

PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

Bộ môn: Kỹ thuật môi trường
Khoa Quản lý công nghiệp và Môi trường

Mục đích môn học

Cung cấp kiến thức về:

- Chỉ thị môi trường
- Tiêu chuẩn đánh giá chất lượng môi trường
- Phương pháp xử lý và phân tích các thông số chất lượng môi trường.
- Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng trong phân tích môi trường.

Nội dung

- Chương I. Chỉ thị môi trường và tiêu chuẩn đánh giá chất lượng môi trường
- Chương II. Các phương pháp đo đặc và phân tích các thông số chất lượng môi trường
- Chương III. Xử lý mẫu
- Chương IV. Đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng trong phân tích môi trường
- Chương V. Các bài thí nghiệm và thực hành

Tài liệu tham khảo

- Huúnh Trung Hải -Bµigiâng “Ph©n tÝch m «itrêng” -ViÖn Khoa häc c«ng nghÖ M «itrêng B _ch khoa.
- ViÖn thæ nh-ìng n«ng ho .Sæ tay ph©n tÝch ®Êt,n-íc,ph©n bän vµ c©y trång.Nhµ xuÊtbản n«ng nghÖ p,1998.
- TrÇn Tö Hñu -G ïo trình Hää ph©n tÝch -Trêng đ¹ihäc khoa häc tæ ng hÿp Hµ Néi-1992.
- C _c TCVN vÒ m «itrêng.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition, 1995.
- Hoàng Minh Châu, Từ Văn Măc, Từ Vọng Nghi. Cơ sở Hóa học Phân tích. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2002.

Trang web: <http://www.nea.gov.vn>

Chương I: Chỉ thị môi trường và tiêu chuẩn đánh giá chất lượng môi trường

I.1. Khái niệm về chỉ thị môi trường

I.2. Tiêu chuẩn chất lượng môi trường

I.1. Khái niệm về chỉ thị môi trường

* “Chỉ thị” (indicator) là gì ?

Khi bạn bị ốm và bị sốt, sự tăng thân nhiệt của bạn chính là một chỉ thị.

Nồng độ ôxy thấp của một con sông là chỉ thị cho thấy một lượng lớn chất hữu cơ đã được thả vào con sông đó.

Một chỉ thị môi trường cũng tương tự như một thước đo “nhiệt độ” môi trường.

Vậy, việc truyền đạt thông tin chính là chức năng chính của các chỉ thị.

* Khái niệm về chỉ thị môi trường

- Theo UNEP: **Chỉ số môi trường** (CTMT, Environmental Indicator) là một chỉ số tổng hợp để đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường và «mật độ ô nhiễm» (Aggregate) và mức độ khán giả hoài nghi về ph-

-Theo Luật Bảo vệ Môi trường số 52/2005/QH11 ngày 29 tháng 11 năm 2005: “**Chỉ số môi trường** là một hoài nghi c tổng hợp thang điểm về mức độ ô nhiễm và mức độ tin tưởng của công chúng về môi trường”.

~~Chỉ số môi trường là một số lượng hóa chất lượng môi trường, theo dõi diễn biến chất lượng môi trường, lập báo cáo hiện trạng môi trường. Bộ Tài nguyên và Môi trường ban hành bộ chỉ thị môi trường quốc gia để áp dụng trong cả nước”.~~

Nhiều chỉ số môi trường hiện có thể CTMT của một quốc gia, hoài nghi về mức độ ô nhiễm, mức độ tin tưởng.

Thí dụ về một số chỉ thị môi trường liên quan đến suy thoái tài nguyên rừng:

1. Chỉ thị áp lực môi trường: **diện tích rừng bị mất trong năm** (ha, % tổng diện tích của năm trước)
2. Chỉ thị trạng thái môi trường: **tổng diện tích rừng hiện có** (ha, % tổng diện tích lãnh thổ)
3. Chỉ thị đáp ứng của xã hội: **Diện tích rừng trồng/năm** (ha)

* Chức năng:

- o Cung cấp thông tin cho các chính trị gia, các nhà hoạch định chính sách:
 - Vấn đề đang triển thế nào?
 - Các tiến độ đạt được so với mục tiêu đề ra?
 - Quy hoạch và dự báo nói chung – mối liên hệ giữa phát triển kinh tế và quản lý môi trường.
- o Hoạch định chính sách:
 - Đặt ra các mục tiêu, chỉ tiêu
 - Theo dõi việc thực hiện chính sách
 - Hoạch định, thực thi, đánh giá hiệu quả của chính sách
- o Cung cấp thông tin cho cộng đồng
 - Chuyển tải thông tin, tuyên truyền, nâng cao nhận thức và thay đổi hành vi của cộng đồng.

* Quá trình xây dựng chỉ thị môi trường và các tiêu chí lựa chọn chỉ thị môi trường:

✓ Quá trình xây dựng chỉ thị môi trường:

Theo GS.Lê Thạc Cán: Trong quá trình xác định các chỉ thị phù hợp và khả thi, lấy nhu cầu của người sử dụng với cương vị là nhà quản lý môi trường làm xuất phát điểm, có thể cách tiếp cận dưới đây sẽ giúp ích:

- ✓ Trong lĩnh vực môi trường đang đề cập tới, xác định các vấn đề và/hoặc các đặc tính quan trọng nhất.
- ✓ Xác định mục đích thông tin đầu tiên cần có từ chỉ thị.
- ✓ Xác định những chỉ thị mang tính chiến lược nhất (với một số lượng ít nhất các chỉ thị có thể phục vụ nhiều nhất các mục đích thông tin) để đạt được các mục đích thông tin trên.
- ✓ Kiểm tra lại tính sẵn có của các dữ liệu hiện tại và xem xét các khía cạnh liên quan đến chất lượng chỉ thị.
- ✓ Nếu cần, kiểm tra các khả năng cải thiện tính sẵn có của dữ liệu: các khả năng trước mắt cũng như trong thời gian ngắn hạn.
- ✓ Lựa chọn các chỉ thị.

