31.3%), **Linalool** (19.7%) and 1,8-**Cineole** (10.5%)
* Fourth Chemotype: **sesquiterpenes** are major components.

The Essential Oils of cultivated form of *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland. collected in Vietnam (Vinh and Ho Chi Minh City) were examined by Capillary GC and GC/MS. Thirty three compounds representing over 96% of the oils were identified. The main constituents were found : neral (15.2 - 20.5%), geranial (19.5 - 26.5%), limonene (10.9 - 14.2%) and (Z) -beta -farnesene (10.8 - 11.7%).

The oxygenated compounds such as: linalool, nerol, neral, geranial, geraniol, neryl formate, geranyl formate, methyl geranate, neryl acetate, geranyl acetate, (Z)-nerolidol

contribute to the special odor of these oils.
Others study on new compounds isolated from some Medicinal Plants are aiso presented.

MỞ ĐẦU:

Việc nghiên cứu thành phần hóa học cũng như phân loại bằng hóa học (Chemotaxonomy) các cây thuốc cũng như cây tinh dầu phục vụ công tác điều tra tài nguyên thiên nhiên, hoạch định chính sách sử dụng hợp lý tài nguyên, bảo tồn và phát triển tính đa dạng sinh học cũng như việc tìm kiếm các hoạt chất sinh học phục vụ cho cuộc sống của con người luôn là những vấn đề thời sự.
Báo cáo này trình bày những kết quả nghiên cứu gần đây nhất ở Việt Nam về các vấn đề trên.

PHẦN THỰC NGHIỆM:

1. *Nguyên liệu:*
Mẫu nguyên liệu phần lớn được thu vào thời kỳ nở hoa, cất tươi hoặc để khô trong không khí và được chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước.

2. *Thiết bị:*
* Máy Sắc ký Packard 428 với cột mao quản fused silica DB-1 dài 60m và máy HP 5710, và HP 5890 với cột tương tự (HP1, methyl silicone) đã được sử dụng. Detecto FID, chương trình nhiệt độ được thực hiện như sau: giữ cột tách ở nhiệt độ 60°C trong 2 phút sau đó chạy chương trình 4°C/min. đến 220°C và dừng ở nhiệt độ này trong thời gian 10 min.

* Máy Sắc ký khối phổ ký liên hợp (GC/MS 5970 và HP 5971) để kiểm tra lại các kết quả nghiên cứu được mô tả như trong tài liệu [3,4].

* Máy phổ Cộng hưởng từ hạt nhân NMR 300 MHz của hãng Bruker để kiểm tra lại một số chất đã được tách.
* Máy phân tích nhiễu xạ tia X của Đại học Tự do Berlin, Đức

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN:

1. Chi Kinh giới [*Elsholtzia*].
1.1. *Elsholtzia blanda* (Benth.) Benth. ở Sơn La:

GSTS Đỗ Tất Lợi. DS Chu Bá Nam và cộng sự đã phát hiện ra cây Chùa dù tại các vùng ở Hoàng Liên Sơn, Lai Châu và Nghệ Tĩnh từ trước năm 1974. Các tác giả cũng đã xác định hàm lượng 1,8-cineol bằng phương pháp Sắc ký cột nhồi và phương pháp Resorcin. Cho đến nay chưa có công trình nào nghiên cứu chi tiết về thành phần hóa học của tinh dầu Chùa dù Việt Nam. Chùa dù cũng đã được sử dụng trong Y học dân tộc.

Tinh dầu Chùa dù cất ra là chất lỏng màu vàng nhạt, để lâu chuyển sang màu vàng sẫm rồi nâu. Các chỉ số vật lý được xác định cho kết quả tương tự như của Đ.T.Lợi và Chu Bá Nam [5].

Bảng 1 trình bày các kết quả nghiên cứu chi tiết thành phần hóa học của tinh dầu Chùa dù.
Từ bảng 1 cho thấy 1,8-cineol (62.04%) là thành phần chính của tinh dầu Chùa dù, các thành phần khác có tỷ lệ lớn hơn 4% là α,β-pinen và α-terpineol. Theo Đỗ Tất Lợi và Chu bá Nam bằng phương pháp Sắc ký khí cột nhồi đã xác định hàm
lượng 1.8-Cineol trong tinh dầu Chùa dù Sơn La là 75-80%, hoặc 56-60% bởi phương pháp Resorcin [5]. Về mặt định tính thành phần hóa học của tinh dầu Chùa dù Sơn La, Việt Nam cơ bản giống như thành phần hóa học của tinh dầu Chùa dù Vân Nam, Trung Quốc [6], nhưng về mặt định lượng tinh dầu Chùa dù Trung quốc hàm lượng 1,8-cineol chỉ chiếm 27.60%, các hợp phần khác lớn hơn 4% là α-pinen (4.84%), camphene (5.99%), α-phellandren (9.12%), α-terpinen (5.13%), linalool (5.37%), borneol (4.29%), và bornyl acetat (6.38%).
Những nghiên cứu gần đây của chúng tôi về *Elsholtzia* Việt Nam cho thấy chúng rất đa dạng về mặt sinh học và hóa học. Chỉ riêng *Elsholtzia blanda* (Benth.) Benth. đã tìm thấy ít nhất 3 Chemotype khác nhau [Bảng 3].
1.8-Cineole là một trong những nguồn nguyên liệu được sử dụng từ lâu trong nghành Dược để chế tạo nhiều sản phẩm khác nhau. Đã có một số công trình đánh giá hàm lượng 1,8-cineol trong các loại tinh dầu Tràm. Bạch đàn, Chổi xuể ... của Việt Nam. Cho đến nay 1.8-cineol chủ yếu vẫn được sản xuất từ các loại tinh dầu Bạch đàn và tinh dầu Tràm, mặc dầu 1,8-cineol có mặt trong rất nhiều loại tinh dầu. Việc tiếp tục tìm kiếm các nguồn nguyên liệu mới có chứa 1,8-cineol luôn mang tính thời sự.

1.2. *Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland from Vinh and Ho Chi Minh City [7]

Tinh dầu thu được từ phần trên mặt đất của *Elsholtzia ciliata* chiếm
0.29-0.30% mẫu thu ở Vinh, 0.28-0.31% ở TP.Ho Chi Minh . Tinh dầu có mùi thơm của Citral. Tỷ lệ thành phần của các cấu tử được trình bày ở bảng 2.

Bảng 1: Tỷ lệ phần trăm của các cấu tử chứa trong Tinh dầu Chùa dù Việt Nam

Cấu tử	MW	%FID
α-thujen	136	0.45
α-pinen	136	4.31
camphen	136	0.99
benzaldehyt	106	vết
sabinen	136	2.16
β-pinen	136	5.96
myrcen	136	1.40
α-phellandren	136	vết
α-terpinen	136	vết
p-cymen	134	0.14
1,8-cineol	154	62.04
(Z)-β-ocimen	136	1.47
(E)-β-ocimen	136	0.60
monoterpen hydrocacbon	136	0.26
γ-terpinen	136	2.39
trans-sabinen hydrat	154	0.58
acetophenon	120	0.10
α-terpinolen	136	0.17
linalool	154	0.28
camphor	152	1.95
borneol	154	0.13
terpinen-4-ol	154	3.35
(E)-p-menthen-2-ol	154	0.62
α-terpineol	154	4.98
piperiton	152	0.14
bornyl acetat	196	vết
α-copaen	204	0.23
β-caryophyllen	204	2.40
α-bergamoten	204	0.36
α-humulen	204	1.50
γ-cadinen	204	0.41
β-selinen	204	0.14
γ-muurolen	204	0.38
δ-cadinen	204	0.24
caryophyllen oxid	220	0.14
các chất khác		0.54

Vết < 0.10%

Bảng 2 : Thành phần % tinh dầu phần trên mặt đất của *Elsholtzia ciliata* Vietnam

Hợp chất	Vinh (%)	TP.HồChí Minh (%)
alpha-pinen	0.3	t
sabinen	0.5	-
1-octen-3-ol	4.8	6.8
3-octanon	2.7	2.1
beta-pinen	0.2	0.2
3-octanol	0.3	t
p. cymen	3.2	1.3
1.8- cineol	2.5	0.5
limonen	14.2	10.9
(Z)-beta-ocimen	t	-
acetopheron	t	t
(E)-beta-ocimen	1.1	0.3
unknown-isomer MW=150	0.2	t
unknown-isomer MW=150	0.5	0.1
linalool	0.1	0.1
terpinen-4-ol	0.2	t
alpha-terpineol	0.2	t
estragol	0.8	0.8
nerol	4.5	6.2
neral	15.2	20.5
geraniol	3.3	3.8
geranial	19.5	26.5
neryl format	t	t
geranyl format	t	t
methyl geranat	0.3	0.7
neryl acetat	0.4	0.6
geranyl acetat	0.3	0.1
beta-caryophyllen	4.9	3.7
a-humulen	0.8	0.4
(Z)-beta-farnesen	11.7	10.8
beta-bisabolen	0.4	0.6
(Z)-nerolidol	2.1	0.6
caryophyllene oxit	0.4	0.6
Hợp chất khác	3.9	1.3

Hàm lượng Citral a, b của mẫu 2 (TP. Hồ Chí Minh) cao hơn so với mẫu mẫu ở 1 (Vinh) nhưng hàm lượng limonen và (Z)-beta-farnesen thì ngược lại. Các hợp chất này đặc trưng cho chemotype này.
Các hợp chất chứa oxy đóng góp vào mùi đặc trưng của tinh dầu *Elsholtzia ciliata*. Có thể giới thiệu làm nguồn nguyên liệu cho Citral.

Việc nghiên cứu các cây khác thuộc chi Kinh giới (*Elsholtzia*) giúp cho việc phân loại bằng hóa học (Chemotaxonomy) chi này, đồng thời rất hữu ích đối với các nhà phân loại học đang bàn cãi về phân loại chi *Elsholtzia*. Tổng kết
được nêu ra trong bảng 3 cho thấy tính đa dạng sinh học và tiềm năng cung cấp các chất làm nguyên liệu cho các ngành kinh tế quốc dân. Các loài Elsholtzia ở Việt Nam đã được chúng tôi nghiên cứu là: các chemotype của *E. blanda*, *E. winitiana*, *E. ciliata*, *E. cristata*, *E. communis*. Mỗi loại được đặc trưng bằng các cấu tử chìa khóa dùng để phân loại bằng hóa học, đồng thời chúng cũng đem lại cho chúng ta những dạng hợp chất đáng quan tâm phục vụ cho việc chọn giống, gieo trồng, khai thác chúng một cách hiệu quả nhất.

TT	Hợp chất	Các loài Kinh giới																	
		E. splendens Nakai ex F. Makawa	*E. ciliata* Hylander	*E. patrinii* Karcke	*E. densa* Benth.	*E. stauntonii* Benth.	*E. winitiana* Craib.	*E. cristiata* Wild	*E. blabda* Benth. Trung Quốc	*E. densa* Benth.	*E. eriostachya* var. pusilla	*E. pilosa*	*E. blanda* argi var. nipponica	*E. stobilifera*	*E. blanda* Benth. var. sp1 SL	*E. blanda* Benth. var. sp2 LC	*E. blanda* Benth. var. sp3 LC	*E. blanda* Benth. var. sp4 LC	*E. blanda* Benth. var. sp5 LC
1	Carvacrol	+																	
2	Thymol	+																	
3	Dehydroelsholtzion		+	+	+														
4	Elsholtzion		+	+															
5	Elsholtidiol				+														
6	1,8-Cineol					+			+			+			+	+	+	+	
7	Linalool															+	+		
8	Geranyl axetat												+				+	+	
9	Citral a (geranial)						+	+			+								
10	Citral b (neral)						+	+			+								
11	Secquiterpen																		
12	Rosefuran epoxit									+									
13	Pinocarvon													+					

2. Chi Tia tô (*Perilla*)

Chi Perilla phân bố rất rộng. Nhờ nghiên cứu thành phần hóa học các nhà khoa học Nhật đã phát hiện được 9 Chemotype ở Nhật [8]. L.N. Misra et al. [9] mới công bố 1 Chemotyp rosefuran tìm thấy ở Bangdalesh. Y. Ping-Hsien [10] công bố 1 Chemotype đặc trưng bởi piperitone và limonen của Đài Loan. Trung quốc phát hiện Chemotype perillaldehyt . Những công trình nghiên cứu của chúng tôi [11] và của nhóm Hoàng Văn Phiệt [12] cho thấy cho đến nay ở Việt Nam đã nghiên cứu tìm thấy các Chemotype sau:

2.1. perillaldehyt [12]
2.2. Piperiton, limonen và beta - caryophyllen [Bảng 4] tài liệu [11].
2.3. beta - caryophyllen, elimicin
2.4. perillal, beta - caryophyllen, elimicin
2.5. perillaxeton

Ba Chemotype 2.2, 2.3 và 2.4 chưa có công trình nào công bố.

Bảng 4: Các cấu tử được xác nhận trong dầu Kinh giới *Perlla frutescens* (L.) Britton

Cấu tử	%FID	Cấu tử	% FID
benzaldehyt	vết	linalool	3.5
alpha-pinen	0.7	$C_{10}H_{14}O_2$	4.5
camphen	0.2	carvon	1,1
3-octanon	0.2	**piperiton**	**25,9**
sabinen	vết	alpha-copaen	1,2
beta-pinen	0.8	beta-bourbonen	1.2
3-octanol	vết	beta-elemen	0,4
myrcen	0.9	**beta-caryophyllen**	*16,7*
alpha-phellandren	vết	alpha-humulen	1.3
p-cymen	vết	germacren D	5.8
1.8-cineol	0.1	delta-cadinen	0.8
limonen	**28,4**	(Z)-nerolidol	0.4
(Z)-beta-ocimen	vết	caryophyllen oxit	2.1
		Các chất khác	3.7

vết < 0,1%

Bảng 5 trình bày các kết qủa nghiên cứu về Tía tô Tím và Tía tô xanh thu ở Nghệ An. Đối chiếu với các mẫu mà Vũ Xuân Phương đã xác định chúng cũng có tên Latin là *Perilla frutescens* (L.) Britt.

Bảng 5: Thành phần hóa học của Tía tô tía và Tía tô xanh của Nghệ An

Cấu tử	%FID	
	Tía tô Tía	Tía tô xanh
benzaldehyt	vết	vết
alpha-pinen	vết	vết
1-octen-3-ol	vết	vết
beta-pinen	0,7	0,2
3-octanol + myrcen	vết	vết
1,8-cineol	0,4	0,7
limonen	3,4	6,8
linalool	0,7	0,7
metylsalisilat	vết	vết
alpha-terpineol	0,2	0,2
perilall	6,7	**16,1**
MW=154	0,2	2,2
perilla alcohol	0,1	vết
eugenol	vết	vết
damascenon	0,3	0,3
alpha-copaen+metyleugenol	vết	vết
beta-bourbonen	vết	vết
beta-elemen	0,3	0,3
beta-caryophyllen	**20,4**	**13,6**
alpha-humulen	2,1	1,3
germacren	1,8	1,8
NI	4,2	4,6
myristicin or đồng phân	7,5	7,2
(E,E) -alpha- farnesen	vết	vết
elemicin	**50,0**	**40,7**
(Z)-nerolidol	0,1	0,2
caryophyllen oxit	vết	0,2
Các chất khác		

Vết <0,1%

NI= chưa xác định

Về mặt hình thái học hai loại này khác nhau về màu sắc, về thành phần hóa học có thể xếp thành hai Chemotype như vậy cho thấy sự phù hợp giữa hai kiểu phân loại.

3. Một số hợp chất mới phát hiện trong các cây sau đây:

3.1. Cây bỏng nổ [*Fluggea virosa* (Roxb. ex Willd.) Baill

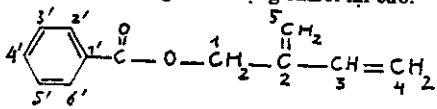
Securenin mà các tác giả Nhật phát hiện [13] từ cây bỏng nổ có dạng ghế bành ở phần nhân benzen còn của chúng tôi tách từ cây của Việt Nam có dạng thuyền [14]. (Xem hình 1)

3.2. *Curcuma trichosantha* [15].Curdione chứa trong thân rễ *Curcuma trichosantha* đã được xác định cấu hình tuyệt đối bằng phân tích nhiễu xạ tia X. (Xem hình 2).

3.3. *Cinnamomum sp.*

Hợp chất 2-methylen-3-buten-1-ol benzoat cùng với 25 chất khác của cây De gừng (*Cinnamomum sp.*) đã được tách và xác định [16] bằng các phương pháp đã nêu trong phần thực nghiệm. Hàm lượng chất trên chủ yếu chứa trong cành (92,4%), lá (86,0%), gỗ (44,2%) và trong rễ chỉ chiếm 7,8% nhưng hàm lượng safrol lại cao.

^{1}H-NMR [(ppm)]



5,03 [s $C\underline{H}_2$ (5)]; 5,20 [d,d J=11,6 Hz. $C^{H}\underline{H}$ (4)]; 5,29 [d J=11.5 Hz, $C^{H}\underline{H}$ (2)];

5,36 [d,d J=11.6 Hz $C^{H}\underline{H}$ (2)]; 5,39 [d J=11.5 Hz $C^{H}\underline{H}$ (2)]; 6,45 [m $C\underline{H}$ (3)];

7,46 [d,d J=22.8 Hz phenyl proton 2'6' ; 7,58 [m J=11 Hz H ở vị trí 4' của phenyl];

8.08 [d,d J=20 Hz phenyl proton ở vị trí 3'5'].

LỜI CẢM ƠN:

Các tác giả chân thành cảm ơn TS. K. Verluis - Đại học Tổng hợp Utrecht - Hà lan về việc kiểm tra lại kết quả bằng phương pháp GC/MS; GSTS Đỗ Tất Lợi gợi ý cho nghiên cứu *Elsholtzia blanda* .PTS. Vũ Xuân Phương - Viện Sinh thái và tài nguyên Sinh học Nghĩa Đô. Từ Liêm. Hà Nội xác định tên Latin cho một số cây thuộc họ Labiatae. Giáo sư TS. Nguyễn Tiến Bân-Viện Sinh thái và tài nguyên Sinh học Nghĩa Đô, Từ Liêm. Hà Nội về các góp ý cho công trình.

Về mặt hình thái học hai loại này khác nhau về mầu sắc, về thành phần hóa học có thể xếp thành hai Chemotype như vậy cho thấy sự phù hợp giữa hai kiểu phân loại.

3. Một số hợp chất mới phát hiện trong các cây sau đây:

3.1. Cây bỏng nổ [*Fluggea virosa* (Roxb. ex Willd.) Baill

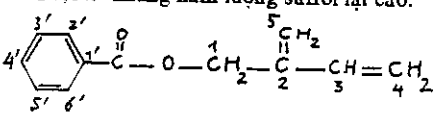
Securenin mà các tác giả Nhật phát hiện [13] từ cây bỏng nổ có dạng ghế bành ở phần nhân benzen còn của chúng tôi tách từ cây của Việt Nam có dạng thuyền [14]. (Xem hình 1)

3.2. *Curcuma trichosantha* [15].Curdione chứa trong thân rễ *Curcuma trichosantha* đã được xác định cấu hình tuyệt đối bằng phân tích nhiễu xạ tia X. (Xem hình 2).

3.3. *Cinnamomum sp.*

Hợp chất 2-methylen-3-buten-1-ol benzoat cùng với 25 chất khác của cây De gừng (*Cinnamomum sp.*) đã được tách và xác định [16] bằng các phương pháp đã nêu trong phần thực nghiệm. Hàm lượng chất trên chủ yếu chứa trong cành (92,4%), lá (86,0%), gỗ (44,2%) và trong rễ chỉ chiếm 7,8% nhưng hàm lượng safrol lại cao.

^{1}H-NMR [(ppm)]



5,03 [s $C\underline{H}_2$ (5)]; 5,20 [d,d J=11.6 Hz, $C^{H}_{\underline{H}}$(4)]; 5,29 [d J=11.5 Hz, $C^{\underline{H}}_{H}$(2)];

5,36 [d,d J=11.6 Hz $C^{\underline{H}}_{H}$ (2)]; 5,39 [d J=11.5 Hz C^{H}_{H} (2)]; 6.45 [m $C\underline{H}$ (3)];

7,46 [d,d J=22,8 Hz phenyl proton 2'6' ; 7,58 [m J=11 Hz H ở vị trí 4' của phenyl];

8.08 [d.d J=20 Hz phenyl proton ở vị trí 3'5'].

LỜI CẢM ƠN:

Các tác giả chân thành cảm ơn TS. K. Verluis - Đại học Tổng hợp Utrecht - Hà lan về việc kiểm tra lại kết quả bằng phương pháp GC/MS; GSTS Đỗ Tất Lợi gợi ý cho nghiên cứu *Elsholtzia blanda* .PTS. Vũ Xuân Phương - Viện Sinh thái và tài nguyên Sinh học Nghĩa Đô. Từ Liêm. Hà Nội xác định tên Latin cho một số cây thuộc họ Labiatae. Giáo sư TS. Nguyễn Tiến Bân-Viện Sinh thái và tài nguyên Sinh học Nghĩa Đô, Từ Liêm, Hà Nội về các góp ý cho công trình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

[1] Chu Bá Nam, Lê Văn Hạc và Nguyễn Xuân Dũng
Tạp chí Dược học 6 [1994] 24

[2] Nguyễn Xuân Dũng, Lê Văn Hạc, Lã Đình Mới, Lưu Đàm Cư and Piet A. Leclercq
Journal of Essential Oil Research (USA) (1994) (in preparation)

[3] Nguyễn Xuân Dũng, P.T.T.Thọ, N.V. Đàn and Piet A. Leclercq,
J. Essent. Oil Res. 1, 135-136 (1989)

[4] S.C. Nath, B.N. Saha, D.N. Bordoloi, R. K. Mathur and Piet A. Leclercq,
J. Essent.Oil Res. 6, 85-87 (1989)

[5] Đỗ Tất Lợi
Các cây thuốc và Vị thuốc Việt Nam
Nhà xuất bản Khoa học & Kỹ thuật, (Lần thứ 5) 1986 trang 759

[6] Wang Hong-Ju, Xu Yan-Ging and Lin Ji-tian
11th Int. Conference on EOFF, 11-16 November,1989 New Delhi, India

[7] Nguyễn Xuân Dũng, Lê Văn Hạc, Lê Huy Hải and Piet A. Leclercq
Journal of Essential Oil Research 7, [1995] (in preparation)

[8] H. Ito
Yakagaku Zhasshi, 90(7) (1970) 883

[9] L.N. Misra and A. Husain
Planta Medica, 53(4) (1987) 379

[10] Y. Ping-Hsien
Perfum. Essent. Oil Res. [1960] 293

[11] Nguyễn Xuân Dũng, Lã Đình Mới, Lưu Đàm Cư and Piet A. Leclercq
Journal of Essential Oil Research (USA) 7[1995] (in press]

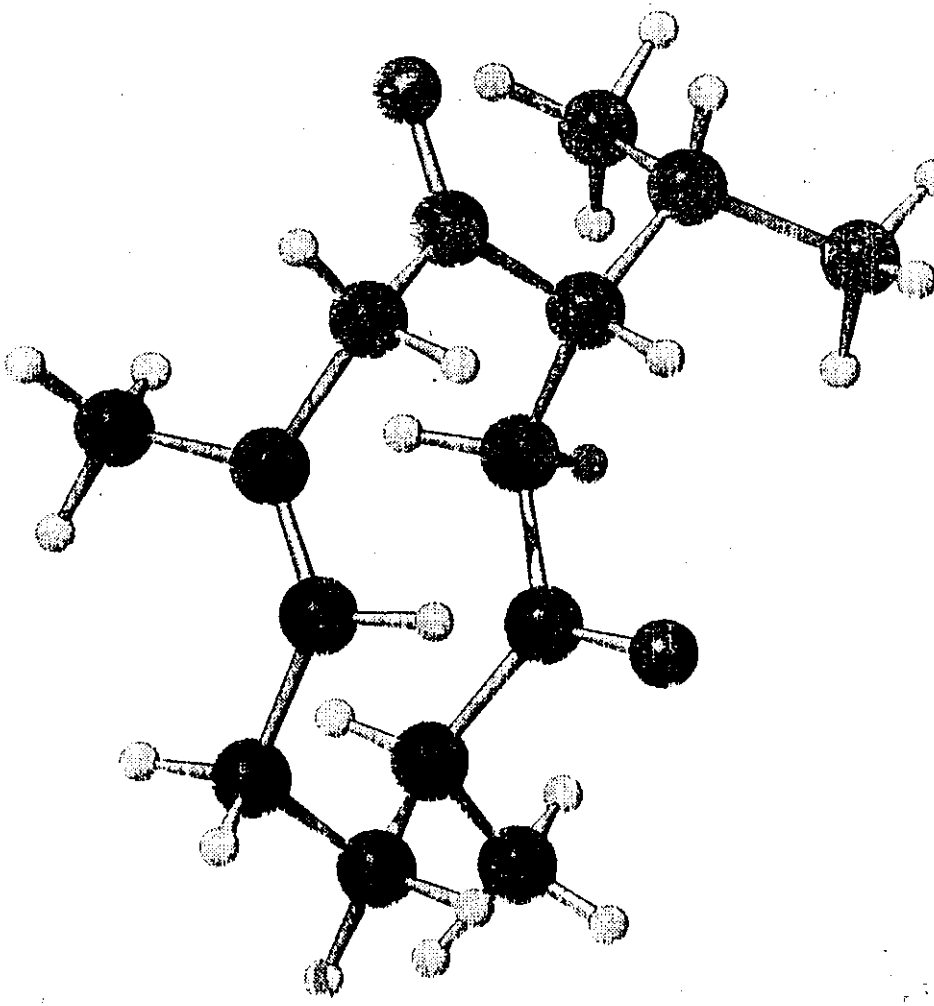
[12] H.V. Phiệt và H.T. Hương
Tập san Hóa học 16(2)[1978] 24

[13] S.S. Imado, M.Z.Horii
Chem. Pharm. Bull. 13(6) [1965] 643

[14] Peter Luger, M. Weber, Phạm Thanh Kỳ , Nguyễn Xuân Dũng và
Phan kế Long
Acta Crystallographica C49 [1993]

[15] Phạm Thanh Kỳ, Piet A. Leclercq, Leo M. van der Ven and Nguyễn Xuân Dũng
Journal of Essential Oil Research 6(2) (1994) 213

[16] Nguyễn Xuân Dũng, Phạm Văn Khiển, Nguyễn Thị Quang Vinh, Piet A. Leclercq
Leo M. van de Ven and Hoàng Thị Lê
Journal of Essential Oil Research [1995] (in preparation)



THU HỒI VÀ TINH CHẾ HECOGENIN TỪ NƯỚC ÉP LÁ DỨA SỢI (AGAVE CANTALA)

Phạm Hoàng Ngọc, Nguyễn Thị Mai Dung

Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

The pressed juice of Agave leaves containing hecogenin is a waste product of the sisal fibre industry from the different species Agave L.

This report presents the results of our study on application of biological agents for transforming saponin from the pressed juice of leaves Agave cantala into the corresponding saponin, from which pure hecogenin is separated.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hecogenin là một trong các sapogenin-steroid được dùng làm nguyên liệu chế tạo các thuốc corticosteroid như là cortison, presnisolon, dexamethason v.v. [1]. Hecogenin thường có trong các loài dứa sợi (Agave, Yucca), vì vậy nước ép lá dứa sợi - một loại phế thải trong công nghệ sản xuất sợi sisal là nguồn nguyên liệu để thu hồi hecogenin. Nguyên liệu để sản xuất sợi sisal trên thế giới, chủ yếu được khai thác từ các loài A. sisalana (Tanzania, Kenya, Châu mỹ la tinh, Ấn độ, Trung quốc), A. foucroydes (Mehicô, Cu ba v.v.) [2]. Loài A. Cantala mọc hoang dại và trồng phổ biến ở Việt nam được phát triển tốt ngay cả trên đất trống, đồi trọc, cát ven biển, trước đây sợi dứa đã được khai thác với khối lượng đáng kể bằng phương pháp thủ công (ngâm nước dài ngày), vì vậy, nếu mở rộng sản xuất sẽ có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường.

Nhằm tìm hiểu tiềm năng khai thác và sử dụng một loại tài nguyên sinh học của đất nước, dưới đây sẽ trình bầy một số kết quả nghiên cứu thu hồi và tinh chế hecogenin từ nước ép cây dứa sợi ở Việt nam (Agave Cantala).

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ THỰC NGHIỆM

Lá dứa sợi dùng làm thí nghiệm được chọn từ những lá tươi, dài trên 65 cm, còn nguyên vẹn, không có khuyết tật (gãy, dập, khô héo) và dịch nước ép ở một số nơi sản xuất (Nghệ Tĩnh, Hà Bắc, Thuận Hải). Để loại trừ tác động của men nội sinh, phần nước thu được sau khi nạo, ép lá dứa tươi được lọc qua lớp vải màn để loại tạp chất cơ học (xơ sợi, thịt lá còn sót lại v.v), đem đun sôi trong 10 phút để diệt men. Dịch nước mới ép ra có màu xanh nhạt, mùi khó chịu, tính acid yếu và kích thích da rất mạnh. Nếu để lâu ngày sẽ chuyển thành màu vàng úa, mùi hôi thối và xuất hiện một lớp bùn lắng do hiện tượng lên men xảy ra trong dịch nước ép.

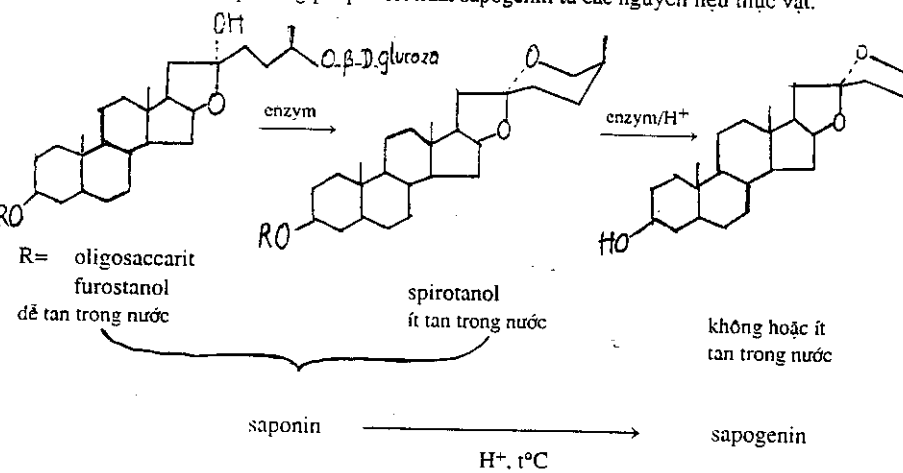
Bùn lắng tạo thành do thuỷ phân bằng acid vô cơ, do tác động phân giải của men nội sinh hoặc chế phẩm sinh học đưa vào nước ép có độ thuỷ phân cao, thoát đầu được hong khô trong tự nhiên, kết hợp dùng chất hút nước là tro bếp, cát hoặc đất khô để loại bớt nước và sau cùng là li tâm hoặc sấy ở nhiệt độ 100°C đến trọng lượng không đổi.

Xác định hàm lượng sapogenin theo phương pháp trọng lượng [3], tinh chế hecogenin bằng kết tinh phân đoạn và kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng (SKLM) trên

silicagel G, hệ dung môi triển khai SKLM là hỗn hợp cloroform-aceton (9:1), hiện màu bằng dung dịch H_2SO_4 5% rồi hơ nóng ở 100°C hoặc hơi iod. Độ tinh khiết của hecogenin được kiểm tra trên SKLM với sự có mặt của hecogenin mẫu và đo điểm nóng chảy trên kính hiển vi Boëtius.

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

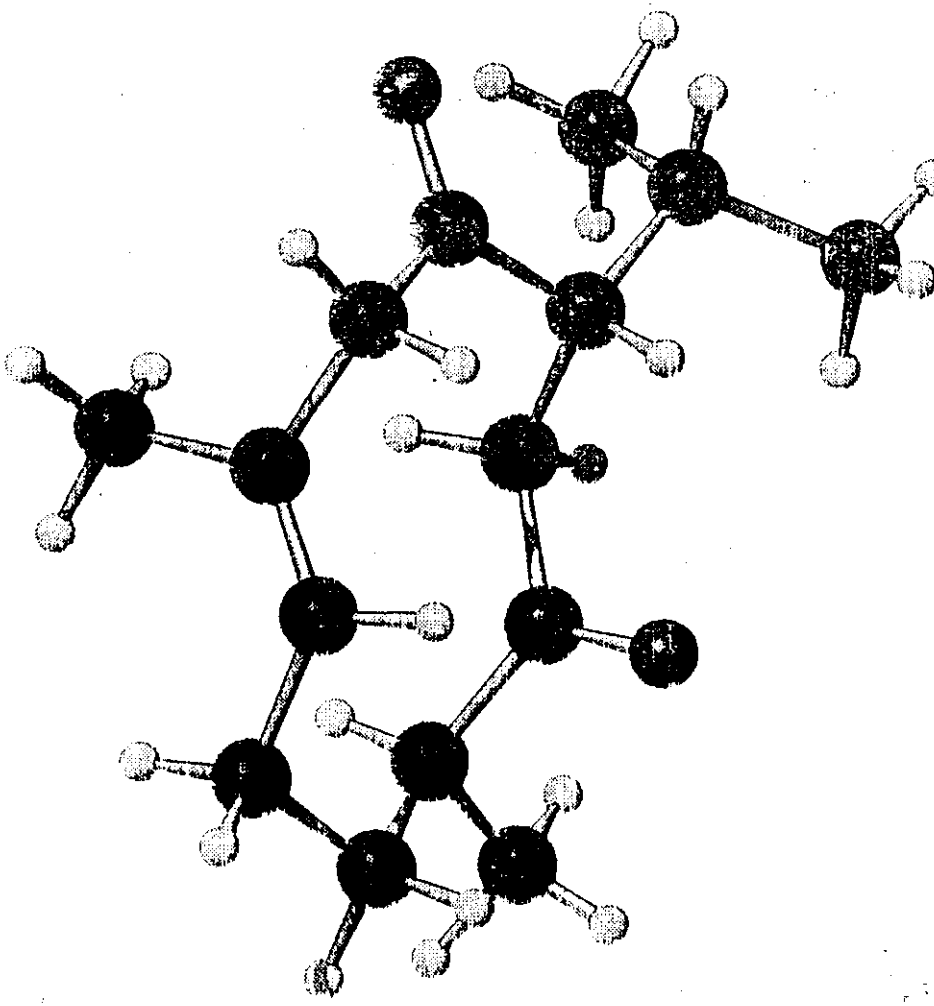
Như đã biết [4] ở trong cơ thể thực vật, các saponin-steroid tồn tại ở cả hai dạng: furostanol và spirostanol, giữa chúng có một cân bằng xác định. Trong cấu trúc phân tử của chúng, hầu hết đều có mạch oligosaccarit gắn vào vị trí C_3. Riêng các furostanol luôn luôn còn có thêm gốc β-D-glucoza gắn vào vị trí C_{26} và dưới tác động của men, nhóm này dễ dàng bị loại khỏi phân tử để tạo ra các spirostanol tương ứng. Trong điều kiện thuỷ phân triệt để, các saponin bị loại hết các mạch oligosaccarit để tạo ra các sapogenin tương ứng - chúng là các hợp chất không tan hoặc ít tan trong nước và đó cũng chính là cơ sở của các phương pháp chiết xuất sapogenin từ các nguyên liệu thực vật.



Các phương pháp phân giải saponin thành sapogenin bằng cách lên men tự nhiên [5] nhờ men nội sinh, lên men ngoại sinh [6] hoặc thuỷ phân bằng acid vô cơ ở nhiệt độ sôi của dung dịch [2] đã được sử dụng để thu hồi hecogenin từ các dịch nước ép lá các loài Agave trong công nghệ sản xuất sợi sisal ở trên thế giới.

Việc nghiên cứu thu hồi và tinh chế hecogenin từ nước ép lá dứa sợi Việt nam (A. Cantala) được thực hiện trên nguyên tắc tương tự, cùng một lô dịch nước ép được khảo sát đồng thời theo 3 cách khác nhau: Thuỷ phân trực tiếp bằng acid vô cơ, lên men tự nhiên và dùng một chế phẩm sinh học có bản chất là một phức hệ men. Các loại bùn lắng thu được do lên men nội sinh và ngoại sinh, cũng như phần nước còn lại đều được xác định hàm lượng sapogenin theo phương pháp đã nêu.

Các kết quả thu được như sau:



Bảng 1: Điều kiện thuỷ phân và hiệu suất thu hồi hecogenin

Dung tích dịch ép (ml)	Loại acid vô cơ	Thời gian hồi lưu (h)	Lượng cặn thu được (g)	Khối lượng hecogenin (g)	% Hecogenin trong cặn
3000	HCl	5	7,2	0,450	6,25
3000	HCl	8	7,8	0,489	6,27
750	HCl	10	2,3	0,142	6,18
1000	H_2SO_4	3	4,02	0,272	6,80
2000	H_2SO_4	5	12,00	0,820	6,83
1000	H_2SO_4	6	6,00	0,410	6,81

Từ các số liệu thu được, việc thuỷ phân các loại bùn lắng và phần nước được thực hiện với dung dịch H_2SO_4, trong thời gian 3-4 giờ.

Bảng 2: Hàm lượng sapogenin trong các phần dịch ép được xử lý trong các điều kiện khác nhau.

Cách xử lý	Thời gian	Phần nước ép	Dung tích (ml)	Khối lượng cặn (g)	% Cặn	Tỷ lệ cặn/nước
A	4 giờ	Toàn phần	1000	15,5	1,55	
B	10 ngày	1	950	8,23	0,87	10,82
		2	45	4,24	9,42	
C	24 giờ	1	960	10,00	1,04	11,0
		2	31	3,87	12,48	
D	10 ngày	1	750	0,997	0,13	2,9
		2	95	0,359	0,37	
E	24 giờ	1	900	6,14	0,67	14,1
		2	100	9,45	9,45	

Ghi chú: A: Dịch ép đem thuỷ phân trực tiếp bằng acid H_2SO_4 2N
B: Dịch ép để lên men tự nhiên
C: Dịch ép được thêm vào 5 % chế phẩm sinh học
D: Dịch ép được đun sôi trong 10 phút, sau đó giữ ở nhiệt độ phòng
E: Dịch ép sau khi đun sôi, để nguội rồi thêm vào 5 % chế phẩm sinh học

Phần nước ép: 1- nước ở phía trên lớp bùn lắng
2- lớp bùn lắng.

Các dẫn liệu trong bảng 2 cho thấy tác động rõ rệt của men nội sinh và đặc biệt là men ngoại sinh đã làm lắng kết được phần lớn saponin có trong dịch ép. Men ngoại sinh không chỉ rút ngắn quá trình phân giải saponin thành sapogenin hàng chục lần, mà đặc biệt là nước thải không có mùi hôi thối gây ô nhiễm môi trường. Cả hai yếu tố này có ý nghĩa rất lớn đối với việc thu hồi hecogenin từ nguồn phế thải của công nghệ sản xuất sợi sisal. Trong thực tế, cách xử lý nước ép lá dứa theo điều kiện C đã được thử nghiệm tại hiện trường, đã thu hàng chục kg bùn lắng để tính chế ra hecogenin. Do bùn lắng là 1 hỗn hợp của saponin và sapogenin, nghĩa là saponin chưa bị thuỷ phân triệt để, vì thế cần tiếp tục thuỷ phân bằng acid vô cơ loãng và sau đó được xử lý tiếp để thu hồi hecogenin.

Tinh chế theo phương pháp [2] đã thu được hecogenin có điểm nóng chảy ở 258-260°C, thoả mãn yêu cầu hecogenin thương phẩm. Ngoài hecogenin là thành phần chính lắng còn phát hiện thấy tigogenin và một số sapogenin khác, việc nghiên cứu n tiếp tục. Phức hệ men phân giải nước ép lá dứa sợi đang được tìm hiểu và hoàn được trình bày trong những công trình tiếp theo.

IV. KẾT LUẬN

Nước ép lá dứa sợi Việt Nam có chứa hecogenin và một số sapogenin khác. Đã đưa ra phương pháp thu hồi sapogenin khá đơn giản, không đòi hỏi thiết bị phức tạp và tiêu tốn năng lượng, thích hợp với qui mô sản xuất phân tán cũng như tập trung, nguy cơ gây ô nhiễm môi trường hầu như rất thấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fiser L., Fiser M.
Steroids. p. 679-682 (bản tiếng Nga)
"Mir" Moskow, 1964

2. Srinivasuhu C., Rao K. M., Vijayalakshmi K and Mahapatra S. N.
Research and Industry, 1983, Vol. 28, 2 104-106

3. Bluden G., Hardman R and Morrison J. C.
J. Pharm. Sci., 1967, 56, 948

4. АН СССР
Khimija spirostanolov, p. 8-23
"Nauka" Moskow, 1986

5. Spensley P. C
Br. Pat. 728.961, 1955

6. Teixeina Z. M. A.
Bragantia, 1984, 43, N02, 479-486
CA., 1986, Vol. 104, 67419 c

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU HOÁ HỌC MỘT SỐ CÂY THUỐC VIỆT NAM

Trịnh Thị Thuỷ, Trần Văn Sung

Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

Trương Kim Thoa

Viện Y dược học dân tộc, thành phố Hồ Chí Minh

ABSTRACT

To continue searching for plant natural products having anti HIV, antiviral, and antimalarial activities, constituents of Calophyllum inophyllum (Guttiferae), Betula alnoides (Betulaceae), and Brucea javanica (Simaroubaceae) were investigated:

Two new isomers of inophylide, as well as friedelin were isolated and characterized from branches of Calophyllum inophyllum.

For the first time, the triterpenes: 3-acetyl oleanic acid, lupeol, betulin and betulinic acid were isolated from barks of Betula alnoides. Especially 3-acetyl oleanic acid is rarely found in nature. According to the American scientists betulinic acid and its derivatives possess an anti HIV activity.

A new glycoside, pregn-5-ene-3β,20β-diol-3α-L-arabinopyranoside and the known glycosides of stigmasterol, sitosterol and campesterol were isolated from the leaves of Brucea javanica.

All the compounds were separated by the CC, TLC on silica gel and their structure were characterized by a combination of various spectroscopic methods, such as ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS, IR, GC-MC, and UV.

I. MỞ ĐẦU

Các hợp chất thiên nhiên từ cây cỏ đang được các nhà khoa học nhiều nước quan tâm nghiên cứu mạnh. Chúng là nguồn nguyên liệu phong phú để tìm ra các loại thuốc mới chống lại các căn bệnh hiểm nghèo cũng như các chất bảo vệ mùa màng có hoạt tính cao không độc hại với môi sinh. Bên cạnh các hoạt tính kháng khuẩn, kháng sinh, chống sốt rét, chữa lỵ, chống ung thư, ngày nay nhiều chất có tác dụng kìm hãm virut HIV đã được các nhà khoa học tách ra từ thực vật.

Báo cáo này nêu lên một số kết quả nghiên cứu gần đây trong việc tách và xác định cấu trúc hoá học một số chất mới từ cây Mù u [tên khoa học Calophyllum inophyllum, họ Măng cụt (Guttiferae)] và cây Cáng lò [Betula alnoides, họ Cáng lò (Betulaceae)].

II. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Cây mù u

Trên thế giới cây Mù u đã được nghiên cứu nhiều vì nó có hoạt tính kháng khuẩn, chống nhiễm trùng và gần đây nhiều dẫn xuất của xanthon, cumarin, inophyllin tách ra từ cây này có hoạt tính kháng virut HIV mạnh

[1]. Ở Việt Nam dầu Mù u đã được sử dụng thành công trong việc chữa viêm xương, viêm cổ tử cung [2], song mới có 1 nhóm ở Đại học Dược, thành phố Hồ Chí Minh nghiên cứu sơ bộ thành phần dầu Mù u [3]. Đi sâu nghiên cứu thành phần hoá học cây Mù u, chúng tôi đã tách được một hợp chất tritecpen đã biết là friedelin (1) và 2 đồng phân lập thể của 1 chất mới có khung inophyllide.

Thân cây Mù u được sấy khô, nghiền nhỏ và được chiết lần lượt với ete petrol, $CHCl_3$, aceton ở nhiệt độ phòng. Dịch chiết được quay cất dưới áp suất thấp. Từ dịch chiết ete petrol thu được chất tinh thể hình kim (300 mg, 0,11 %), điểm chảy 250-252°C; $R_f \approx 0,78$ [$CHCl_3$: EtOAc] (9:1). Các số liệu phổ IR, MS, ^{1}H-NMR và ^{13}C-NMR phù hợp với phổ chuẩn của friedelin, một hợp chất triterpen đã biết [hình 1-3].

Từ 6 g dịch chiết $CHCl_3$ qua sắc ký cột trên silica gel, rửa giải bằng $CHCl_3$ và tăng phần phân cực là EtOAc. Phân đoạn $CHCl_3$: EtOAc (9:1), cô đến thể tích nhỏ để 1 thời gian có chất rắn màu vàng được tách ra. Chạy sắc ký cột tiếp, thu được chất rắn màu vàng óng ánh, sau khi kết tinh lại vài lần cho tinh thể hình lập phương 107 mg (0,04 %), điểm chảy 225-226 °C, R_f 0,41 ($CHCl_3$:EtOAc, 9:1). Kiểm tra bằng sắc ký lớp mỏng cho 1 vết sạch nhưng thực tế khi ghi phổ MS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR và X-ray, đã chứng minh chất tách được là hỗn hợp 2 đồng phân của 1 chất mới có khung inophylide, công thức tổng quát là $C_{25}H_{24}O_6$. Kết quả này sẽ được công bố trong tạp chí Phytochemistry.

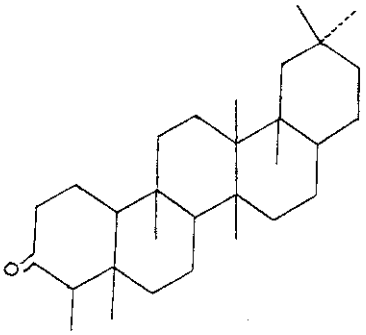
2. Cây Cáng lò

Cây Cáng lò có hoạt tính gây sảy thai, làm đông tinh dịch. Trên thế giới thành phần hoá học cây Cáng lò mới có 1 nhóm tại CHLB Đức nghiên cứu tách ra được 7 flavonoid từ chồi cây [4]. Khi nghiên cứu thành phần hoá học vỏ cây Cáng lò chúng tôi đã tách ra được 4 hợp chất triterpen là 3-acetyl oleanic acid, lupeol, betulin và betulinic acid. Đặc biệt dẫn xuất 3-acetyl của axít oleanic ít khi được tìm thấy từ thiên nhiên. Theo kết quả nghiên cứu gần đây của các nhà khoc học Mỹ, axit betulinic và 1 số dẫn xuất của nó có tác dụng kìm hãm virút HIV [5].

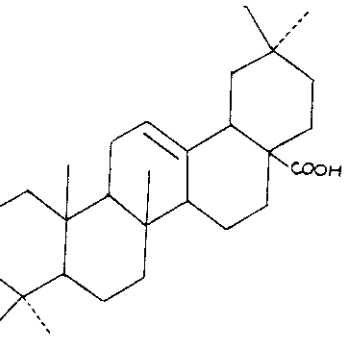
Vỏ cây Cáng lò được sấy khô ở 60°C (1,1kg), nghiền nhỏ và được chiết lần lượt với n-Hexan, $CHCl_3$ và MeOH. Từ 16 g dịch chiết $CHCl_3$ qua sắc ký cột nhanh có áp suất trên silica gel, dung môi rửa giải là n-hexan-EtOAc và EtOAc-MeOH thu được 4 chất tinh khiết (bảng 1). Bằng các kỹ thuật phổ ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS đã xác định được 4 chất này là triterpen: 3-acetyl oleanic acid (2), lupeol (3), betulin (4) và betulinic acid (5). Đặc biệt thú vị khi nghiên cứu thành phần hoá học cây Cáng lò chúng tôi đã tách được đầy đủ các chất trong quá trình sinh tổng hợp acid betulinic, 1 chất có hoạt tính kháng virut HIV tốt.

Bảng 1: Số liệu 4 triterpen tách ra từ cây Cáng lò

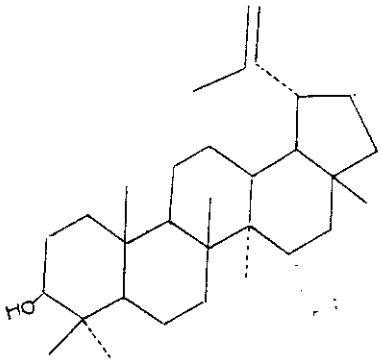
TT	Chất	Tách ra từ phân đoạn	Dung môi kết tinh	Điểm chảy (°C)		R_f (n-hexan / EtOAc) (7:3)	Công thức tổng quát
				Thực nghiệm	Tài liệu		
2	3-acetyl oleanic acid	n-hexan-EtOAc (7:3)	EtOAc	263-5	268	0,76	$C_{32}H_{50}O_4$
3	lupeol	n-hexan-EtOAc (7:3)	EtOAc	216-8	215-6	0,76	$C_{30}H_{50}O$
4	betulin	EtOAc:MeOH (8:2 → 6:4)	EtOH	248	251	0,52	$C_{30}H_{50}O_2$
5	betulinic acid	EtOAc:MeOH (8:2 → 6:4)	EtOH	281	285	0,4	$C_{30}H_{48}O_3$



1



2



3. R = CH_3

4. R = CH_2OH

5. R = COOH

III. KẾT LUẬN

- Mặc dù cây Mù u đã được nghiên cứu nhiều trên thế giới và rất nhiều hợp chất đã được tách ra có hoạt tính sinh học thú vị, song tiếp tục đi sâu nghiên cứu chúng tôi đã tách được 2 đồng phân của một hợp chất mới có khung inophyllide. Hoạt tính của chất mới này đang được tiếp tục nghiên cứu.
- Nghiên cứu hoá học cây Cáng lò mọc ở Sơn La, chúng tôi đã tách và xác định được cấu trúc của 4 triterpen là 3-acetyl oleanic acid, lupeol, betulin và betulinic acid. Đặc biệt đã tách được đầy đủ các chất trong quá trình sinh tổng hợp axit betulinic, chất này và dẫn xuất của nó có tác dụng kìm hãm virut HIV tốt. Đã tách được 3-acetyl oleanic acid là 1 triterpen ít được tìm thấy trong thiên nhiên.

LỜI CẢM ƠN

Các công trình nghiên cứu trên đây được thực hiện trong khuôn khổ sự hợp tác với nhóm nghiên cứu của GS.TS. G. Adam, Viện Sinh hoá thực vật Halle, CHLB Đức.

Chúng tôi xin cảm ơn GS. TS. W. Taylor khoa Hoá ĐHTH Sydney trong việc ghi phổ và biện luận cấu trúc và PTS. Trần Đình Đại giúp chúng tôi thu hái và xác định mẫu thực vật.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Adhok D. Patial, Alan J. Freyer.
The inophyllums, Novel Inhibitors of HIV-1 Reverse Transcriparase Isolated from the Malaysian Tree, Calophyllum inophyllum. Journal of Medicinal Chemistry Vol. 36, No. 26, p. 4132-8

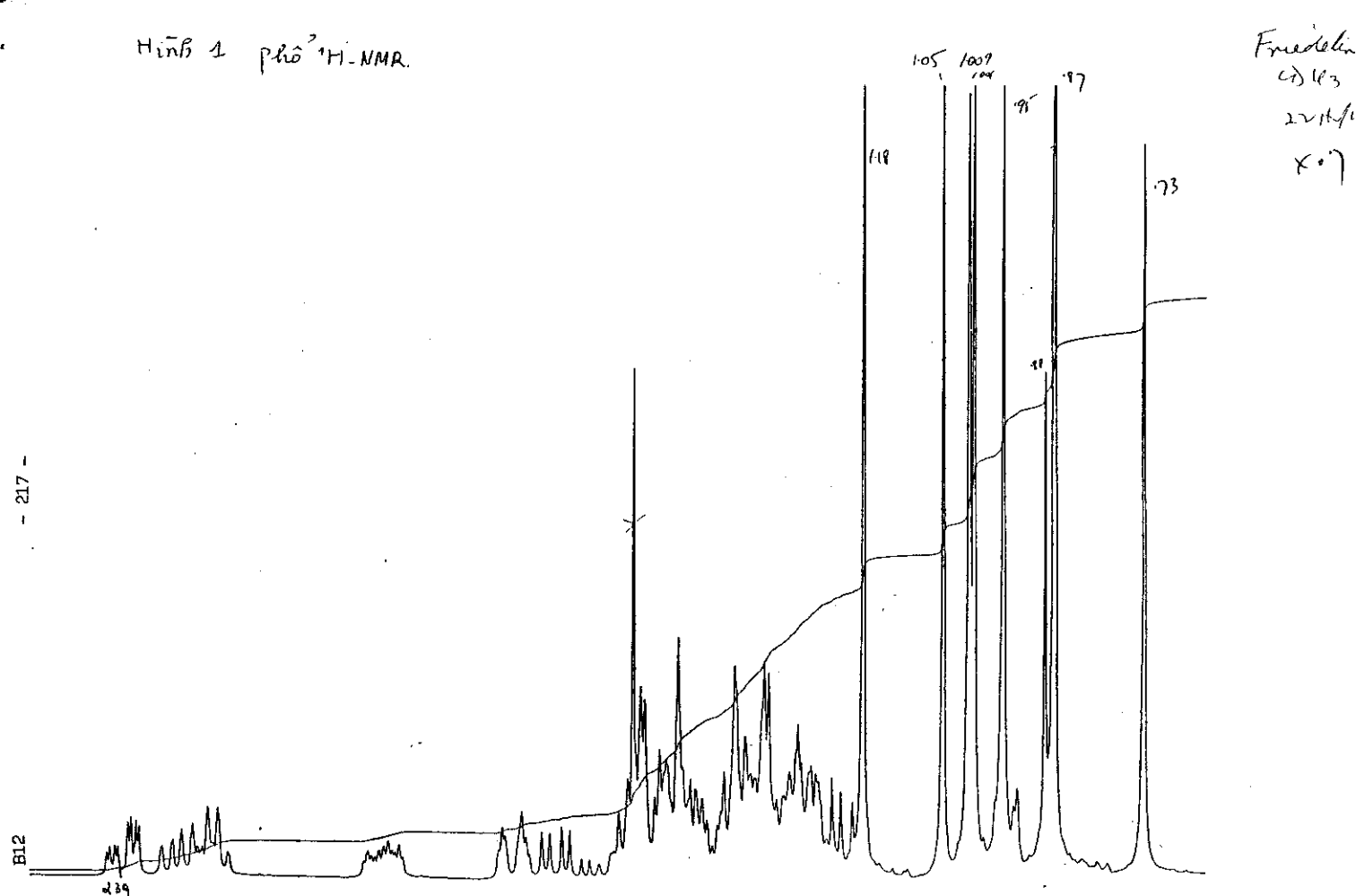
[2] Đỗ Tất Lợi
"Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam"
Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật, 1991, tr. 128

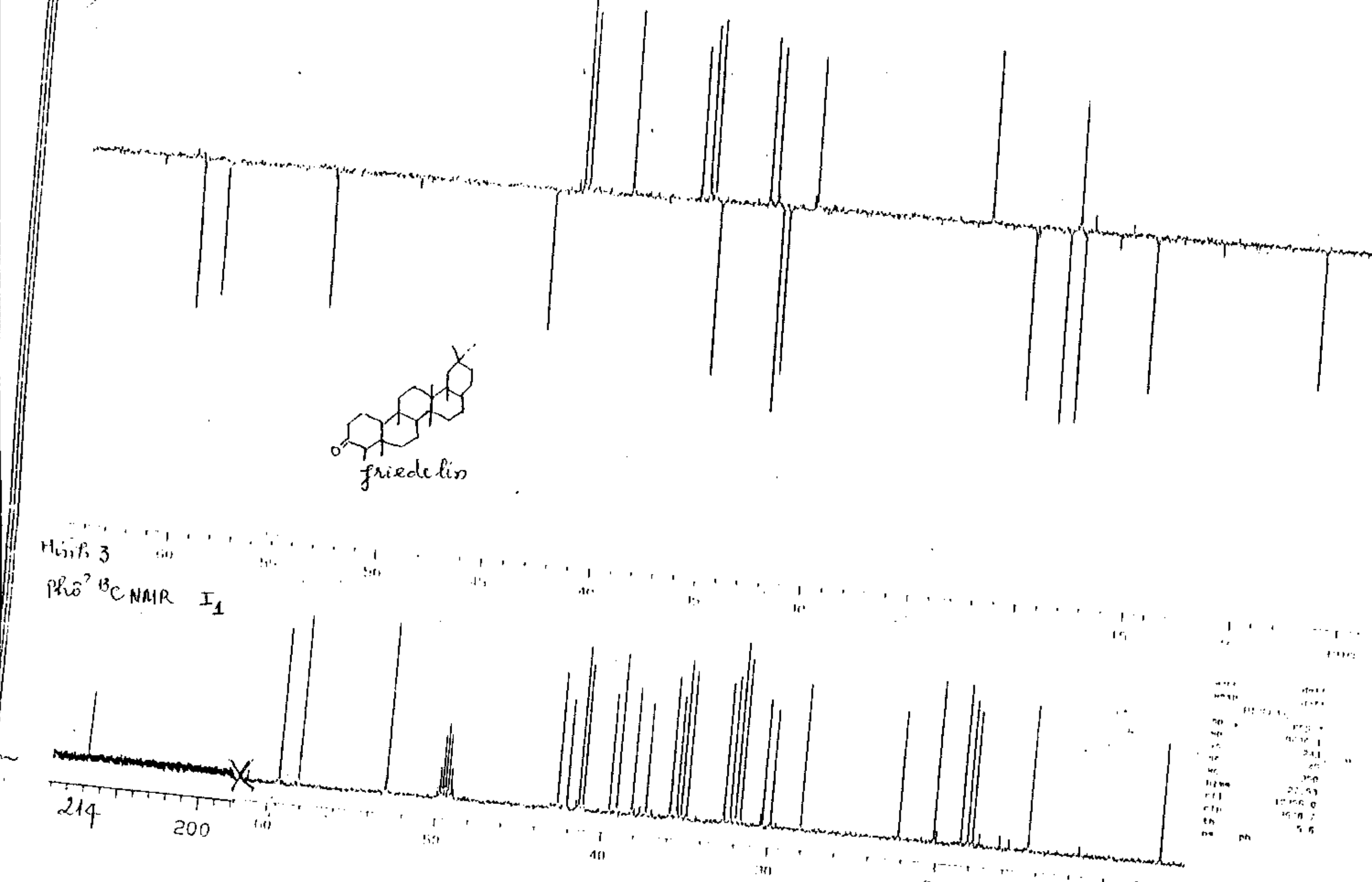
[3] Võ Thị Bạch Huệ, Nguyễn Khắc Quỳnh Cứ
Proceeding of 2nd Vietnam National Congress on Chemistry
Hanoi 1993 tr. 300.

[4] Wollenuueber. E
Biochem. Syst. Reol. 3: 47-(1975) Bot. Tech. Hochschule Darm Stadt, D61, Germany.

[5] Toschihiro Fujioba: Voshiki Kashiwada.
Journal of Natural Products Vol 51, No 2, p. 2837.

Hình 1 phổ ^{1}H-NMR.





Hình 3
Phổ 13C NMR I1
friedelin
214
200
40

CÔNG NGHỆ CHIẾT TÁCH STEVIOSIDE TỪ CÂY CỎ NGỌT

Lại Kim Dung - Phạm Gia Điền - Trần Khắc Vũ.

SUMMARY

The content of stevia sweetener in the leaves of stevia rebaudiana depends on growing places and conditions.

Study of the optimum technology in order to separate stevioside from this plant becomes problem attracted lots consideration by scientists both in domestic and in the world.

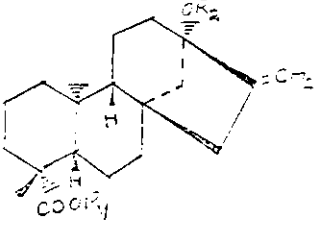
We have been carrying out a survey of the content of stevioside in the leaves of stevia rebaudiana on various places of growing and times of collection and research of technology of extracting stevioside from this plant by two methods.

1. Using organic solvents
2. Using combination of inorganic salts

The result is that the second method is more suitable for production at pilot scale.

I. MỞ ĐẦU

Cây cỏ ngọt (Stevia rebaudiana bertoni) thuộc họ cúc (compositae) có nguồn gốc ở Brazil và Paraguay[2] đi thực vào nước ta vào những năm cuối của thập kỷ 80, sớm được các nhà khoa học chú ý vì nó là nguồn cung cấp chất ngọt thiên nhiên quan trọng. Người ta đã tìm thấy 8 thành phần có vị ngọt trong lá của cây cỏ ngọt Stevioside, Steviolbioside, rebaudioside A- E, dulcoside A - B[1]... Đặc biệt là stevioside (7% trong lá cây) có độ ngọt gấp 300 lần đường saccharobiose, được dùng làm thuốc chữa bệnh béo phì và đái đường[3].



	R1	R2
Stevioside	- G	$-G^2-G^1$
Steviolbioside	- H	$-G^2-G^1$
Rebaudioside A	- G	$-G_3^2-G^1$
Rebaudioside B	- H	$-G_3^2-G^1$
Rebaudioside C	- G	$-G_3^2-G^1$
(Dulcoside) B		$-G_3^2-Rh$
Dulcoside A	- G	$-G^2-Rh$

Dịch chiết từ lá cây cỏ ngọt đem chạy sắc ký bản mỏng người ta đã tìm thấy những vết của các thành phần khác nhau và định lượng được chúng(4). Fig 1

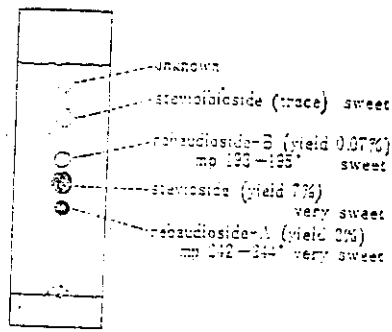


Fig 1 : Thin - layer Chromatogram
of glycosides Fraction of stevia leaves
Plate : Silicagel
Solvent : $CHCl_3$: MeOH: H_2O (30 : 20: 4)
Detection : H_2SO_4

Ngày nay ở Nhật Bản người ta đã dùng nhiều chất ngọt thiên nhiên được chiết tách từ cây cỏ ngọt vào các sản phẩm thực phẩm và ngày càng được phổ biến trên thế giới(1).

Ở nước ta cây cỏ ngọt đang được trồng ở vùng Lâm Đồng, Đồng bằng sông Cửu Long, ngoại thành Hà Nội, Hà Tây... Trong chương trình phát triển kinh tế miền núi, cây đang được phổ biến trồng ở một số tỉnh miền trung du.

II. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU.

- Khảo sát hàm lượng Stevioside có trong lá cỏ ngọt được trồng ở từng vùng khác nhau và theo từng mùa thu hái.
- Nghiên cứu phương pháp chiết tách Stevioside bằng các dung môi, ở các điều kiện khác nhau. Đã lựa chọn được hệ dung môi chiết tách phù hợp (dung môi rẻ tiền, dễ kiếm, hiệu suất cao) tìm ra công nghệ tối ưu chiết tách Stevioside công nghệ nàycó khả năng triển khai sản xuất ở quy mô pilot.

III. THỰC NGHIỆM .

Mẫu lá cỏ ngọt được phơi khô, nghiền mịn.

1. Phương pháp 1 : (1)

100g mẫu chiết với H_2O. dịch chiết có màu nâu thẫm, rửa bằng etylaxetat để loại béo và màu tạp, sau đó trích lý với nButanol thu lấy lớp dung môi hữu cơ có chứa Stevioside. Cô cất chân không đến dạng cặn. Hoà tan cặn này trong metanol, lọc bỏ phần không tan, để lạnh thu được kết tủa dạng mịn màu trắng ngà. Kết tinh trong hệ dung môi Etanol - Dioxan thu được tinh thể trắng. Hiệu suất chiết tách đạt trên 30%.

2. Phương pháp 2 :

100g mẫu chiết với H_2O. dịch chiết có màu nâu thẫm được khuấy kỹ với muối vô cơ để loại tạp và màu hữu cơ, lọc hút thu được dịch lọc trong suốt màu vàng chanh, cô đặc, loại muối vô cơ rồi cất đến dạng keo sirô. Hoà tan sirô này trong metanol, làm khô nước bằng Na_2SO_4, lọc bỏ phần không tan, dịch Metanol được làm lạnh, thu kết tủa mịn màu trắng ngà. Kết tinh trong hệ dung môi Etanol Dioxan được tinh thể trắng. Hiệu suất chiết tách 40%.

IV. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

- Kết quả khảo sát hàm lượng Stevioside trong lá cây có ngọt cho thấy mẫu thu hái về mùa thu (tháng 10) và trồng ở vùng Lâm Đồng và Đồng bằng sông Cửu Long cho hàm lượng cao nhất.
- Công nghệ chiết tách Stevioside từ lá cây có ngọt theo phương pháp 2 cho hiệu quả chiết tách cao, sản phẩm sạch, rút ngắn thời gian cho một quy trình công nghệ. Hoá chất dễ kiếm, ít độc hại, có khả năng triển khai sản xuất ở qui mô pilot.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. *S. Kamatu*
   Journal of chromatography vol 237 p 478 - 483
2. *T. Sumida. Mise. Publ Hokkaido Exp. Stn 1973*
3. *Harry . B. Wood and Heuritt G.Fletcher*
   Journal of chemistry vol20 p 375 - 383.
4. *Yakugaku Zasshi*
   Journal of the pharmaceutical society of Japan
   1975 vol 95 N°12 P 1507 - 1511

TỔNG HỢP ω-CHLOR-3,5-DIBROM-4-AMINOACETOPHENON VÀ ω-BROM-3,5-DIBROM-4-AMINOACETOPHENON

Chu Đình Kính, Mai Nghi, Phạm Hoàng Ngọc, Thành Thu Thuỷ
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

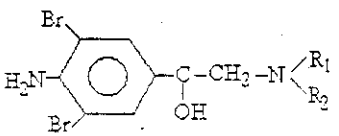
Syntheses of ϖ-chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon and ϖ-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon

ϖ-Chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon and ϖ-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon, the starting substances for the synthesis of a series of compounds with the general structure of 1-(amino-dihalo-phenyl)-2-amino-ethanol, have been prepared. Their chemical structures are determined by elemental analysis, ^{1}H and ^{13}C-NMR.

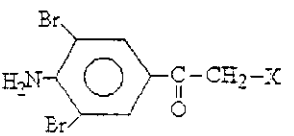
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các hợp chất dạng 1-(amino-dihalo-phenyl)-2-aminoetanol và các muối cộng hợp axit của chúng có nhiều hoạt tính đáng lưu ý [1].

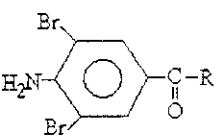
Nhằm tìm hiểu mối quan hệ giữa cấu trúc và hoạt tính của nhóm chất 1-(4'-amino-3',5'-dibromophenyl)-2-alkylaminoethanol (1), bước đầu chúng tôi tổng hợp các hợp chất trung gian kiểu ω-halo-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon [2].



(1)



(2)



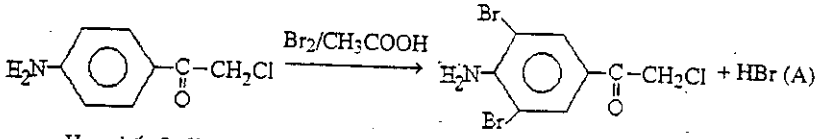
(3)

Công trình này thông báo một số kết quả tổng hợp các chất ω-chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (2a, X = Cl) và ω-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (2b, X = Br).

2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

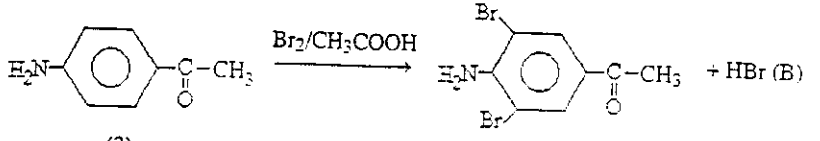
Nhờ ảnh hưởng của các nhóm thế đối với sự định hướng của phản ứng ái điện tử vào nhân benzen [2], việc đưa các nguyên tử brom vào vị trí 3 và 5 của (2) sẽ rất dễ dàng và thuận lợi, nếu các dẫn xuất của 4-amino-phenylalkylceton (3) được chọn làm vật liệu ban đầu.

Trong thực tế, việc điều chế hợp chất 2a từ ω-chlor-4-aminoacetophenon [3] với tác dụng của brom trong môi trường acid acetic đặc đã diễn ra rất dễ dàng với hiệu suất cao (84,7%).



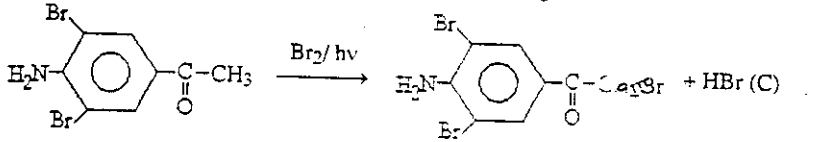
Hợp chất 2a là chất bột vô định hình, màu gạch cua, nóng chảy ở 126,9-127,2°C, dễ tan trong $CHCl_3$, C_6H_6 không tan trong CCl_4.

Việc điều chế chất 2b được xuất phát từ 4-aminoacetophenon [4] được thực hiện qua hai giai đoạn, bắt đầu bằng phản ứng thế ái điện tử của brom vào nhân benzen



(3) (4)

và sau đó là phản ứng thế brom vào mạch alkyl theo cơ chế gốc:



(4) (2b)

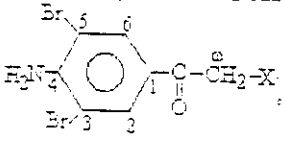
Các phản ứng (B) và (C) diễn ra khá dễ dàng, cho các hiệu suất tương ứng với 80% và 67,6%.

3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (4) là chất bột vô định hình màu trắng ngà, nóng chảy ở 180-181°C, dễ tan trong $CHCl_3$. C_6H_6 không tan trong CCl_4.

2b là chất bột vô định hình, màu trắng ngà, nóng chảy ở 148,7-149,7°C, tan trong $CHCl_3$, C_6H_6 không tan trong CCl_4.

Các dẫn liệu của phổ ^1H và ^{13}C-NMR của (4) và (2b) ghi trong bảng 1 chứng tỏ rằng: nhóm tín hiệu của $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ trong (4) đã mất đi và thay thế bằng nhóm $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2Br$ trong (2b), các tín hiệu khác không thay đổi.

Độ dịch chuyển hoá học ^1H và ^{13}C của 4, 2a, 2b.



TỔNG HỢP ω-CHLOR-3,5-DIBROM-4-AMINOACETOPHENON VÀ ω-BROM-3,5-DIBROM-4-AMINOACETOPHENON

Chu Đình Kính, Mai Nghi, Phạm Hoàng Ngọc, Thành Thu Thuỷ
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

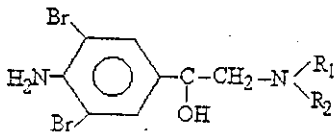
Syntheses of ϖ-chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon and ϖ-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon

ϖ-Chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon and ϖ-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon, the starting substances for the synthesis of a series of compounds with the general structure of 1-(amino-dihalo-phenyl)-2-amino-ethanol, have been prepared. Their chemical structures are determined by elemental analysis, ^1H and ^{13}C-NMR.

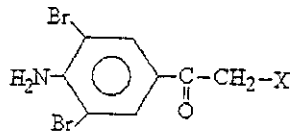
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các hợp chất dạng 1-(amino-dihalo-phenyl)-2-aminoetanol và các muối cộng hợp axit của chúng có nhiều hoạt tính đáng lưu ý [1].

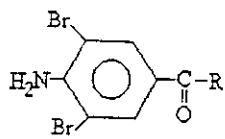
Nhằm tìm hiểu mối quan hệ giữa cấu trúc và hoạt tính của nhóm chất 1-(4'-amino-3',5'-dibromophenyl)-2-alkylaminoethanol (1), bước đầu chúng tôi tổng hợp các hợp chất trung gian kiểu ω-halo-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon [2].



(1)



(2)



(3)

Công trình nầy thông báo một số kết quả tổng hợp các chất ω-chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (2a, X = Cl) và ω-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (2b, X = Br).

2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Nhờ ảnh hưởng của các nhóm thế đối với sự định hướng của phản ứng ái điện tử vào nhân benzen [2], việc đưa các nguyên tử brom vào vị trí 3 và 5 của (2) sẽ rất dễ dàng và thuận lợi, nếu các dẫn xuất của 4-amino-phenylalkylceton (3) được chọn làm vật liệu ban đầu.

Phân tích nguyên tố

%	C	H	N	Br
Thực nghiệm	32,42	1,98	4,80	49,58
Tính toán	29,35	1,85	4,28	48,81

3.3. Điều chế ω-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (2b)

Cho 1,47 g (0,005 mol) chất (4) vào bình cầu 3 cổ có lắp sinh hàn hồi lưu, que khuấy và phễu nhỏ giọt, đun hồi lưu hỗn hợp và chiếu sáng bằng đèn 500 w - photolampe. Vừa khuấy vừa nhỏ từng giọt dung dịch 0,3 ml brom trong 20 ml $CHCl_3$ sao cho phần hồi lưu không có hơi brom. Sau khi nhỏ tiếp dung dịch brom, khuấy tiếp 30 phút. Cất loại bớt dung môi, thêm vào 5 ml ethanol, sẽ thấy xuất hiện kết tủa. Lọc và kết tinh lại trong ethanol 96% thu được 1,26g. Hiệu suất 67,6%. (2b) là chất rắn vô định hình màu trắng ngà. Nóng chảy ở 148,7-149,7°C.

Phân tích nguyên tố

%	C	H	N	Br
Thực nghiệm	26.05	1.70	3,53	62.88
Tính toán	25.84	1.63	3,77	64.45

Kết luận: Bằng phương pháp brom hoá trong các điều kiện khác nhau, từ các dẫn xuất của 4-aminoacetophenon đã tổng hợp được các hợp chất ω-chlor-3.5-dibrom-4-aminoacetophenon và ω-brom-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon. Thành phần và cấu trúc hoá học của chúng đã được xác nhận bằng phân tích nguyên tố và các phương pháp phổ ^1H và ^{13}C-NMR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Johannes Keck. Gerd Krüger and Hans Machledt, US Patent 3, 536, 712 (Oct. 27, 1970)
2. A.Ternei
Sovremennaia Organicheskaia Khimiya , N°1 , 615
Mir - Moskva1981
3. Kurckeil Bericht 33. 2644, 2645
4. Kurckeil Bericht 33. 2641
5. Monatsheft 36. 122

Vị trí	δ ppm					
	^1H			^{13}C		
	4	2b	2a	4	2b	2a
1				145,898	146,408	145,674
2, 6	8,006	8,038	8,013	132,509	133,140	132,770
3, 5				107,668	107,672	107,690
$-NH_2$, 4	5,062	5,182	5,178	128,594	125,069	125,300
C = O				194,240	187,694	187,452
ω	2,504	4,317	4,571	25,997	29,894	45,081

3. PHẦN THỰC NGHIỆM

Điểm nóng chảy đo trên máy: Digital Melting point Apparatus "Electrothermal 5A 9200".

Phổ ^1H và ^{13}C NMR ghi trên máy: Brucker - 250 MHz

Phân tích nguyên tố: Máy phân tích tự động tại Trung tâm dịch vụ phân tích thí nghiệm thành phố Hồ Chí Minh.

ω-chlor-4-aminoacetophenon được chế tạo theo [3], điểm nóng chảy 147-148°C (Tài liệu 147°C).

4-aminoacetophenon được chế tạo theo [4], điểm nóng chảy 106-107°C (Tài liệu 106-107°C).

3.1. Điều chế 3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (4)

Cho 2,7g (0,05 mol) 4-aminoacetophenon vào bình cầu 3 cổ có lắp sinh hàn hồi lưu, que khuấy và phễu nhỏ giọt, thêm vào đó 30 ml acid acetic 92%, khuấy cho tan hoàn toàn. Làm lạnh hỗn hợp bằng nước đá, vừa khuấy vừa nhỏ từng giọt dung dịch 2,7 ml brom trong 20 ml $CHCl_3$ vào hỗn hợp phản ứng sẽ thấy xuất hiện kết tủa. Sau khi nhỏ hết dung dịch brom, khuấy tiếp 30 phút, thêm nước lạnh và lọc kết tủa. Sản phẩm được kết tinh lại trong ethanol 96% thu được 4,7g. (4) là chất rắn vô định hình, màu trắng ngà, nóng chảy ở 180-181°C (Tài liệu 180°C [5]). Hiệu suất phản ứng đạt 80%.

Phân tích nguyên tố

%	C	H	N	Br
Thực nghiệm	33,2	2,40	4,57	51,60
Tính toán	32,8	2,40	4,78	54,55

3.2. Điều chế ω-chlor-3,5-dibrom-4-aminoacetophenon (2a)

Làm tương tự như điều chế (4). Từ 5g 4-aminophenacylchlorid thu được 8,2g. (2a) được kết tinh lại trong hỗn hợp $CHCl_3$ - cyclohexan. Hiệu suất 84,7%.

Khả năng chuyển động của các bazơ tùy thuộc vào tương quan tương tác của hai tướng đối với chúng. Những bazơ chuyển động càng xa thì tính kỵ nước càng cao. Như vậy, phương pháp sắc ký giấy như đã mô tả là phương pháp có thể sử dụng để đánh giá tính kỵ nước của các chất phân tử bé / Nguyễn Bá Trinh 1988 /. Từ kết quả trên đây, nếu quy ước Rf của T bằng 1 và của G bằng không thì trong hệ dung môi (a) RfA = 0,5 ; RfX = 0,48, trong hệ (b) RfA = 0,55 ; RfX = 0,32 ; trong hệ (c) RfA = 0,53, RfX = 0,35 ; trong hệ (d) RfA = 0,72, RfX = 0,42 ; trong hệ (e) RfA = 0,65, RfX = 0,02. So sánh Rf của các bazơ trên tất cả các hệ dung môi cho kết giống nhau về trình tự giảm tính kỵ nước như sau : T, A, X, G. Tính kỵ nước cao của T so với các bazơ khác thể hiện rất rõ qua các thông số nhiệt động chuyển tướng từ dung môi hữu cơ vào nước. Theo Hinz /1979/, đối với A và T, sự chuyển tướng từ môi trường hữu cơ vào nước là không có lợi về mặt năng lượng so với X và U. Sự chuyển T từ tướng hữu cơ vào nước không những không lợi về năng lượng mà còn không lợi về entropy.

Không chỉ tính kỵ nước giảm theo trình tự T, A, X, G, mà các nucleotit tương ứng cũng có tính kỵ nước giảm theo trình tự đó. Trong hệ dung môi n-butanol bão hòa nước các nucleotit của ADN có các giá trị Rf như sau :

Rf - Gdrib = 0,22, Rf-Xdrib = 0,29, Rf-Adrib = 0,39, Rf-Tdrib = 0,51. /Kalinin1971/. Các deoxyribonucleozit (gọi tắt : dribnucleozit) của AND có Rf lớn hơn các ribonucleozit (rib-) tương ứng. Điều đáng chú ý nữa là T luôn có Rf lớn hơn U và drb - T có Rf lớn hơn rib - U. Như đã biết, hai mạch polideoxynucleotit trong xoắn kép ADN liên kết nhau qua các liên kết hydrogen A... T và G...X. Trong xoắn kép này các bazơ có tính kỵ nước nằm ở phía trong còn các gốc photphat nằm ở phía ngoài, như vậy tính kỵ nước cao hơn của bazơ và gốc đường trở thành như cầu đối với việc liên kết giữa hai mạch. Rất có thể đó là nguyên nhân tại sao ADN lại chứa deoxyriboza thay cho riboza có tính kỵ nước kém hơn. Chắc chắn đó cũng là nguyên nhân của việc sử dụng T thay cho U trong cấu trúc ADN. Như vậy hiệu ứng hydrophobic (kỵ nước) có tác động trong việc hình thành cấu trúc ADN. Như sẽ thấy sau đây, hiệu ứng này tác động lên ADN trong quá trình tiến hóa.

Tiến hóa sinh học là quá trình hình thành các tính trạng mới. Các thông tin này được ghi chép trong ADN, vì thế, một cách lôgic mà nói, lượng ADN phải tăng lên trong quá trình tiến hóa. Thực tế cho thấy từ vi khuẩn đến gấm nhấm lượng ADN trong nhân tế bào tăng 10^4 lần / Britton 1969/. Sự tăng một khối lượng khổng lồ ADN như thế, rõ ràng, đòi hỏi phải có một sự tiến hóa tương ứng về mặt phương thức kết cấu không gian. Ở procariot tế bào không nhân, không có histon, phân tử ADN bị duỗi ra. Ngược lại, ở eucariot ADN nằm trong cấu trúc cromatin. Trong đó ADN cuốn quanh các nucleosom 2,5 vòng với đường kính 50Å. Từ cấu trúc tự do sang cấu trúc nucleosom mức đóng gói của ADN tăng 8 lần. Các nucleosom không nằm rời rạc mà liên kết

HIỆU ỨNG HYDROPHOBIC TRONG QUÁ TRÌNH TIẾN HOÁ ADN

Nguyễn Bá Trinh
Viện Hoá học,
Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ Quốc gia

ABSTRACT

During biological evolution ADN has tendency to raise AT-ratio and asymmetry. A..T-bonds are less weak than G-X and AT are more hydrophobic than G, X. So, in hydrophilic medium of cell AT-rich ADN is more easy to pack than GX-rich. Asymmetry also raises the packing ability of ADN. It can suppose that evolution ADN carried out on direction to raise the condensation degree and the hydrophobic effect played the determined role in this process.

Hai đặc tính cơ bản nhất của ADN biến đổi trong quá trình tiến hoá là tăng tỷ lệ AT, tăng tính bất đối xứng. Đã có nhiều tác giả giải thích hiện tượng này. Nhưng những lý thuyết đó chưa đủ mức khái quát để giải thích nhiều hiện tượng khác có liên quan đến đặc tính cấu trúc và tiến hoá ADN. Chẳng hạn, tại sao ADN lại chứa T thay cho U. Tại sao ADN lại chứa deoxy riboza mà không chứa riboza... Chúng tôi cho rằng tiến hoá ADN quyết định bởi bản chất hoá học của chúng. Đồng thời có một hiệu ứng giữa môi trường nước và các thành phần của ADN. Hiệu ứng này thường xuyên tác động trong quá trình tiến hoá ADN. Đó là hiệu ứng hydrophobic (kỵ nước).

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chấm các dung dịch chứa các bazơ tinh khiết lên từng vị trí riêng trên giấy sắc ký, sau đó cho dung môi thấm qua và xác định giá trị Rf của các bazơ được xác định đối với các dung môi:

a) isopropanol - nước: 2/1;

b) n-butanol bão hoà nước;

c) n-butanol - axit foocmic - nước: 80/10/10 (v/v/v);

d) n-butanol bão hoà amoniac

e) isoamylic bão hoà nước.

KẾT QUẢ VÀ BÌNH LUẬN

Kết quả trình bày ở bảng 1 cho thấy trong tất cả 5 hệ dung môi khác nhau T đều có Rf lớn nhất, thứ đến là A, bé nhất là G.

cluster AT với nhau và với các đô men ky nước của histon làm tăng khả năng đóng gói của ADN. Tiến hóa ADN là quá trình tăng khả năng đóng gói. Hiệu ứng xuyên suốt quá trình tiến hóa đó, gây nên xu hướng ngưng tụ đó, chính là hiệu ứng hydrophobic. Rõ ràng hiệu ứng này chỉ có thể có được khi sự sống xảy ra trong môi trường nước.

Bảng 1 :

Giá trị Rf tương đối của các bazơ ADN (quy ước RfT = 1, RfG = 0)

Bazơ	Dung môi				
	a	b	c	d	e
G	0	0	0	0	0
X	0,48	0,32	0,35	0,42	0,02
A	0,50	0,55	0,53	0,72	0,65
T	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

KẾT LUẬN

1. A, T là những bazơ có tính ky nước cao hơn G. X.

2.Tiến hóa chuyển sang dạng AT làm tăng khả năng biến tính của ADN trên nucleosom.

3. Sự tích lũy các đoạn oligi-T trong quá trình tiến hóa gây nên sự co ngắn mạch phân tử ADN, đồng thời khả năng tương tác ky nước giữa phần khác nhau.

4. Xu hướng tiến hóa của ADN là tăng độ ngưng tụ, hiệu ứng hydrophobic (ky nước) là một nguyên nhân của tính định hướng này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

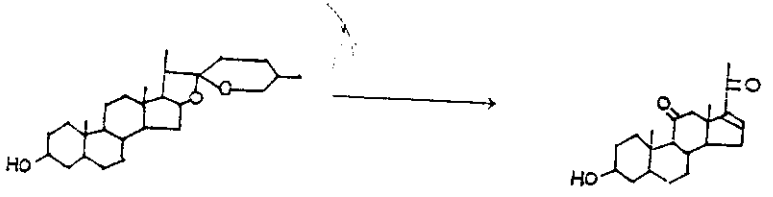
1. Evan H.J. 1977, Advances in human genetics, ed. by Haris H. New York Plenum press, 347 - 348.
2. Hagerman P.J. 1981, Biopolimers 20, 1503 - 1535.
3. Hinz A. 1979, Biochem. thermodinamic. Ed. by Jones M.N. Amst - Oxford - New York.
4. Klug A. 1987, Nature, 330, 221.
5. Marmur J. 1961, J. mol. biol. 3, 208.
6. Pashendorf B. 1971, Biochem. Biophys. Res. commun. 43, 617.
7. Ruskov a.B. 1972, FEBS Letters, 20, 365.
8. Trinh, Nguyễn - Bá 1988. Hiện tượng nghịch biến protein-lyzin, luận án PTS, Viện Khoa học Việt nam.
9. Asmarin 1977 : Ашмарин И. П. Мол. биол. изд. лен. универ. лен 1977.
10. Mazin 1975 : Мазин А.Л. 1975 мол. биол 9, 2, 252 - 274.

nhau thành các trạng thái cấu trúc spiral cao hơn, mức đóng gói có thể tăng lên trên 40 lần/ Evan 1977/. Chắc chắn ADN còn được đóng gói ở mức cao hơn nhiều. Bởi vì dữ kiện thực nghiệm cho thấy sợi cromatin người với sợi ADN dài 33000 micron và lượng protein histon tương ứng chỉ được đóng gói trong kích thước 1.6 micron.

Theo các dữ kiện thủy động ADN có khả năng bảo đảm cấu trúc thẳng vững chắc với độ dài 500 - 550A^o/ Hargeman 1981/. Bởi vì trong xoắn kép ADN các vòng bazơ có xu hướng định hướng sao cho mặt phẳng của chúng song song với nhau. Thế nhưng, trong cromatin ADN bị uốn cong với bán kính 50A^o /Rurkin 1983/. Như vậy, khi liên kết trên nucleosom ADN đã bị biến tính một phần / Asmarin 1977/. Liên quan với điều đó, nếu như ADN dễ biến tính sẽ dễ dàng cho việc đóng gói chúng trên nucleosom. ADN càng giàu AT thì liên kết giữa hai mạch càng yếu và càng dễ biến tính, khi tỷ lệ G + X trong ADN tăng 2.5 % mol nhiệt nóng chảy của ADN sẽ tăng 1° / Asmarin 1977 /. Như đã trình bày ở trên, tiến hóa ADN có xu hướng chuyển sang dạng AT, nghĩa là chuyển sang dạng dễ biến tính. Dạng này chắc chắn dễ liên kết và có khả năng đóng gói cao trên nucleosom.

Sự chuyển sang dạng AT còn dẫn tới một tính chất thuận lợi thứ hai đối với sự đóng gói của ADN. Như kết quả thực nghiệm đã xác nhận ở trên, T, A và các nucleozit tương ứng của chúng có tính kỵ nước cao so với G, X và các nucleozit tương ứng. Do đó sự tăng tỷ lệ AT sẽ tăng tính kỵ nước của ADN. AT không tăng dàn đều trên toàn phân tử mà tập hợp thành từng cluster. Sinh vật có trình độ tiến hóa càng cao thì đoạn oligo-T này càng dài. Sự tăng cường các cluster AT về số lượng và kích thước sẽ làm tăng khả năng tương tác kỵ nước giữa các phần khác nhau của ADN. Phân tử histon chứa hai đômen ion hóa và đômen kỵ nước ở giữa. Các đô men kỵ nước này có khả năng tương tác nhau trong cấu trúc bậc cao của cromatin /Freifelder 1983, Oxipova 1990 /. Trong môi trường hydrophilic của tế bào, tương tác kỵ nước càng lớn càng tăng khả năng đóng gói của ADN. Mạch kép polidA ... polidT có kích thước ngắn hơn mạch kép polidG ... polidX / Rurkin 1983, Dikerson.1981 /. Nguyên nhân có thể là do tương tác kỵ nước mạnh giữa A với nhau, giữa T với nhau hoặc giữa A và T. Trong mạch kép polidA ... polidT người ta còn xác nhận thấy có liên kết hydrogen chéo giữa A của nhóm AT này với T của nhóm AT bên cạnh /Ritcha 1987, Klutta 1987/, đồng thời trong đó có tương tác kỵ nước giữa nhóm $-CH_3$ của T với nhóm $-CH_2-$ của gốc deoxyriboza/Ulianov 1982/.

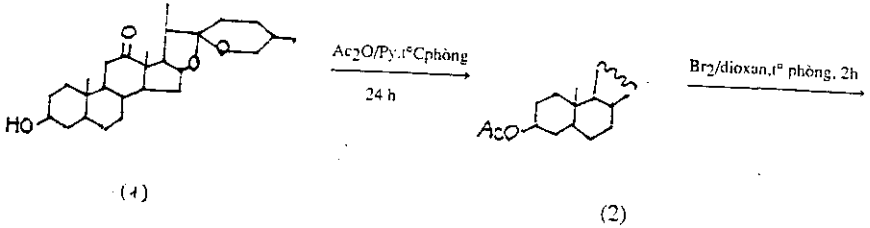
Tóm lại, tiến hóa ADN liên quan đến quá trình thay đổi thành phần từ dạng GX sang dạng giàu AT hơn. Đó là quá trình tăng các thành phần có tính kỵ nước cao hơn. Nhờ đó, tiến hóa đã tạo cho ADN có khả năng đóng gói cao trong cromatin. Sự tích lũy các đoạn oligoT, tức là tăng tính bất đối xứng giữa hai mạch, đã dẫn đến hình thành đoạn poli (A...T) có kích thước ngắn hơn bình thường. Trong môi trường hydrophyllic của tế bào, tương tác kỵ nước giữa các



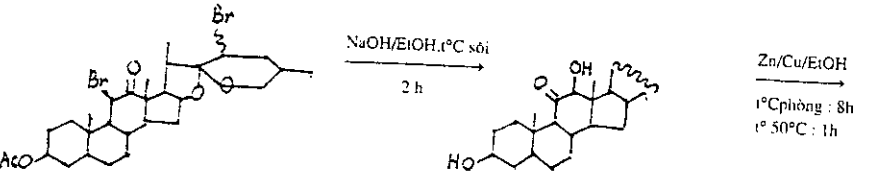
saponin-steroid

11, 20-diceto, Δ^{16}-steroid

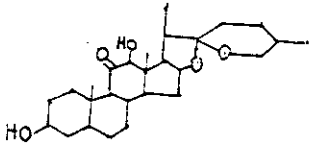
Tuỳ theo cấu trúc của khung steroid ban đầu, mà việc chuyển hoá sapogenin-steroid thành 11,20-diceto-Δ^{16}-steroid được thực hiện qua số giai đoạn khác nhau, trong các điều kiện khác nhau để tạo ra các sản phẩm mong muốn với hiệu suất cao và dễ thực hiện. Đối với hecogenin (1) chúng tôi đã xác định được các điều kiện thích hợp để tạo ra số sản phẩm trung gian đạt hiệu suất cao là: hecogenin acetat (2), dibrom hecogenin acetat (3), bromcetol (4) và isoallospirostan-3β,12β-diol-11-OH (5), từ (5) sẽ trải qua một vài phản ứng hoá học để dẫn tới 11,20-diceto-Δ^{16}-steroid và được tóm tắt như sau:



(1) (2)



(3) (4)



(5)

Phản ứng acetyl hoá diễn ra trong điều kiện êm dịu, cho hiệu suất 100 % theo khối lượng, nghĩa là không sinh ra sản phẩm phụ, có thể dùng sản phẩm thô để thực hiện giai đoạn sau mà không cần tinh chế.Điều này có ý nghĩa thực tiễn rất lớn vì không mất thời gian và hoá chất để tinh chế, phương pháp này tỏ ra ổn định ở các quy mô phản ứng khác nhau. Đem tinh chế sản phẩm thô trong hỗn hợp dung môi $CHCl_3$/MeOH đã thu được những tinh thể hình kim, không màu, nóng chảy ở 240-250°C (tài liệu 240 - 247°C[5])).

Brom hoá (2) trong dioxan ở nhiệt độ phòng trong vòng 2h, nghĩa là trong điều kiện rất êm dịu đã tạo ra (3)với hiệu xuất 98%, kiểm tra trên sắc ký lớp mỏng cho biết không tạo ra sản phẩm phụ và sản phẩm thô có thể sử dụng ngay vào giai đoạn tiếp theo. Sau khi tinh chế, (3) nóng chảy ở 220-225°C, phù hợp với tài liệu đã biết.

Đem thuỷ phân (3) bằng NaOH trong etanol và đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng trong 2h đã thu được (4) với hiệu xuất 100%, sản phẩm thô đạt độ sạch sắc ký lớp mỏng, không cần tinh chế mà được dùng ngay vào giai đoạn tiếp theo.

Hợp chất (4) ở dạng thô được hoà tan trong etanol 96% và duy trì ở nhiệt độ phòng trong 8h, sau đó đun nóng ở nhiệt độ 50°C trong 1h với sự có mặt của cặp xúc tác Zn/Cu đã thu được (5)với hiệu xuất 60-70%. Sau khi tinh chế và được kiểm tra trên sắc ký lớp mỏng cho thấy, hợp chất (5) là một khối vô định hình không màu nóng chảy ở 212-215°C hoàn toàn phù hợp với tài liệu đã biết. Hợp chất (5) sẽ được chuyển hoá tiếp tục để tạo ra các dẫn xuất 11,20-diceto-Δ^{16}-steroid, quá trình nghiên cứu đang được tiếp tục.

Nhìn chung, theo sơ đồ chuyển hoá nói trên, các giai đoạn phản ứng được thực hiện trong điều kiện nhẹ nhàng, không phải sử dụng các tác nhân khó kiếm (như $NaBH_4$), phương pháp thực nghiệm dễ làm và điều quan trọng là các phản ứng hầu như không cho các sản phẩm phụ, các sản phẩm đạt hiệu xuất cao, có thể dùng ngay các sản phẩm thô để thực hiện các phản ứng tiếp theo để đi tới sản phẩm mong muốn. Các phản ứng nói trên rất ổn định, có thể áp dụng một cách có hiệu quả trong thực tế triển khai.

III. KẾT LUẬN

Các phản ứng chuyển hoá hecogenin thành 4 sản phẩm trung gian để tiến tới hợp chất chìa khoá 11,20-diceto-Δ^{16}-steroid đã được thực hiện trong điều kiện êm dịu, hiệu xuất phản ứng cao, dễ thực hiện, do đó mở ra triển vọng áp dụng vào thực tế.

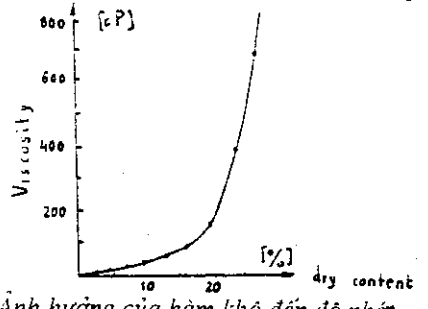
II. CÁC KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN : [1-3]

Chất lượng màng sơn điện di phụ thuộc vào nhiều yếu tố như công nghệ xử lý bề mặt, thành phần bể, bản chất kim loại nền, chế độ sơn (nhiệt độ, điện áp, pH, mật độ dòng, thời gian sơn ...) cũng như chế độ sấy hoàn thiện màng sau cùng.

Sau đây là một số kết quả khảo sát vài thông số của chế độ sơn.

II.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất tạo màng :

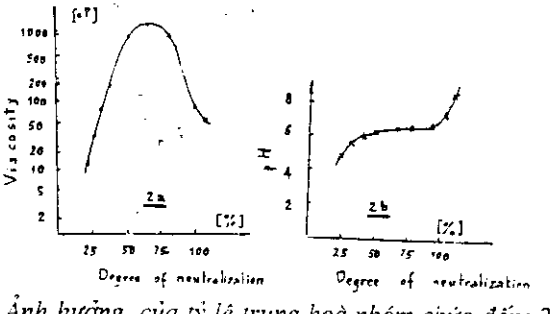
Hàm khô tổng và hàm lượng nhựa hoà tan có ảnh hưởng rất lớn đến độ nhớt của bể và yếu tố này quyết định một loạt thông số công nghệ cũng như chất lượng màng sơn thành phẩm. Hình 1 trình bày biến thiên độ nhớt của dung dịch theo hàm khô của sơn. Ta thấy độ nhớt sơn điện di biến thiên theo hàm mũ và độ nhớt tăng rất nhanh khi hàm khô vượt quá ngưỡng ~ 20%.



Hình 1 . Ảnh hưởng của hàm khô đến độ nhớt.

Theo dõi biến thiên độ nhớt của các dung dịch sơn với liều lượng chất trung hoà, ta thấy nó còn phụ thuộc vào mức độ trung hoà nhựa.

Hình 2 cho thấy ảnh hưởng của tỷ lệ trung hoà nhóm axit đến độ nhớt và độ pH dung dịch sơn.



Hình 2 . Ảnh hưởng của tỷ lệ trung hoà nhóm chức đến: 2a. Độ nhớt; 2b. Độ pH của dung dịch sơn.

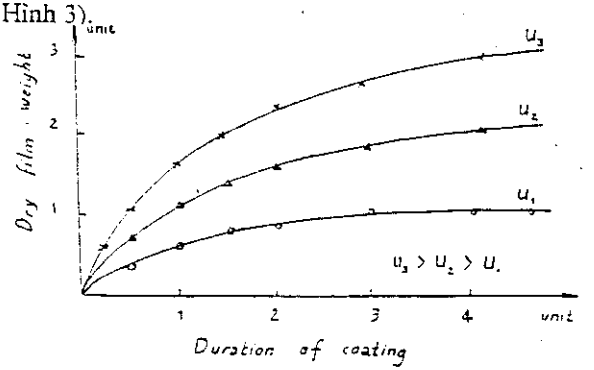
Nguyên nhân của biến thiên có dạng cực đại của độ nhớt đối với mức độ trung hoà khoảng 50 - 75% nhóm chức axit là do bản chất dung dịch

polymer. Trong môi trường nước, chất tạo màng có bản chất là một polyelectrolit (macroanion), các nhóm chức axit trên mạch polymer lần lượt có thể tham gia phản ứng trung hoà và mức độ trung hoà trong phân tử có thể khác nhau tuỳ theo liều lượng và bản chất tác nhân trung hoà được sử dụng. Mức độ trung hoà này quyết định kích thước phân tử trong dung dịch và do đó ảnh hưởng đến giá trị độ nhớt quan sát được. Thoạt đầu, chất tạo màng chứa nhóm chức axit hữu cơ kém phân ly, phân tử co cụm, uốn éo, khó hoà tan, độ nhớt dung dịch nhỏ. Khi thêm chất trung hoà, muối cacboxilat hình thành có khả năng phân ly mạnh hơn, giữa các nhóm -COO trên mạch xuất hiện lực đẩy tĩnh điện tăng dần, tỷ lệ với mức độ trung hoà làm khung phân tử dãn dần ra, độ nhớt tăng dần. Thực tế cho thấy đương lượng kiềm đạt 60-80% đã đủ để hoà tan hoàn toàn nhựa và độ nhớt đạt cực đại ứng với mức độ trung hoà khoảng 55 - 75% nhóm chức (tương ứng với kích thước phân tử tối đa). Khi tăng thêm chất trung hoà, các cation Na^+, K^+ ... tăng dần nồng độ trong dung dịch và bị hút lại gần anion $-COO^-$ nên khi hàm lượng chúng đủ lớn, cation sẽ tạo hiệu ứng chắn màn tĩnh điện giữa các nhóm cacboxilat, hạn chế việc duỗi thẳng mạch macroanion. Tương tác của hai quá trình ngược nhau này làm xuất hiện cực đại độ nhớt trong lúc trung hoà. Chỉ trong các dung dịch hết sức loãng, độ nhớt mới đạt cực đại ứng với 100% trung hoà do không gặp ảnh hưởng tương tác liên phân tử trong quá trình (trong quá trình) phản ứng này.

Trong chế độ sơn tối ưu cần duy trì độ nhớt vừa phải vì hệ sơn quá nhớt làm giảm độ linh động của các tiểu phân tích điện, giảm tốc độ sơn và tăng tỷ lệ tổn hao do sơn bám theo nền thuần tuý khi nhúng cơ học vào bể.

II.2. Ảnh hưởng của điện áp sơn :

Điện áp đặt vào điện cực có ảnh hưởng lớn đến tốc độ kết tủa và chất lượng màng. Điện áp tăng làm tăng trọng lượng chất tạo màng kết tủa và tăng tốc độ sơn (Hình 3).



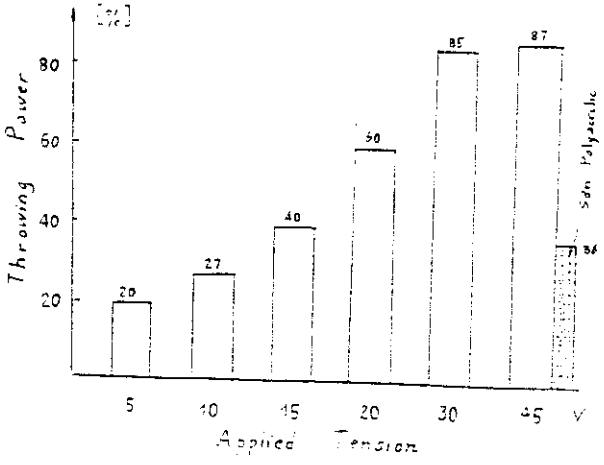
Hình 3 . Ảnh hưởng của điện áp sơn đến trọng lượng màng kết tủa trên nền.

Nếu dùng chế độ sơn có dòng không đổi, điện áp đặt vào điện cực sẽ tăng dần do điện trở của màng che phủ nền tăng lên theo thời gian (do màng kín khít và dày dần lên). Tuy thế nếu điện áp sơn quá cao để dẫn đến hàng loạt phản ứng phụ gây thoát khí dữ dội, nung nóng điện cực và gây khuyết tật trên màng sơn vì nó quyết định mức độ tiếp tục kết tủa sau khi điện trở màng đã đạt đến 1 giá trị nhất định. Kết quả trong phòng thí nghiệm và thực tế cho thấy hiệu quả tối ưu đạt được khi sơn ở chế độ điện áp cao nhất mà không gây phương hại đến các tính năng cơ lý và bảo vệ của màng. Chế độ này đảm bảo hiệu xuất dòng tối đa và tiết kiệm được thời gian sơn.

II.3. Ảnh hưởng các thông số công nghệ đến khả năng phân tán :

Khả năng phân tán là 1 trong các thông số kỹ thuật đặc thù quan trọng của sơn điện di. Nó cho phép đánh giá và so sánh năng lực che phủ nền vật liệu ở các chi tiết phức tạp, các vị trí bị che khuất ngoắt ngoéo. Khả năng phân tán được xác định bằng các phương pháp và dụng cụ chuyên dụng nhất định. Nhìn chung khi tăng hàm khô, khả năng phân tán tăng dần nghĩa là khả năng phủ kín nền tăng theo. Tuy vậy, độ phân tán không tăng tuyến tính với hàm khô một cách liên tục. Quá giới hạn nhất định, do độ nhớt tăng quá cao nên độ phân tán giảm dần. Trong vùng tuyến tính, mức độ che phủ nền tăng theo thời gian tương tự như chiều dày và trọng lượng màng.

Khi khoảng cách và diện tích điện cực cố định, mức độ phân tán tỷ lệ với điện áp nghĩa là tỷ lệ thuận với cường độ điện trường (hình 4). Tuy vậy, điện áp cao quá có tác hại đến chất lượng màng sơn, sinh ra nhiều phản ứng phụ và gây nung nóng bể vô ích.



Hình 4 . Ảnh hưởng của điện áp đến năng lực phân tán.

Khả năng phân tán còn phụ thuộc vào thành phần bề, phụ gia các tạp chất, các pigment ... có mặt nữa [1].

III . KẾT LUẬN

+ Độ nhớt của dung dịch sơn điện di phụ thuộc chặt chẽ vào hàm khô và mức độ trung hoà nhóm chức. Chế độ sơn tối ưu đòi hỏi độ nhớt vừa phải, đảm bảo độ linh động cần thiết cho các tiểu phân tích điện trong môi trường mang.

+ Điện áp sơn có ảnh hưởng rất lớn đến trọng lượng, chiều dày màng cũng như tốc độ kết tủa sơn. Điện áp sơn tối ưu phải bảo đảm tốc độ sơn lớn đồng thời với tính năng cơ lý - bảo vệ cao của màng sơn.

+ Khả năng phân tán của sơn phụ thuộc vào độ nhớt, điện áp cũng như nhiều yếu tố khác (thành phần bề, tạp chất, phụ gia ...). Yếu tố này đặc biệt cần khi sơn các chi tiết lắt léo, phức tạp.

Hệ sơn điện di đã được ứng dụng thực tế có kết quả tốt trên quy mô sản xuất từ nhiều năm nay [1,4].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Việt Bắc "Nghiên cứu chế tạo sơn điện di và công nghệ tạo màng sơn điện di bảo vệ kim loại từ dầu thực vật Việt Nam". Báo cáo tổng kết đề tài, Viện KTQS. Bộ Quốc Phòng (1992).

2. Nguyễn Việt Bắc "Sơn điện di bảo vệ kim loại"

NC KHKTQS. Số 2, trang 19 - 26, (1992).

3. Nguyễn Việt Bắc "Nghiên cứu xác định các tính năng kỹ thuật của màng sơn điện di"

NC KHKTQS, số 4, trang 3 - 8,.(1993)

4. Nguyễn Việt Bắc, Đào Công Minh, Chu Chiến Hữu "Sơn điện di từ nguồn nguyên liệu dầu Việt Nam" Báo cáo HN Hoá Học toàn quốc lần 2. Abstract 2 - 32, (1993)

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT TƯƠNG HỢP (COMPATIBILIZERS) ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU BLEND CAO SU THIÊN NHIÊN-NHỰA PHENOLFORMALDEHYT(NOVOLAC)

Phạm Hữu Lý, Đỗ Ngọc Tuyên,
Triệu Hồng Quân, Lê Quang Tuấn
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

SUMMARY

Compatibilization of natural rubber-phenolformaldehyde novolak resin blends was investigated by mechanical, thermal and electron microscope methods. The primary objective was to obtain blends combining the desirable properties of the two components, i.e., natural rubber and phenolformaldehyde novolak resin. A compatibilizer derived from hydroxyl-terminated liquid natural rubber and phthalic anhydride at concentrations ranging from 2-6% was observed to give excellent mechanical properties, especially at high natural rubber/novolak resin ratios. The correlation between morphology and mechanical properties is also discussed.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cao su thiên nhiên (poly-cis-1,4-isopren)- một loại polyme không phân cực và nhựa phenolformaldehyt (novolac) - một loại polyme phân cực, là hai polyme hoàn toàn không thể trộn hợp được với nhau [1]. Cho đến nay, việc tổng hợp vật liệu blend và compozit với các tính chất mong muốn trên cơ sở hai loại polyme kể trên là vô cùng khó khăn. Đã có một vài công trình nghiên cứu nâng cao tính hoà hợp của cao su thiên nhiên và nhựa phenolformaldehyt [2,3,4], tuy nhiên chưa có một công trình nào đề cập đến việc sử dụng thành phần thứ ba như là một chất tương hợp (compatibilizer) cho vật liệu trên.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của chất tương hợp đến hình thái học (morphology) và tính chất cơ lý của vật liệu blend cao su thiên nhiên - nhựa phenolformaldehyt (novolac).

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Chất tương hợp (compatibilizer) được tổng hợp trên cơ sở cao su thiên nhiên lỏng có $\overline{Mn} = 7.000$; $\overline{F} \approx 2$ và anhydrit phtalic.

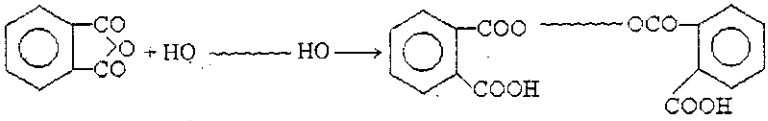
2. Các thành phần của vật liệu composit (bảng 1) được cán trộn trên máy cán 2 trục có thể điều chỉnh nhiệt độ từ 30°C - 200°C và lưu hoá ở nhiệt độ 145-155°C với thời gian thích hợp.

3. Các mẫu nghiên cứu được khảo sát bằng các phép đo tính chất cơ lý, bằng phương pháp DTA, SEM, TEM.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp chất tương hợp (ký hiệu là C-NRAP)

Chất tương hợp C-NRAP được tổng hợp trên cơ sở phản ứng giữa anhydrit phtalic (AP) và cao su thiên nhiên lỏng có các nhóm hydroxyl ở 2 đầu mạch:



Các đặc tính của chất tương hợp C-NRAP được ghi trong bảng II. Như đã thấy, trọng lượng phân tử trung bình của CSL trước và sau khi phản ứng với AP gần như không thay đổi. Chỉ số định chức trung bình ($\bar{F}$) xấp xỉ bằng 2. Phổ hồng ngoại cũng cho ta thấy sự hình thành liên kết ester giữa AP và CSL (1740 cm^{-1}). Các nhóm OH trong CSL gần như phản ứng hoàn toàn (các đỉnh phổ ở 3500 cm^{-1} gần như biến mất), thay vào đó là sự xuất hiện một dải phổ rộng 3300 cm^{-1} - 2500cm^{-1}) đặc trưng cho nhóm COOH.

Bảng I:

Thành phần và tính chất cơ lý của vật liệu compozit giữa cao su thiên nhiên-nhựa phenolformaldehy (novolak); (a): không có chất tương hợp; (b): có 6 % chất tương hợp C-NRAP so với cao su thiên nhiên

	(a)	(b)
Thành phần		
Cao su thiên nhiên crêp	100	100
Than đen (Neospectra II)	50	50
Nhựa novolac (t° chảy mềm ≈ 80-90°C)	10	10
Axit stearic	2	2
Lưu huỳnh	2,5	2,5
TMTD	0,4	0,4
MBT	0,8	0,8
Phòng lao A	1,0	1,0
C-NRAP	0,0	6,0
Urotropin	1,1	1,1
Tính chất cơ lý		
Tensile strength (MPa)	26.7	28.9
Stress at 200 % (MPA)	6.5	7.5
Stress at 300 % (MPA)	8.1	8.9
Elongation at break (%)	497	590
Hardness (shore A)	86	79

Bảng II:

Các đặc tính của chất tương hợp C-NRAP

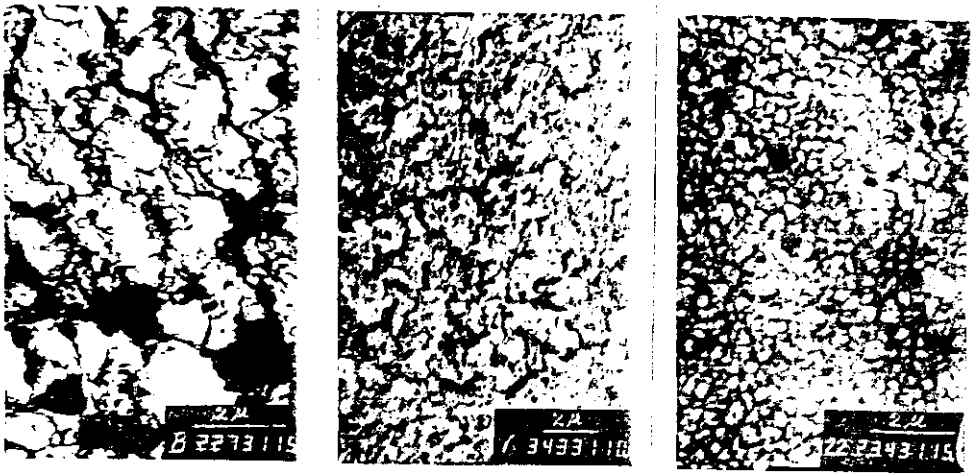
Nº	CSL		C-NRAP	
	$\overline{Mn} \times 10^{-3}$ (a)	$\overline{F}_{OH}$ (b)	$\overline{Mn} \times 10^{-3}$ (a)	$\overline{F}_{COOH}$ (b)
1	6,0	1.95	6.2	1.91
2	7.0	1.89	7.3	1.82

(a) Xác định bằng phương pháp VPO

(b) Xác định bằng chuẩn độ pH

3.2. Ảnh hưởng của chất tương hợp đối với hình thái học (morphology) và tính chất cơ-lý của vật liệu compozit trên cơ sở cao su thiên nhiên và nhựa phenolformaldehyt (novolak)

Hình 1 trình bày các ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu vật liệu composit trên cơ sở cao su thiên nhiên - nhựa novolak. Hình 1.a: vật liệu composit không có chất C-NRAP; Hình 1.b: vật liệu compozit chứa 6 % chất C-NRAP; Hình 1.c: Vật liệu composit đã được cải thiện đáng kể nhờ có chất C-NRAP hoạt động như một chất hoạt động bề mặt cao phân tử.

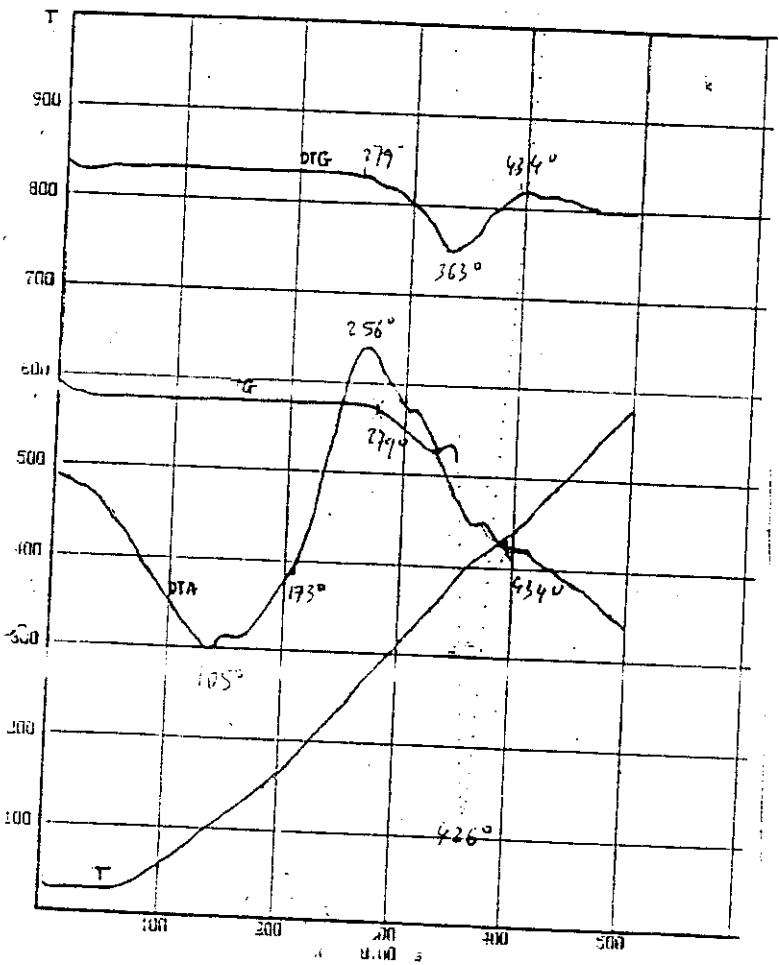


(a) (b) (c)

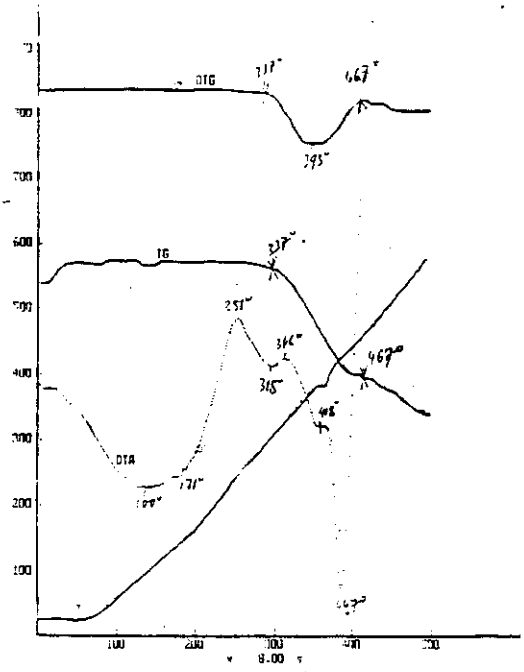
Hình 1: Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu compozit giữa cao su thiên nhiên - nhựa novolak: a) không có chất C-NRAP; b) có 2% chất C-NRAP và c) có 6 % chất C-NRAP.

Tính chất cơ lý của vật liệu compozit có chất tương hợp C-NRAP cũng tă
lên đáng kể (Bảng I).

Các kết quả nghiên cứu DTA cũng cho thấy khả năng chịu nhiệt của vật li
compozit có chất tương hợp C-NR-AP cũng tăng lên nhiều (từ 229°C lên 337°
(Hình 2 và Hình 3).



Hình 2: Phổ DTA, DTG và TG của vật liệu compozit cao su thiên nhiên-nhựa novolak



Hình 3: Phổ DTA, DTG và TG của vật liệu compozit cao su thiên nhiên-nhựa novolak và 6 % chất C-NRAP

Rõ ràng chất tương hợp C-NRAP có ảnh hưởng to lớn đối với hình thái học và tính chất cơ lý của vật liệu compozit cao su thiên nhiên - nhựa novolak. Có thể có mấy lý do sau:

a) Chất C-NRAP hoạt động như một chất hoạt động bề mặt cao phân tử có tác dụng làm ổn định các hạt phân tán trong vật liệu compozit.

b) Các nhóm phân cực (COOH, COO) ở cuối mạch của chất C-NRAP tương tác tốt với các phân tử nhựa novolak, còn các mắt xích poly-cis-1,4-isopren hoà hợp với polyme nền là cao su thiên nhiên.

c) Các chất đồng lưu hoá (lưu huỳnh và urotropin) tạo các cầu liên kết giữa cao su thiên nhiên và nhựa novolak.

III. KẾT LUẬN

1. Chất tương hợp (compatibilizer) C-NRAP có hiệu quả to lớn trong việc nâng cao tính chất cơ lý khả năng chịu nhiệt cũng như làm thay đổi sâu sắc hình thái học (morphology) của vật liệu compozit.
2. Hàm lượng chất tương hợp C-NRAP khoảng 6% so với cao su thiên nhiên cho các tính chất cao nhất.

Lời cảm ơn: Các tác giả chân thành cảm ơn Chương trình Nghiên cứu cơ bản KT-04; đề án "Vật liệu cao su" và Chương trình KT-05 đã giúp một phần kinh phí cho công trình nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Svartx A. G. Cauchouc i Resin №12, p.36-39 (1989)

[2] E. Leicht and R. Sattelmeyer: Kawtschuk + Gummi Kunstoffe, Vol. 40, №2, p.126-129 (1987)

[3] R. Kosfeld and J. Borovitz
Rheol. Acta, 18, 51-61 (1979)

[4] S. R. Fahrenholtz and T. K. Kwei
Macromolecules 14, p.1076-1079 (1981)

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LOẠI PHOTOPOLYMER MỚI TAN TRONG NƯỚC

Nguyễn Đức Nghĩa
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

ABSTRACT

NEW WATER-SOLUBLE NEGATIVE PHOTORESIST

Water-soluble negative photoresist based on polyvinylalcohol, (PVA), gelatine, polyacrylates as carriers and ammonium dichromate (ADC), diazonium salts as photosensitisers have been studied by many authors. They have became well-known and have a lot of applications.

In this publication, we have dealt with the study of the water-soluble photoresist, in which the carriers are based on polymer mixtures of PVA, polyvinylbutyral (PVB), novolac resin and the photosensitisers are ADC and p-diazo-diphenylamine salt. The work includes the studies on the compatibility of the polymer mixtures as well as their physical, chemical properties, the influences of the components on the photosensitivity of the photoresist and their application.

Loại photopolymer âm trên cơ sở gelatin, polyvinylalcol với chất nhạy sáng là muối bicromat từ lâu đã được chế tạo và ứng dụng. Trong nghiên cứu này chúng tôi xin giới thiệu kết quả nghiên cứu mới: chế tạo loại photopolymer tan trong nước (FPR Foco photoresist). Loại polymer này sử dụng chất mang là hỗn hợp polymer từ 3 thành phần PVA, PVB và Novolac, với chất nhạy sáng là muối bicromat và muối DIAZO. Công trình đã nghiên cứu tạo hỗn hợp polymer có tính tương hợp cao, nghiên cứu tính chất hoá lý, tính chất quang và đặc biệt là kết quả ứng dụng trong kỹ thuật in vải hoa với công nghệ mới.

I. THÍ NGHIỆM

I-1. Vật liệu

- Polyvinylalcol độ thuỷ phân 90-98%. Mw ≈ 1700
- Polyvinyl butyral được chế tạo từ PVA trên
- Novolac biến tính butanol có Mw = 800

I-2. Photopolymer - Dung dịch cảm quang

Hoà tan PVA trong nước cất với nồng độ 10%. Hoà tan PVB trong hỗn hợp butanol-butyl acetat với nồng độ 10%.

Novolac biến tính butanol được hoà tan trong butanol-butylacetat với nồng độ 20%. Tạo dung dịch hỗn hợp polymer PVA/PVB/NOVO thành dạng như với tỷ lệ khác nhau. Tiếp theo cho thêm nước cất để đạt nồng độ hỗn hợp 10%.

Hoà tan bicromatamon, hợp chất DIAZO trong nước cất. Tạo dung dịch cảm quang với nồng độ chất nhạy sáng đạt từ 15 đến 30 % so với PVA.

I-3. Nghiên cứu tính chất

Chế tạo màng phim khô: Dung dịch cảm quang trên được phủ trên tấm kính có kích thước 10 × 10 cm bằng máy quay ly tâm 120 Гpm. Độ dầy màng cảm quang đạt khoảng 100-150 μ. Phim được sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong 30 phút.

Chiếu sáng: Chiếu sáng bằng đèn halogen. hoặc cao áp thuỷ ngân.

Hiện hình: Trong nước ấm.

II. KẾT QUẢ KHẢO LUẬN

Thành phần hỗn hợp polymer được sử dụng như bảng 1.

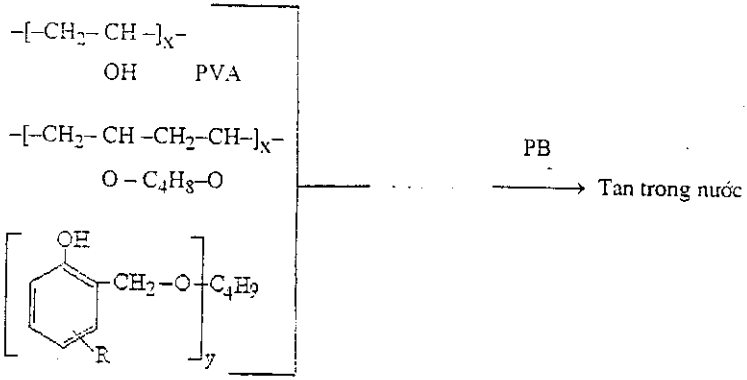
Bảng 1: Thành phần tỷ lệ của hỗn hợp polymer

Polymer	Tỷ lệ trọng lượng %								
PVA	50	50	50	60	60	60	70	75	80
PVB	30	25	20	20	15	10	0	0	0
Nhựa novolac	20	25	30	20	25	30	30	25	20
Tính chất màng	trong suốt	trong	trong	trong	trong	kém trong	đục	đục	đục

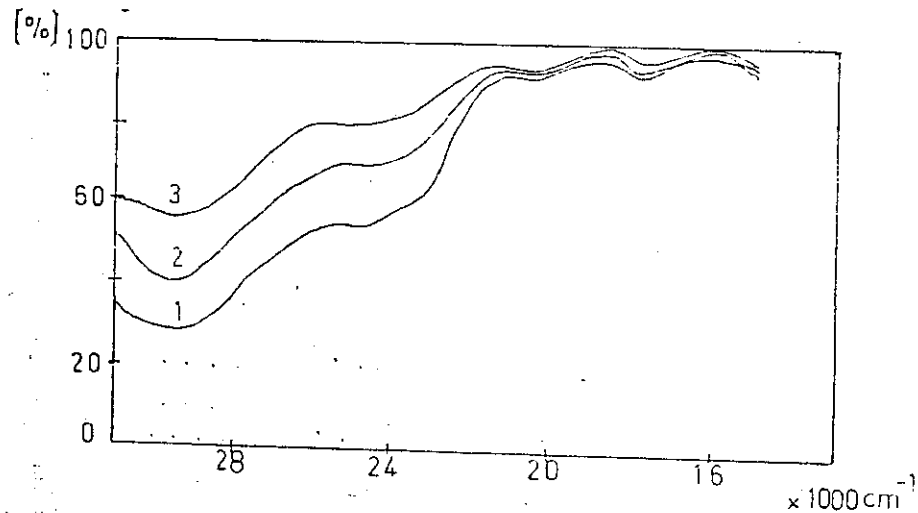
Kết quả nghiên cứu cho thấy hỗn hợp polymer ba thành phần khi sử dụng với hàm lượng PVA trên 50 % tính chất quang học tốt. Màng phim nhạy sáng tốt hơn so với dùng PVA đơn.

Cơ chế tạo ảnh của màng phim photopolymer được giải thích như sau:

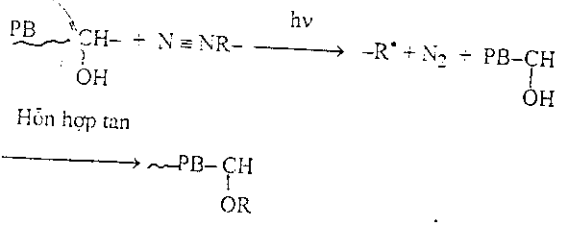
Hỗn hợp ba thành phần của polymer (PB: polymer blend) tan tốt trong nước chủ yếu là tan màng PVA.



PB + chất nhạy sáng → dung dịch cảm quang tan trong nước. Khi có tác dụng của ánh sáng hợp chất DIAZO phân huỷ giải phóng nitơ tạo radical. Radical này kết hợp với PVA thành hợp chất không tan trong nước kết quả màng sơn không tan trong nước khi có bức xạ ánh sáng.



Hình 1: Phổ hấp thụ tử ngoại photopolymer FPR
(1) sau 30 sec.; (2) sau 60 sec.; (3) sau 90 sec chiếu sáng



Phổ hấp thụ từ ngoại màng sơn khi bức xạ ánh sáng thay đổi theo hình 1.

- Trong thành phần màng sơn có PVB. PVB đóng vai trò là thành phần trung gian tạo hỗn hợp polymer khiến khả năng tương hợp giữa PVA-novolac tốt hơn. Ngoài ra với tính kết dính tốt, PVB làm tăng khả năng kết dính của màng phim với đế in.

- Novolac tăng độ bền cơ học cho màng sơn ngoài ra khi xử lý nhiệt công đoạn cuối màng photopolymer tạo mạng giữa novolac và hợp chất diazo vì vậy khả năng bền vững bản in cao.

III. ỨNG DỤNG

Màng phim đã được ứng dụng chế tạo phim thay dung dịch muối bạc. Chế tạo bản in trên khuôn tròn in vải theo công nghệ mới. Kết quả nghiên cứu đã được thử nghiệm và đánh giá cao ở Liên hợp dệt, in vẽ bản đồ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kaname Tsunemitsu and Y. Murakari
Polyvinylalcohol. Properties and Applications
Ed by C. A. finch 1972

2. J. C. Jayne; E. L. Kung
J. Amer. Chem. Soc. Vol. 86. 3989 (1964)

3. Kazuyuku Horie - K. Morishita
Soc. Photogr. Sci. Tech. Japan Vol. 47- No5 (1984)

VẬT LIỆU CHỊU MÀI MÒN TRÊN CƠ SỞ CAO SU NITRIL

Phạm Lê Dũng, Nguyễn Thị Đông,
Nguyễn Kim Thanh, Tiêu Dũng Tiến

Summary

Mechanical properties of vulcanized nitril rubber - novolac materials were investigated in detail. The results show that the phenolic resin gives the maximum reinforcing effect to the vulcanisates with a weight ratio to rubber in the range of 30 and 35 per cent. Precipitated silica mixed into the above systems improves the abrasion resistance with weight ratios of less than 5 per cent related to rubber. Excess silica fairly increases the abrasion rates during the tests.

Từ những năm 1950, người ta đã nghiên cứu tác tổ hợp cao su nitril và nhựa phenolic. Do cấu trúc phân cực mà nhựa phenolic hòa hợp khá tốt với cao su nitril và có tác dụng tăng cường cho cao su này.

Nhằm tạo ra vật liệu cao su chịu mài mòn tốt, chúng tôi đã đi sâu khảo sát độ bền mài mòn của các tổ hợp nhựa novolac-cao su nitril lưu hóa cũng như ảnh hưởng của chất độn oxyt silic đối với tổ hợp vật liệu này.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Các loại cao su nitril được nghiên cứu là:

Tên cao su	SKN 40	KNB 35L
Xuất xứ	Nga	Hàn Quốc
Hàm lượng acrylonitril	40%	35%

Novolac được tổng hợp bằng phản ứng trùng ngưng của phenol và formaldehyt với xúc tác axit, được rửa khỏi nguyên liệu chưa phản ứng và tách nước, có nhiệt độ nóng chảy 83-85°C.

Các hỗn hợp cao su-nhựa-phụ gia được trộn trên máy cán ở nhiệt độ 80-90°C và lưu hóa trongkhuôn ép ở nhiệt độ 145°C trong 90 phút. Thành phần cơ bản của

các mẻ trộn tính theo 100 phần khối lượng cao su (phr) như sau:

ZnO	5phr
MBT	1,5 phr
Axit stearic	1,5 phr
S	1,5 phr (trừ những mẻ khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng lưu huỳnh)

Lượng chất đóng rắn urotropin bằng 10% khối lượng của nhựa novolac

Các đo đạc tính chất cơ học được tiến hành trên các máy đo hiệu Wallace của Anh.

KẾT QUẢ ĐO ĐẠC

Ký hiệu và các đại lượng nêu trong các bảng như sau

Đại lượng	Ký hiệu	Đơn vị đo
Khối lượng riêng	d	$g.cm^{-3}$
Độ bền kéo đứt	T	$kG.cm^{-2}$
Độ giãn dài khi đứt	E	%
Độ mài mòn	A	cm^3/1000 vòng
Độ cứng	H	Shore A

Bảng 1. Tính chất của vật liệu ở các hàm lượng lưu huỳnh khác nhau cao su SKN 40; [novolac] = 45phr

[s]/phr	1,5	2,0	2,5
d	1,117	1,117	1,119
T	86,5	78,2	77,8
E	355	295	280
A	0,132	0,156	0,163
H	93	92	92,5

Bảng2 . Tính chất của vật liệu ở các hàm lượng novolac khác nhau cao su SKN 40

[novolac] (phr)	20	25	30	35	40	45	50	55
	1,082	1,093	1,099	1,107	1,109	1,117	1,118	1,122
T	60,6	73,2	82,2	82,5	85,5	86,5	84.9	82,8
E	390	390	440	420	360	355	295	280
A	0,136	0,113	0,066	0,074	0,126	0,132	0,143	0,151
H	62,5	72	77	83,5	89	93	94	95,5

Bảng3 . Tính chất của vật liệu ở các hàm lượng novolac khác nhau cao su KNB 35L

[novolac] (phr)	20	25	30	35	40	45	50
d	1,076	1,079	1,087	1,093	1,094	1,101	1,107
A	0,185	0,134	0,073	0.086	0,113	0.130	0,158
H	77	86.5	90.5	92	95	96	96

Bảng 4. So sánh độ mài mòn của vật liệu khi không độn và có độn SiO_2 cao su SKN 40

	Không có SiO_2	Có SiO_2	
[novolac]=35phr	0.0074	0.146	[SiO_2]=20phr
[novolac]=30phr	0.066	0.260	[SiO_2]=30phr

Bảng 5. Tính chất vật liệu khi dưa SiO_2 vào thế chỗ novolac cao su SKN40

Hỗn hợp	I	II	III	IV
[novolac]	47	45	43	41
[SiO2]	0	3	6	9
d	1.118	1.137	1.154	1.169
T	80.3	76.3	75.7	71.1
E	350	325	360	380
A	0,135	0.081	0.095	0.096

THẢO LUẬN

1. Bảng 1 cho thấy khi hàm lượng lưu huỳnh ở trên 1,5 phr (là hàm lượng người ta thường dùng khi lưu hóa cao su) thì lượng lưu huỳnh dư làm giảm độ bền, nhất là độ bền mài mòn. Điều đó dễ hiểu bởi các liên kết sulfua và polysulfua là những liên kết không bền lắm.

2. Khi tăng hàm lượng novolac trong cao su thì khối lượng riêng và độ cứng liên tục tăng, trong khi biến thiên của các đại lượng độ bền kéo và độ giãn dài đi qua một cực đại (bảng 2). Còn độ mài mòn thì lại đạt cực tiểu trong khoảng hàm lượng novolac mà vật liệu đạt độ bền cao nhất. Kết quả này cho thấy nhựa novolac có tác dụng tăng cường tối đa ở một tỷ lệ nhất định trong cao su, rõ ràng là nhờ các liên kết qua các nhóm chức. Khi vượt quá tỷ lệ này, phần nhựa novolac dư chỉ có tác dụng như một chất độn làm tăng mật độ và độ cứng của bản thân - làm tăng độ cứng của vật liệu.

3. Khi độn một lượng khá lớn SiO_2, kết quả cho thấy độ bền mài mòn bị giảm đáng kể (bảng 4). Khi khảo sát ở hàm lượng SiO_2 thấp thì biến thiên phức tạp hơn (bảng 5). Các hỗn hợp từ I đến IV được phối hơn để vật liệu lưu hóa có độ cứng tương đương (93 Shore A). Theo thứ tự từ I đến IV nếu không có SiO_2 thì độ mài mòn giảm dần độ bền cơ học tăng dần (so sánh bảng 3). Nhưng khi có SiO_2 thì độ mài mòn lúc đầu giảm nhanh hơn khi không có SiO2, sau đó lại bắt đầu tăng. Như vậy ở hàm lượng vài phần trăm , SiO2 có tác dụng làm tăng độ bền mài mòn rõ rệt, còn ở hàm lượng lớn thì nó chỉ có tác dụng làm tăng độ cứng và phần nào làm giảm sức bền của vật liệu cao su.

KẾT LUẬN

Nhựa novolac có tác dụng tăng cường cao su nitril, làm tăng độ cứng và mật độ vật liệu, nhưng nó làm tăng độ bền tối đa ở một tỷ lệ nhất định trong khoảng 30 - 35% so với cao su.

Ở hàm lượng dưới 5% SiO_2 có tác dụng làm tăng độ bền mài mòn của tổ hợp vật liệu cao su nitril - nhựa novolac. Ở hàm lượng cao hơn, phần dư chỉ có tác dụng của chất độn tăng cứng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1- Shvarts A.G. (USSR)
Kauch. i. Resina 1990 (11) 29-34

2- Ger. offen. D.E. 3,833, 656.

3- Jpn. KoKai. 02,137,925

POLYURETHANE NHIỆT RẮN TỪ CAO SU TỰ NHIÊN CÓ NHÓM OH Ở CUỐI MẠCH

Nguyễn Văn Khôi, Đỗ Quang Kháng, Đỗ Trường Thiện
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

ABSTRACT

A series of thermostat polyurethanes were prepared using hydroxy-terminated natural rubber (HTNR) and toluene diisocyanat (TDI) or hexamethylene diisocyanate (HMDI). Their thermal and mechanical properties were investigated. By varying the ratios of NCO/OH having a range of tensile strong, elongation and thermal stability could be obtained.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cao su lỏng có trọng lượng phân tử thấp rất thuận lợi cho việc gia công (dễ phối trộn nguyên liệu, tạo hình). Các cao su lỏng có nhóm hoạt động ở cuối mạch có khả năng biến tính tiếp theo tạo ra các vật liệu mới đáp ứng nhu cầu kỹ thuật. Polyurethan từ polyeter hoặc polyester đã được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hiện đại. Polyurethan từ polybutadien có nhóm OH ở cuối mạch đã được tổng hợp và nghiên cứu [1-3], vật liệu này đã được sử dụng trong công nghiệp. Nhằm biến tính cao su tự nhiên của Việt Nam mong muốn tạo ra một loại vật liệu mới. Chúng tôi tổng hợp một dãy polyurethan từ HTNR và TDI hoặc HMDI. Một số tính chất cơ lý và nhiệt của vật liệu đã được đo.

II. THÍ NGHIỆM

II.1. Vật liệu

Các dung môi tetrahydrofuran, toluen, methanol được làm khô và cất trước khi sử dụng. Cao su tự nhiên được làm sạch và cất mạch cơ học 30 phút ở 30° trước khi cất mạch quang hoá.

II.2. Tổng hợp HTNR

Cân 10 g cao su tự nhiên cho vào 200 ml toluen, khuấy cho tan hết rồi cho 30 ml CH_3OH như là chất pha loãng, khuấy tiếp tục, sau đó thêm 5,0 ml H_2O_2 40% phản ứng thực hiện ở 25°C dưới tác dụng chiếu sáng của 2 đèn tử ngoại 400 w phản ứng được tiến hành trong 70 h, dung dịch phản ứng được kết tủa bằng ethanol, sản phẩm được làm khô dưới chân không ở 35°C.

II.3. Tổng hợp polyurethan

Cho 9,6 g HTNR phản ứng với 0.24 gam TDI giữ cho tỷ lệ của NCO/OH là 1:1. Sử dụng 1 giọt $(C_2H_5)_3N$ như là xúc tác, phản ứng được tiến hành ở 70°C và khuấy liên tục trong 4 giờ, sau đó sản phẩm phản ứng được đúc trong khuôn teflon trong 5 giờ ở 160°C, tương tự như quá trình trên. Các polyurethan khác có tỷ lệ NCO/OH có tỷ lệ NCO/OH khác nhau được tổng hợp. Các thí nghiệm cũng được lặp lại đối với HMDI.

Trọng lượng phân tử trung bình của HTNR được xác định theo độ nhớt. Phổ IR nhận được từ máy quang phổ hồng ngoại NICOLET tính chất cơ lý của sản phẩm được đo theo ASTM 637 (1977). Tính chất ổn định nhiệt được đo trên máy phân tích nhiệt Perkin Elmer (DSC) trong khí quyển N_2 ở tốc độ nhiệt 10°C/phút.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN:

Phổ IR cho thấy dao động hoá trị của nhóm OH ở vùng 3500-3300 cm^{-1}. Ngoài ra còn thấy pic 835 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của isopren cấu dạng cis, pic 1667 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của C-H olefin, pic 2923cm^{-1} đặc trưng cho dao động của $-CH_2$. Sự tạo thành urethan được chỉ ra rõ ràng ở các pic đặc trưng ở vùng 1690, 1510, 700 và 620 cm^{-1}.

Trọng lượng phân tử trung bình của cao su cắt mạch được xác định theo phương pháp đo độ nhớt và được tính theo công thức của Briston [4]:

$$[\mu_{đt}] = 9.10^{-6} [Mv]^{1.026}$$

Trong đó $\mu_{đt}$: độ nhớt đặc trưng

$M_V \approx 4600$

Elastomer poly urethan nhiệt rắn được tổng hợp từ HTNR đã nêu ở trên đã được khảo sát. Các tính chất cơ lý được đưa trong bảng I.

Bảng I: Các tính chất cơ học của polyurethan elastomer được tổng hợp từ HTNR

Diisocyanat	NCO/OH	độ bền kéo KP/cm^2	Độ dãn dài %
2,4/2,6 TDI	1,1	2,3	480
	1,2	2,7	360
	1,3	4,4	340
Hexamethylen	1,1	3,0	120
diisocyanat	1,2	5,6	269
	1,3	12,0	200

Ảnh hưởng cấu trúc các isocyanat lên các tính chất vật lý đã được phân tích bởi nhiều tác giả [5-7]. Polyurethan trên cơ sở TDI/HTNR có độ bền kéo và khả năng dãn dài lớn hơn polyurethan trên cơ sở HMDI/HTNR trong TDI polyurethan, độ bền kéo tăng cùng với sự tăng của tỷ lệ NCO/OH và có sự giảm tương ứng đối với khả năng dãn dài. Ngược lại ở polyurethan trên cơ sở HMDI độ bền kéo tăng với sự tăng của tỷ lệ NCO/OH và khả năng kéo dãn đạt cực đại ở tỷ lệ 1,3. Sự ổn định nhiệt của polyurethan elastomers được đo bằng DSC, các giá trị được đo ở bảng II.

Bảng II: Sự ổn định nhiệt của polyurethan elastomer

Diisocyanat	NCO/OH	Tonset °C
TDI	1,1	320
TDI	1,2	340
TDI	1,3	351
TDI	1,4	362
HMDI	1,1	325
HMDI	1,2	360
HMDI	1,3	370
HMDI	1,4	378

Kết quả từ bảng II cho thấy rõ ràng rằng, polyurethan từ TDI ít ổn định nhiệt hơn so với polyurethan từ HMDI tương ứng. Sự ổn định nhiệt của các màng film cũng có kết quả tương tự. Tỷ lệ của NCO/OH có ảnh hưởng nhẹ lên sự ổn định nhiệt. Khi tăng tỷ lệ NCO/OH sự ổn định nhiệt tăng. Nó có thể giải thích do sự tạo thành nhiều liên kết ổn định nhiệt hơn (tạo nhiều biure).

KẾT LUẬN:

Polyurethan elastomer trên cơ sở TDI có độ bền kéo cao hơn và độ ổn định nhiệt thấp hơn polyurethan elastomer trên cơ sở HMDI.

Khi tăng tỷ lệ NCO/OH làm tăng độ bền kéo đứt và sự ổn định nhiệt của polyurethan elastomer.

Polyurethan từ TDI và HTNR là chất kết dính tốt cho nhiên liệu tên lửa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. Peschores and Pham Q. Tho
Makromol Chem. 118 (8) 1909 (1987)

P. Rajalingam R. Ganga
J. Appl. Polym. Sci. 43(7) 1385 (1991)

D. J. Farancis, T. Ravidran and M. Nayas
Proc. SPI Annu. Tech/Mark Conf. 1989
32nd (Polyurethanes 1989)

G. M. Briston
J. Polym. Sci. 2261 (1963)

J. H. Saunders
Rubber Chem. Tech., 35 (5) 1259 (1960)

K. Pigott
J. Chem. Eng. Data, 5(3). 391 (1960)

C. S. Schollenberger, in Polyurethane Technology
P. Bruins, Ed., Wiley, New York 1989 Chap. 10.

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA CHITOSAN DÙNG TRONG Y TẾ

Nguyễn Thị Ngọc Tú - Phạm Thị Mai
Đỗ Doãn Phương Anh - Lê Thị Hải Yến
PTN Polyme Dược phẩm - Viện Hoá học,
Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia
và các cộng tác viên thuộc Bộ Y tế

SUMMARY

The production and standardization of chitosan used in Medicine has been presented in this report. The qualitative and quantitative investigation of nine various chitosan based materials and four chitosan drug form on differential standard microbial cultures were performed. The results showed that all chitosan based preparations are active against gram-positive bateria as well as gram-negative one.

The relationship between the antimicrobial activity of chitosan and its molecular weight change within 6 months was also established.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chitosan là những polysacharit nguồn gốc tự nhiên, có hoạt tính sinh học cao và có nhiều ứng dụng đa dạng [1, 2].

Chitosan được dùng trong các ngành kỹ nghệ khác nhau như: mỹ phẩm, làm giấy, chế biến gỗ, điện tử, mực in, sử lý nước thải công nghiệp, lọc nước sinh hoạt, bảo vệ thực vật, bảo quản hoa quả, thuốc kích thích sinh trưởng, v.v. Nhưng ứng dụng quan trọng nhất của chitosan mang lại hiệu quả kinh tế cao là trong y tế. Trong ngành dược, chitosan dùng làm phụ gia để bào chế dược phẩm và là chất mang để gắn thuốc. Trong ngành y, chitosan dùng làm thuốc chữa bệnh thạ lipid máu, chữa đau dạ dày, chống đông tụ máu, tăng cường miễn dịch, kháng nấm, kháng khuẩn, có biểu hiện hạn chế sự phát triển của tế bào ung thư, chống HIV, điều trị loãng xương, viêm khớp ...) và dùng làm vật liệu y sinh (con người nhân tạo, da nhân tạo, chỉ khâu phẫu thuật, cấy ghép mô...).

Các phương hướng nghiên cứu chính của tập thể khoa học Polyme Dược phẩm trong giai đoạn 1994 - 1995:

- Nghiên cứu ứng dụng chitosan trong y tế.

- Nghiên cứu bảo quản hoa quả, thực phẩm trên cơ sở chitosan.

- Nghiên cứu một số thuốc bảo vệ thực vật trên cơ sở chitosan.

Đối với nghiên cứu ứng dụng chitosan trong y tế, chúng tôi tập trung vào một số vấn đề:

- Nghiên cứu xây dựng tiêu chuẩn được dùng cho chitosan dùng trong y tế.

- Khảo sát độc tính và tác dụng của chitosan trên lipoprotein máu.

- Khảo sát tác dụng kháng khuẩn của chitosan để làm thuốc bỏng.

- Khảo sát tác dụng kháng nấm của chitosan để làm thuốc chữa nấm ngoài da và âm đạo.

- Nghiên cứu dùng chitosan làm tá dược dính trong kỹ nghệ bào chế dược phẩm.

Để thực hiện các việc nghiên cứu này, tập thể khoa học Polyme Dược phẩm- Viện Hoá học là đơn vị chủ trì đã phối hợp với các cơ quan thuộc Bộ Y tế:

- Bộ môn Dược lý, Bộ môn Vi sinh, Bộ môn Mô học (Đại học Y Khoa Hà Nội)

- Viện Kiểm nghiệm - Bộ Y tế.

- Viện Da liễu Trung ương.

- Viện Vệ sinh Dịch tễ Hà Nội.

- Bệnh viện Bạch mai Hà Nội.

- Xí nghiệp Dược phẩm Trung ương II Hà Nội.

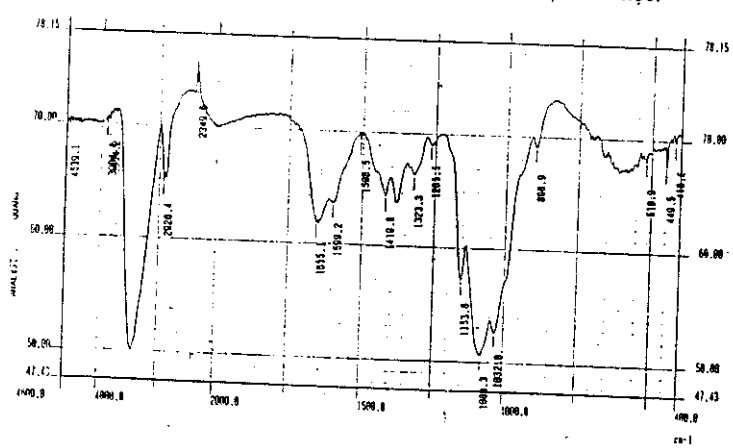
- Viện Nghiên cứu Bỏng Quốc gia.

- Bệnh viện Xanh-pôn Hà Nội.

Dưới đây là một số kết quả:

II. KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐẶC TÍNH CƠ BẢN CỦA CHITOSAN

Chúng tôi đã nghiên cứu quy trình sản xuất chitosan y tế dựa trên phương pháp đã được cấp bằng độc quyền sáng chế Quốc gia số 123/27-1-1992 cho tập thể cán bộ nghiên cứu chitosan - Viện Hoá học.



Hình 1: Phổ IR của chitosan y tế
Pick 1655 cm^{-1} và 2867 cm^{-1} dùng để định lượng chitosan

Hai yếu tố ảnh hưởng nhiều đến tính chất hoá lý, hoạt tính sinh học và ứng dụng của chitosan là độ deacetyl hoá (DD) và trọng lượng phân tử trung bình ($\overline{M}$). Chitosan có độc tính rất thấp, LD_{50} = 16g/kg trọng lượng cơ thể [3]. Có thể điều trị chitosan theo đường uống, tiêm tĩnh mạch, tiêm dưới da, tiêm bắp (Tottori University, Japan, 1990). Chitosan là một polyamine có khả năng bám dính vào các bề mặt tích điện âm và tạo phức với nhiều ion kim loại, do có cấu trúc tương tự polyonene tổng hợp nên nó là một chất kháng nấm, kháng khuẩn khá đặc hiệu.

Bảng 1: Một số chỉ tiêu kỹ thuật của chitosan do TTKH Polyme Dược phẩm sản xuất

Thể chất	Chất rắn, xốp, nhẹ, hình vẩy, có thể xay nhỏ theo các cỡ
Màu sắc, mùi vị	Trắng hoặc vàng nhạt, không mùi, không vị
Tính hoà tan	Tan trong các dung dịch axit loãng (pH=6-6,5) tạo dung dịch lỏng, sánh nhớt, trong.
Độ deacetyl hoá	97-99 %
TLPT trung bình ($\overline{M}$)	30.000 - 80.000
Độ ẩm	11 %
Độ tro toàn phần	0,2 %
Hàm lượng Asen	0,000002 %
Hàm lượng kim loại nặng	0,00001 %
Hàm lượng sunphát	0,00008 %

III. KHẢO SÁT ĐỘC TÍNH VÀ TÁC DỤNG TRÊN LIPOPROTEIN MÁU CỦA CHITOSAN (thực hiện tại bộ môn Dược lý - ĐHYKHN)

a) Nghiên cứu thăm dò:

- Chitosan được thử độ an toàn (LD_{50}) trên 123 chuột nhắt trắng (18 - 21 gam), chia 5 đợt, với liều uống tăng dần 0,0025 - 0,020 g/ngày cho mỗi chuột (tương đương với liều uống đối với người nặng 50 kg là 6,25 - 50 g chitosan/1 ngày). Theo dõi liên tục 72 giờ: chuột vẫn khoẻ mạnh bình thường, không có chuột nào chết.

- Theo dõi độ độc tích luỹ trên 18 chuột nhắt, liều uống 0,02 g/1 chuột/1 ngày, cho chuột uống liên tục 14 ngày, chuột vẫn sống khoẻ mạnh, bình thường.

b) Độc tính cấp:

Trên 5 lô chuột nhắt trắng (50 con) cho uống chitosan với liều 9g/kg cân nặng, theo dõi liên tục 72 giờ: không có chuột chết, suy ra chỉ số điều trị là 250 gam theo đường uống, chứng tỏ chitosan rất ít độc tính cấp.

c) Độc tính tại chỗ:

Chitosan không gây tổn thương các tổ chức, không gây phù nề tại chỗ, không gây phản ứng giãn mạch tại chỗ trên thỏ và chuột cống.

d) Độc tính bán trường diễn:

Dùng chitosan trên thỏ thực nghiệm, ở dạng bột trộn thức ăn với liều 2g/1kg cân nặng. Dùng thuốc liên tục trong 4 tuần lễ. Theo dõi ảnh hưởng của chitosan trên các chức năng gan, thận và tạo máu: chitosan đã không làm thay đổi về trọng lượng cơ thể, trọng lượng gan, các chỉ tiêu sinh hoá máu,các chỉ tiêu sinh hoá nước tiểu so với trước khi dùng thuốc và so với nhóm chứng. Do đó chitosan có rất ít độc tính bán trường diễn trên thỏ thực nghiệm.

e) Nghiên cứu tác dụng của chitosan trên Lipoprotein máu:

Đánh giá ảnh hưởng của chitosan trên Lioprotein máu theo mô hình của Kellner và cộng sự, nhận thấy: chitosan có tác dụng làm giảm rõ rệt một số thành phần trong Lipoprotein máu thỏ (cholesterol và LDL - cholesterol) với liều điều trị 2g/1kg cân nặng/ngày, uống liên tục trong 25 ngày.

Bảng 2: Ảnh hưởng của Chitosan trên Lipoprotein máu thỏ (sau khi gây tăng bằng Tween 80)

Mẫu	Thành phần Lipoprotein máu sau khi tiêm Tween (%)				
	Cholesterol	Triglycerid	LDL-cholesterol	HDL-cholesterol	Cholesterol HDL-C
Chứng (n=6)	213 ± 41	200 ± 46	303 ± 90	144 ± 63	1.41 ± 0.48
Chitosan (n = 6)	125 ± 18	116 ± 45	134 ± 33	119 ± 8	1.12 ± 0.1
Cholestyramin (n = 6)	128 ± 18	229 ± 40	67 ± 19	188 ± 24	0.69 ± 0.15

IV. KHẢO SÁT TÁC DỤNG KHÁNG KHUẨN CỦA CHITOSAN (thực hiện tại bộ môn Vi sinh - ĐHYKHN)

a) Nghiên cứu định tính:

Dùng phương pháp khoanh giấy và thạch lỗ nghiên cứu định tính tác dụng chitosan trên các chủng vi khuẩn chuẩn quốc tế thường gặp ở vết thương bị nhiễm khuẩn: Staphylococcus Aureus (tụ cầu vàng) ATCC 29213, Escherichia coli ATCC 25922, Pseudomonas Aeruginosa (trực khuẩn mủ xanh) ATCC 27853, Enterobacter, Serratia Marcescens và nhận thấy: dung dịch chitosan với các nồng độ khác nhau đều có tác dụng kháng khuẩn đối với các chủng trên.

b) Nghiên cứu định lượng:

Dùng hai phương pháp:

- Pha loãng chitosan trong thạch Muller Hiton để tìm nồng độ ức chế tối thiểu (MIC).

- Phương pháp dia cấy các loại vi khuẩn lên bề mặt đĩa thạch.

Bảng 3: Xác định nồng độ ức chế tối thiểu (MIC) của các loại chitosan khác nhau trên các chủng vi khuẩn

TT	Mẫu thử	TLPT trung bình ($\overline{M}$)	MIC của Chitosan trong khoảng 1/10000-1/100		
			Tụ cầu vàng	Trực khuẩn mủ xanh	E. Coli
1	Chitosan tinh chế I	30.900	+	+	+
2	Chitosan tinh chế II	40.200	+	+	+
3	Chitosan KT	175.800	+	+	+
4	Chitosan tôm He I	388.000	+	+	+
5	Chitosan tôm rảo I	268.500	+	+	+
6	Chitosan tôm bộp I	412.700	+	+	+
7	Chitosan tôm he II	490.000	+	+	+
8	Chitosan tôm rảo II	387.400	+	+	+
9	Chitosan tôm bộp II	540.200	+	+	+

Các giá trị MIC sẽ được công bố sau.

Bảng 4: Tác dụng kháng khuẩn của các dạng thuốc chitosan khác nhau trên các chủng vi khuẩn

TT	Mẫu thử	Vi khuẩn bị thuốc ức chế phát triển		
		Tụ cầu vàng	Trực khuẩn mủ xanh	E. Coli
1	Thuốc mỡ chitosan	+	+	+
2	Thuốc bột chitosan	+	+	+
3	Màng chitosan	+	+	-

Bảng 5: Khảo sát tính kháng khuẩn của chitosan biến đổi theo trọng lượng phân tử

Thời gian kiểm tra	TLPT Chitosan		MIC của Chitosan trong khoảng 1/10000-1/100		
	(η)	($\overline{M}$)	Tụ cầu vàng	Trực khuẩn mủ xanh	E. Coli
Sau 1 ngày	4.73	175.800	+	+	+
15	2,06	54.530	+	+	+
30	1.96	50.840	+	+	+
45	1,11	22.282	+	+	+
60	0.98	19.185	+	+	+
75	0,87	16.195	+	+	+
90	0,78	13.880	+	+	+
105	0,69	11.680	+	+	+
120	0,64	10.510	+	+	+
135	0.58	9.149	+	+	+
150	0.55	8.490	+	+	+
165	0,51	7.633	+	+	+
180	0,49	7.215	+	+	+

Kết quả nghiên cứu cho thấy: Các mẫu chitosan khác nhau đều có tác dụng kháng khuẩn (đã tìm được MIC), các vi khuẩn gam dương nhạy cảm hơn các vi khuẩn gam âm, các dạng thuốc chitosan đem thử đều có tác dụng kháng khuẩn và đã xác định được tính kháng khuẩn của dung dịch chitosan biến đổi theo trọng lượng phân tử trong thời gian 6 tháng.

V. NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CHITOSAN TRONG KỸ NGHỆ BÀO CHẾ DƯỢC PHẨM (Thực hiện tại xí nghiệp Dược phẩm TW II Hà Nội)

- Nghiên cứu dùng chitosan làm tá dược dính trong thuốc viên: Thử trong một số công thức thuốc viên có dược chất dễ bị tác động bởi các kim loại nặng, đã khảo sát trên vitamin C.

Bảng 6: Các công thức tá dược để nghiên cứu dùng chitosan làm tá dược dính

Mẫu tá dược	Tỷ lệ thành phần kim loại nặng trong tá dược	
	Hàm lượng Cu^{2+} (mg/g)	Hàm lượng Fe^{3+} (mg/g)
1	1,98	27,63
2	3,24	30,13
3	4,83	72,79
4	2,26	50,95

Bảng 7: Tốc độ giảm hoạt chất trong viên Vitamin C ở các mẫu tá dược khác nhau sau 100 ngày

Tá dược	Công thức sát hạt	Hàm lượng Vitamin C sau khi dập viên, M_1 (%)	Hàm lượng Vitamin C sau khi dập viên 100 ngày, M_2 (%)	Tốc độ giảm hoạt chất (%) $G = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100$
Mẫu 1	Chứng	97,3	93,2	4,2
	Mẫu a	98,0	95,7	2,3
	Mẫu b	98,6	96,0	2,6
Mẫu 2	Chứng	96,0	91,8	4,4
	Mẫu a	98,6	97,2	2,8
	Mẫu b	97,2	95,1	2,2
Mẫu 3	Chứng	97,1	91,7	5,6
	Mẫu a	98,2	95,1	3,2
	Mẫu b	96,7	94,3	2,5
Mẫu 4	Chứng	96,8	94,4	4,5
	Mẫu a	97,3	94,9	2,5
	Mẫu b	98,0	95,1	3,0

Mẫu chứng: Sát hạt ướt bằng dung dịch cồn PVP

Mẫu a: Sát hạt ướt bằng dung dịch cồn PVP có $EDTANa_2$.

Mẫu b: Sát hạt ướt bằng chitosan trong dung dịch HCl loãng.

- Kết quả: Sát hạt ướt bằng chitosan cho thấy kết quả tương tự như dùng dung dịch cồn PVP có $EDTNa_2$, tốt hơn hẳn khi dùng dung dịch PVP.

- Kết quả nghiên cứu khả năng tạo màng phim trên viên, khả năng tạo nang mềm, nang cứng của Chitosan sẽ công bố sau.

VI. MỘT SỐ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU KHÁC

- Sơ bộ thử tác dụng kháng nấm của Chitosan (thực hiện tại Viện Da liễu Trung ương) nhận thấy: Chitosan có tác dụng trên nấm Candida Allbicans ở các nồng độ khác nhau.

- Tác dụng kích ứng da của Chitosan (thực hiện tại Khoa Dị ứng - Bệnh viện Bạch Mai)

Ba dạng thuốc: Kem Chitosan, dung dịch Chitosan, màng chitosan được dùng liên tục trên chuột và trên da người trong 2 tuần lễ, không gây kích ứng da (sẽ công bố sau).

- Nghiên cứu các dạng bào chế thuốc bỏng chitosan (thực hiện tại Xí nghiệp Dược phẩm Trung ương II Hà Nội). Đang nghiên cứu các dạng thuốc bỏng chitosan: Dung dịch phun, thuốc bột rắc, kem, màng mỏng, chế tạo sợi trên tấm băng gạc.

- Sơ bộ nghiên cứu chitosan trên bệnh nhân (thực hiện tại Bệnh viện Xanh Pôn và Viện Nghiên cứu Bỏng Quốc gia)

Nhận xét sơ bộ: Các bệnh nhân bỏng độ 2, 3, 4 được điều trị bằng chitosan có kết qủa tốt, lành vết thương, thuốc mát, dễ chịu, không gây kích ứng da (sẽ công bố sau).

KẾT LUẬN

Những kết quả nghiên cứu ứng dụng chitosan dùng trong y tế thu được đã cho thấy: Chitosan là một polyme nguồn gốc tự nhiên không gây độc tính cấp, độc tính tại chỗ và độc tính bán trường diễn. Tác dụng làm hạ một số thành phần Lipoprotein máu, tác dụng kháng khuẩn, khả năng làm tá dược dính của chitosan đã được chứng minh trên thực nghiệm. Việc nghiên cứu chitosan làm thuốc chữa bỏng đã thu được nhiều kết quả khả quan qua việc thử thuốc trên bệnh nhân.

Chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu sâu về tính kháng nấm, các tác dụng phụ của chitosan, mở rộng việc nghiên cứu thuốc chữa bỏng chitosan trên lâm sàng tại ba bệnh viện lớn và làm thủ tục với Bộ Y tế cho phép chitosan được dùng làm nguyên liệu trong y tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Jean Marc Seng

Biofuture 9/1988 p. 40-44

[2] Koji Kifune

Fourth World Biomatericals Congress, Apryl 24-28, 1992, Berlin, Germany.

[3] Shigehiro Hirano, Haruyyoshi Seino...

Progress in Biomedical Polymers, New York, 1990, p. 283

NHỮNG TIẾN BỘ GẦN ĐÂY CỦA PHOTOPOLYMER

Nguyễn Đức Nghĩa

Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia

ABSTRACT

RECENT PROGRESS OF PHOTOPOLYMERS

Recent progress in research and invention of photopolymers are reviewed. Recent main advancements in their research activities are described. Photo resists, UV resist electron beam resists, X-ray resist are reviewed and future view of photopolymers in micro-patterning is discussed.

I. MỞ ĐẦU

Vật liệu cảm quang hữu cơ (photopolymer) là chất hữu cơ có cấu trúc đặc biệt, khi tác dụng bức xạ ánh sáng như bức xạ UV, tia điện tử, tia X, tia laser, tia notron... thì cấu trúc phân tử của nó thay đổi dẫn đến sự thay đổi tính chất hoá lý của vật liệu. Lợi dụng tính chất nhạy sáng này người ta đã sử dụng photopolymer trong nhiều lĩnh vực công nghệ như công nghệ in, tạo ảnh, công nghệ chế tạo linh kiện điện tử, công nghệ quang điện tử sơn phủ, mực in...

Trong những năm gần đây việc chế tạo ra mạch tổ hợp IC trong công nghệ microlithography thì photopolymer càng đóng vai trò quan trọng. Từ photopolymer đầu tiên do Minsk (Kodakphotoresist) phát minh đến nay đã có rất nhiều loại mới có những tính chất hoá lý, quang đáp ứng yêu cầu cao của công nghệ hiện đại như độ sạch cao, độ phân giải cực kỳ lớn, hiện hình khô đơn giản, tính ổn định lớn, độ mài mòn, độ bám dính cao v.v.. Trong lĩnh vực kỹ thuật vi điện tử các nhà khoa học đã phát minh ra những photopolymer cảm nhạy ở sóng tử ngoại sâu (Deep UV Resist), ở sóng điện tử hay tia laser, dùng kỹ thuật số...

Bảng 1: Classification of Resists in Exposed Energy

Tia bức xạ	Sóng ánh sáng	Tên resist	Txp.	Ví dụ
Khả kiến	300-500 nm	Photoresist	Negativ	Polyvinylannamat
Tử ngoại gần			Positiv	Hợp chất DIAZO
Deep UV	200-300 nm	Deep UV Resist	Negativ	Cloropolystyrol
			Positiv	Polymethylisopropylketon
Tia điện tử	0.05-0.1 Å	Electroresist	Negativ	Hệ polymethyl-Ethylcrylat
	(10-30 KeV)		Positiv	-polymethylmethacrylat
Tia X	0.1-10 A	X-Resist	Negativ	Hệ Poly ethylcrylat
			Positiv	-Metacrylat

II. BIẾN ĐỔI QUANG CỦA POLYMER

Những polymer khi có tác dụng bức xạ của ánh sáng với bước sóng thích hợp sẽ có hiện tượng thay đổi tính chất quang, hoá lý như phân huỷ, trùng hợp, tạo cầu biến đổi tính chất hoá học, quang dẫn ... (Bảng 2).

Bảng 2: Crosslinking polymers and degradation polymers

Polymer	Năng lượng hoạt hoá (Kcal/mol)		Phân loại
	Phân huỷ E_d	Tạo cầu E_c	
Etylen $[CH_2\text{-}CH_2]_n$	28,2	30,7	Tạo cầu
Vinylacetat $[CH_2\text{-}CH(O\text{-}C(=O)\text{-}CH_3)]_n$	28,1	39	Tạo cầu
Florovinyl $[CH_2\text{-}CHF]_n$	27,7	42	Tạo cầu
Styren $[CH_2\text{-}CH(C_6H_5)]_n$	24,0	39	Tạo cầu
Methylacrylat $[CH_2\text{-}CH(COOCH_3)]_n$	23,4	39	Tạo cầu
Clorovinyl $[CH_2\text{-}CHCl)]_n$	20,9	39	Tạo cầu
Methylmethacrylat $[CH_2\text{-}CCH_3(COOCH_3)]_n$	20,2	43	Phân huỷ
Isobutylen $[CH_2\text{-}C(CH_3)_2]_n$	18,2	43	Phân huỷ
Clorovinyliden $[CH_2\text{-}CCl_2]_n$	19,6	44,5	Phân huỷ
X-Methylstyren $[CH_2\text{-}CCH_3(C_6H_5)]_n$	22,8	56,8	Phân huỷ

Trong lĩnh vực chế tạo linh kiện vi điện tử, photopolymer được sử dụng nhiều nhất là các loại phân huỷ quang và quang cầu. Việc tạo cầu hay phân huỷ quang của polymer phụ thuộc vào năng lượng hoạt hoá E_d và E_c. Như bảng 2 cho thấy hiệu số năng lượng E_d - E_c đạt trên 20 Kcal/mol thì phản ứng phân huỷ quang xảy ra. Những loại polymer này chủ yếu hệ vinyl, trong đó nếu thay hydro ở vị trí α bằng nhóm methyl thì khả năng phân huỷ càng lớn. Ở bảng 3 cho thấy những polymer vinyl có nhóm methyl ($-CH_3$) thay hydro ở vị trí α đạt bộ phận mang tính phân huỷquang.

Bảng 3: Crosslinking polymers and degradation polymers

R'	Quang cầu	Quang phân hủy
-H	Polyetylen $[CH_2\text{-}CH_2]_n$	
$-CH_3$	Polypropylen $[CH_2\text{-}CH(CH_3)]_n$	Polyisobutylen $[CH_2\text{-}CH(CH_3)_2]_n$
-Ø	Polystyren $[CH_2\text{-}CH(C_6H_5)]_n$	Poly α methylstyren $[CH_2\text{-}CCH_3(COOH)]_n$
-COOH	Polyacrylic $[CH_2\text{-}CH(COOH)]_n$	Poly α methylacrylic $[CH_2\text{-}CCH_3(COOH)]_n$
$-COOCH_3$	Polymethylacrylat $[CH_2\text{-}CH(COCCH_3)]_n$	Poly methylmethacrylat $[CH_2\text{-}C\text{-}CH_3(COOCH_3)]_n$
$-COONH_2$	Polyacryloamid $[CH_2\text{-}CH(CCONH_2)]_n$	Polymethacryloamid $[CH_2\text{-}CCH_3(COONH_2)]_n$
$-COCH_3$	Polyvinylmethylketon $[CH_2CH(COCH_3)]_n$	Poly α-methylvinyl keton $[CH_2\text{-}CCH_3(COCH_3)]_n$

Quá trình tạo cầu hoặc phân hủy quang của polymer khi tác dụng của bức xạ ánh sáng. Những polymer chịu tác dụng những sóng ánh sáng càng ngắn thì khả năng phân hủy càng cao. Như bảng 1 thì các loại photoresist, Deep UV Resist, Electroresists. X-ray resist được nghiên cứu ứng dụng vào công nghệ khác nhau. Trong lĩnh vực siêu vi điện tử, hiện tại sử dụng loại Electroresist và X-resist, với loại này khả năng phân giải đạt 0,1 μ.

III. CÁC LOẠI BỨC XẠ RESIST

III-1. Photoresist

Tiến bộ gần đây nhất của photopolymer là sử dụng bức xạ tia laser. Theo Dunn, bức xạ laser được sử dụng là laser Ar có độ cảm 1~ 30 mj/cm^2 ở sóng 480 nm. Các photoresist loại này được thấy trong bảng 4.

Bảng 4: Photopolymers sensitive to visible light polymers

Polyme-	Cấu tạo	Chất tăng cảm	Sóng nhạy cảm
- Polyvinyl ...nden	$[CH\text{-}CH_2]_n$ $OCO(CH=CH)_2C_6H_5$	Erytorodyn	- 570 n.m.
- Polyvinyl-p-azol benzo ether	$[CH\text{-}CH_2]_n$ $OCOC_6H_4N_3$	Muối virydnum	- 520 n.m. 1.8 mj/cm^2
- Polyvinyl-p-azid benzal	$[CH\text{-}CH_2]_n$ $O(CHC_6H_4N_3)_{1/2}$	N-phenyl thio acrylton	- 550 n.m. 10 mj/cm^2
- Polymethacryloxid -p-dimethylamino carbon	$[CH\text{-}CH_2]_n$ $COOC_6H_4COCH = CHC_6H_4N(CH_3)_2]_n$		- 500 nm 1.4 mj/cm^2

Ngoài tác dụng bức xạ laser, các nhà khoa học còn nghiên cứu chế tạo các loại photoresist mới có tính chất cơ l hoá, quang tốt như hướng sử dụng hỗn hợp polymer làm chất mang, thay đổi cấu trúc phân tử để tạo photopolymer mới ưu việt. Như FPR loại photoresist mới do được chế tạo từ hỗn hợp PVA, polyvinyl butyrat, novolac-photopolymer loại này có tính bám dính, bền cơ học đặc biệt tốt.

III-2. Deep UV resist

Những resist loại này đầu tiên được khai phá là PMMA. PMMA có khả năng tạo ảnh có độ cảm 450 mj/cm^2 thấp, không có khả năng ứng dụng. Để khắc phục nhược điểm này người ta thay đổi cấu trúc phân tử như đồng trùng hợp p(MMA-MA), độ nhạy 200 mj/cm^2, copolymer p(M-OM-CN), methylcryloil oxy imino-2-butanol $[CH_2=C(CH_3)\text{-}COON = C(CH_3)COCH_3]$ và methacrylonitryl $[CH_2=C(CH_3)\text{-}CN]$ - độ nhạy 30 mj/cm^2. Ngoài ra hướng nghiên cứu chế tạo photoresist dạng orthochinondiazid với nhựa novolac đã được chế tạo.

Bảng 5: Effect of styrene group in MVK copolymers to UV sensitivities

Copolymer	Độ dẫn	Dung dịch hiện	Độ cảm mj/cm^2
P(MMA-Co-MVK)-30	-5	BC (5) - EC (1)	240
P(st-CO-MVK)-37	-5	BC (7)-MeOH (3)	5
ODUR 1010 (PMIK)	-5	Commercial	50
PMMA	1	MIBK	450

EC. BC. Ethyl, butyl glycolacetat
MIBK: Methylisobutyl keton.

- Khi sử dụng nh a trùng hợp p-cresolnovolac với chất nhạy sáng orthochinondiazid 4-sulforic ester nhận được Deep UV resist cảm nhạy ở bước sóng 250-280 nm. Ngoài ra polymethylvinylketon PMVK và các dẫn xuất của nó cũng nhận được Deep UV Resist độ nhạy 5-50 mj/cm^2. Bảng 5.

III-3. Electroresist, X-ray resist

Electroresist dạng negativ tiêu biểu, polyglycidylmethacrylat, loại này có ưu việt.có thể hiện hình khô. Ngoài ra những dẫn xuất thế nhân benzen trong cấu trúc phân tử cũng mới được tìm thấy. Những positiv resist như PMMA, polybutylsulfol (PBS), FBM. Electroresist và X-ray resist có mối liên quan lớn với nhau. Nhìn bảng 6 cho thấy, cùng một loại resist nhưng khi bức xạ tia X hoặc tia điện tử đều nhận được ảnh với độ nhạy khác nhau.

Bảng 6: Comparison between EB and X-ray sensitivities

Copolymer	Typ.	EB-cảm độ (mj/cm^2)	X-ray (mj/cm^2)
PMMA	Positiv	500	500
PBS	Positiv	7	94
FBM	Positiv	4	52
EBR	Positiv	33	50
COP	Positiv	4	160
KMER	Negativ	500	72

Hãng Bell đã chế tạo loại X-ray resist poly-2-3-dicloro-1-propyacrylat (DCPA)

$$-[-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_2CHClCH_2Cl}{\underset{|}{CH}}-]_n-$$

Loại này có độ nhạy cảm 7 mj/cm^2. Khi tăng trùng hợp với loại monome khác nhận được các loại resist khác nhau như bảng 7.

Bảng 7: X-ray sensitivity of DCPA resist

Resist	Nguyên tố hấp thụ	Độ nhạy cảm (mj/cm^2)	Độ phân giải (μ)
DCPA	Cl	7	1
DCPA + COP	Cl	15	0.8
DCPA-PVK	Cl	1.5	0.3

III-4. Photoresist trong tương lai

Trong tương lai để đáp ứng nhu cầu càng cao của công nghệ vi mạch, các loại photoresist nhạy cảm ở ánh sáng tử ngoại sâu, electroresist, X-ray resist và proton resist sẽ được tiếp tục nghiên cứu tìm tòi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. M. Minsk J. Appl. Pol. Sci. 2, 308 (1959)
2. G. N. Taylor Solid State Tech. 27. (6) 105 (1984)
3. K. Nakamura J. The Society, Photo. Japan Vol. 47 №5
4. J. Albers and D. B. Novotuy J. Electrochem. Soc. 127. 1400 (1982)
5. A. A. Miller J. Polym. Sci. 16. 503 (1954)
6. S. Nonogaki Pol. Eng. Sci. 23 (18) 985 (1983)
7. R. E. Jacohson J. Phot. Sci. A.I 10-3279 (1972)
8. H. Tanaka M. Tsuda J. Pol. Sci. A. I 10-3279 (1972)
9. Pacansky IBM J. Res. Dev. 23-42 (1979)
10. T. M. Hall and L. F. Thompson J. Appl. Phys. 53-3997 (1982)

BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU MỘT SỐ LOẠI CHẾ PHẨM CHẬM TAN DÙNG TRONG NÔNG NGHIỆP VÀ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

Tôn Nữ Ngọc Trân, Đỗ Thị Bích Thanh,
Kim Thuý Hồng, Ngô Quốc Quyền, Phạm Hữu Lý
Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia
Phan Văn Chi
Viện Sinh vật, Trung tâm Khoa học tự nhiên và Công nghệ quốc gia
Trần Huy Thọ
Viện Bảo vệ thực vật, Bộ Nông nghiệp và Công nghệ thực phẩm

SUMMARY

PRELIMINARY STUDY ON SOME CONTROLLED RELEASE PREPARATION USED IN AGRICULTURE AND ENVIRONMENT PROTECTION

Controlled release urea fertilizer and some pesticides (chlothaldimethyl, chlorothanonil, DDT) have been prepared by the two methods:

i) by encapsulation;

ii) by blending

The preliminary results show that the former method has a lot of advantages over the latter one; the rate of release can be controlled by varying the ratios of crosslinking agents to other ingredients of the mixture and the vulcanisation (co-vulcanisation) time; there is no danger of instantly releasing the active ingredients if the barrier layer cracks etc.

The controlled release active ingredients mentioned above not only meet the demands of more efficient active ingredients formulations and usage but also contribute actively to the environment protection and the "Pure Agriculture Programme" of the State.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phân đạm (urê và các muối amoni) và các loại thuốc trừ sâu là những loại chế phẩm hoá học quan trọng được sử dụng rộng rãi trong nông nghiệp và đóng vai trò to lớn trong việc nâng cao sản lượng nông nghiệp ở nước ta cũng như trên thế giới.

Hai vấn đề phức tạp liên quan đến việc sử dụng các loại chế phẩm hoá học kể trên là:

1. Hiệu quả sử dụng không cao do mất mát (chảy nước hoặc bay hơi trong quá trình sản xuất và bảo quản; bị rửa trôi và phân huỷ trong quá trình sử dụng ngoài đồng ruộng;

2. Gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng (bị rửa trôi và tích tụ vào các nguồn nước, trong nông sản, thực phẩm...).

Một trong những hướng quan trọng và có triển vọng nhất giải quyết 2 vấn đề nêu trên là tổng hợp và sử dụng các loại chế phẩm hoá học chậm tan bằng phương pháp bọc (encapsulation) và phương pháp trộn hợp (blending) [1,2] với một số polyme thích hợp.

Bài này trình bày một số kết quả bước đầu về tổng hợp và khảo sát một số loại chế phẩm hoá học chậm tan dùng trong nông nghiệp và bảo vệ môi trường.

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Hoá chất:

- Ure: hoá chất thương phẩm (Nhà máy Phân đạm và Hoá chất Hà Bắc)

- DDT, chlothaldimethyl; chlorothalonil

- Một số loại polyme thiên nhiên ở Việt Nam (dầu trẩu, cánh kiến đỏ, nhựa thong, cao su thiên nhiên phế thải; gelatin, chitin, casein).

- Một số dung môi, chất phụ gia, đóng rắn.

2. Quy trình công nghệ

Đã sử dụng 2 qui trình công nghệ:

a) Công nghệ bọc (encapsulation)

b) Công nghệ trộn hợp (blending)

Đối với công nghệ bọc (a), nguyên lý chế tạo các chế phẩm hoá học chậm tan như sau: hoà tan polyme thiên nhiên trong một dung môi thích hợp với một nồng độ xác định. Khuấy trộn các chế phẩm hoá học vào dung dịch polyme. Khuấy mạnh và tủa hỗn hợp bằng một dung môi kết tủa hoặc bằng sự thay đổi pH. Sấy khô và tạo hạt.

Đối với công nghệ trộn hợp (b): các chế phẩm hoá học rắn cùng với polyme và các chất phụ gia, đóng rắn khác được cán trộn ở nhiệt độ 40-50°C. Lưu hoá ở 80-90°C trong vòng 2 giờ sản phẩm tạo thành được tạo hạt bằng phương pháp mài.

3. Phân tích và khảo sát:

Các chế phẩm hoá học chậm tan được nhồi vào trong cột thuỷ tinh cao 15 cm; đường kính 3,5 cm, phía trên có thiết bị nhỏ giọt nước và phía dưới cột có van tháo nước. Sau một khoảng thời gian ngâm xác định, nước ngâm được tháo ra và phân tích.

Các phương pháp phân tích:

a) Phương pháp chuẩn độ hoá học.

b) Phương pháp IR với đường chuẩn.

c) Phương pháp tạo phức màu và đo UV với đường chuẩn.

d) Phương pháp điện hoá.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đã nghiên cứu sử dụng cả 2 phương pháp để chế tạo các chế phẩm hoá học chậm tan: phương pháp bọc (encapsulation) và phương pháp trộn hợp (blending). Cả

hai phương pháp này đều có thể thực hiện được trong latex, trong dung dịch và trong trạng thái rắn với hiệu suất rất cao (90-100%) (Bảng 1). Phương pháp bọc có nhược điểm là khó bọc đều và nếu có sự cố trên bề mặt (vết nứt chẳng hạn), các chế phẩm hoá học có thể dần dần thoát ra ngoài. Tuy nhiên, phương pháp này cho phép nhận được các chế phẩm có vận tốc thải rất cao trong một thời gian ngắn hơn nhiều so với phương pháp trộn hợp.

Bảng 1: Thành phần, chế độ công nghệ và một số đặc trưng của các chế phẩm hoá học chậm tan (urê)

Nº	Polymer (gr)	Chất bọc urê (gr)	Chất đóng rắn (gr)	pH	t°C		% chất bọc	t (ngày) thải
					Đóng rắn	Trộn hợp		
1	45 gr	Protein 20 gr	7 ÷ 8	5	70°C	50°C	100	17
2	45 gr	20 gr	7 ÷ 8	4	70°C	50°C	100	10
3	45 gr	20 gr	7 ÷ 8	3	70°C	50°C	100	6
4	45 gr	20 gr	7 ÷ 8	5	70°C	50°C	100	25
5	45 gr	20 gr	7 ÷ 8	5	70°C	50°C	100	32

Vai trò của polyme thiên nhiên dùng cho mục đích chế tạo các chế phẩm hoá học chậm tan cũng rất quan trọng. Chúng phải thoả mãn các điều kiện sau:

a) Phải là một hydrogel, có khả năng trương và tan dần trong đất ẩm;

b) Bị enzym và vi sinh vật trong đất ẩm phân huỷ tạo thành một nguồn phân thứ cấp cho cây trồng;

c) Các sản phẩm phân huỷ của polyme không được gây ô nhiễm môi trường, không được tác hại đến tính chất của đất trồng và phẩm chất của nông sản, rau quả.

Do những yêu cầu trên, việc lựa chọn loại polyme, phương pháp và những điều kiện công nghệ là những yếu tố rất quan trọng quyết định cấu trúc, tính chất, hiệu quả và giá thành của các chế phẩm hoá học chậm tan.

Các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy loại chất đóng rắn, chất đồng lưu hoá, chế độ lưu hoá là những yếu tố quan trọng nhất đối với quá trình chế tạo các chế phẩm hoá học chậm tan.

Trong các chế phẩm hoá học chậm tan do chúng tôi tổng hợp, phân urê chậm tan đã được thử nghiệm tại Viện Bảo vệ thực vật (Bộ Nông nghiệp và Công nghiệp thực phẩm). Các chế phẩm này có thời gian thải chậm từ 1 tuần đến 1 tháng. Lượng phân urê cần bón giảm một phần ba cho một đơn vị gieo trồng. Phân urê chậm tan không bị chảy rữa trong quá trình bảo quản lâu dài.

III. KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu thử nghiệm có kết quả một số loại chế phẩm hoá học chậm tan (urea, thuốc trừ sâu, protein) bằng hai phương pháp: phương pháp bọc (encapsulation) và phương pháp trộn hợp (blending), trong đó phương pháp trộn hợp tốt hơn phương pháp bọc.
2. Loại polyme, hàm lượng chất đóng rắn và chất đồng lưu hoá; chế độ lưu hoá là những yếu tố quan trọng nhất trong công nghệ chế tạo các chế phẩm hoá học chậm tan.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Claude Hepburn
Plastics and Rubber Processing and Applications
12; p. 129-134 (1989)

[2] F. M. Helaly
Plastics. Rubber and Composites Processing and Applications
Vol. 15, No2, p.125-130 (1991)

1	2	3	4	5	6
11	Các phương pháp vật lý và hoá học nghiên cứu các chất vô cơ (Phạm Gia Ngữ)	3(1PGS, 2PTS)	12.831.000	4.277.000	
12	Hoá kỹ thuật (Nguyễn Thế Đồng)	4(2PTS, 2KS)	11.019.000	3.673.000	Trừ 1 đi làm ngoài
13	Ứng dụng máy tính (Lê Quốc Hùng)	2(1PGS, 1PTS)	10.623.000	5.331.500	
14	Hoá sinh và công nghệ chất thải (Nguyễn Bá Trinh)	2(1PTS, 1KS)	7.415.000	3.707.500	
15	Hoá học môi trường (Quách Đăng Triều)	6(1GS, 1PGS, 2PTS, 2KS)	48.038.000	8.006.300	Trừ 1 đi làm ngoài
16	Hoá lý bề mặt (Nguyễn Hữu Phú)	6(1PGS, 1PTS, 4KS)	110.246.000	18.374.000	
17	Nghiên cứu điện hoá (Ngô Quốc Quyền)	1(1PGS.PTS)	7.415.000	7.415.000	
18	Ứng dụng các phương pháp phân tích trong Hoá học (Lê Lương)	3(1PGS, 1PTS, 1KS)	16.830.000	5.610.000	
19	Khoa học CN hoá màu ảnh (Nguyễn Đức Nghĩa)	4(1PTS, 3KS)	7.415.000	1.854.700	
20	Hoá học bảo vệ thực vật (Dương Anh Tuấn)	4(1PTS, 3KS)	10.623.000	2.655.700	
21	Hoá học các nguyên tố hiếm (Đặng Vũ Minh)	8(1GS.TS, 1PGS.PTS, 6KS)	72.830.000	9.137.500	Bao gồm một số đề tài nhánh do các ĐV
22	Hoạt chất sinh học (Phạm Hoàng Ngọc)	5(1PGS, 3KS, 1KTV)	30.434.000	6.086.800	
23	Các phương pháp phân tích sắc ký và quang phổ (Nguyễn Phương Thảo)	3(1PTS, 2KS)	31.623.000	10.541.000	
	Cộng	107	673.120.000	6.290.800	