+ Mô hình Động lực - áp lực - Hiện trạng - Tác động - Đáp ứng (Dynamic - Pressures - State - Impacts – Response: mô hình DPSIR) **trong xây dựng chỉ thị môi trường.**

Mô hình DPSIR mô tả mối quan hệ tương hỗ giữa:

- **Động lực trực tiếp hoặc gián tiếp (D – Driving forces)**: Ví dụ: sự gia tăng dân số, sự phát triển nông nghiệp, công nghiệp, giao thông vận tải...

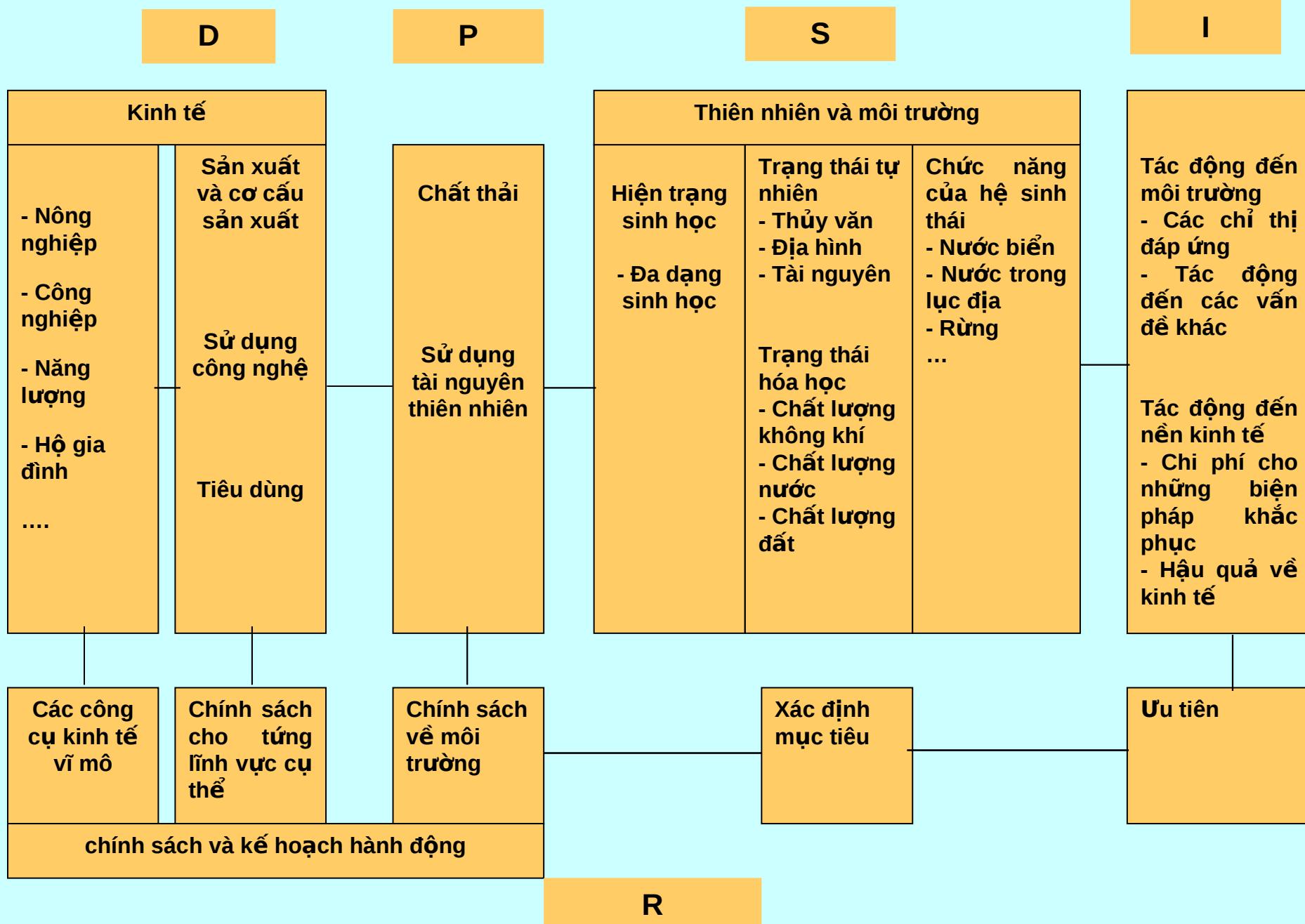
- **Áp lực do con người gây ra (P- Pressures)**: Ví dụ: Sự xả thải các chất thải gây ô nhiễm. Các ngành/ tác nhân/ quy trình đang đóng vai trò như thế nào?

- **Hiện trạng môi trường (S -State of the Environment)**: tình trạng lý, hóa, sinh của môi trường.. Vấn đề đang diễn biến như thế nào?

- **Tác động (I- Impacts) của sự thay đổi hiện trạng môi trường**: Ví dụ: tác động lên hệ sinh thái, sức khỏe con người, kinh tế, sự phát triển... Các tác động đang diễn biến như thế nào?

- **Phản hồi (R- Response)** từ xã hội với những tác động không mong muốn: Ví dụ: Các hoạt động của xã hội nhằm bảo vệ môi trường... tính hiệu quả của các biện pháp đáp ứng?

Sơ đồ mô hình DPSIR:

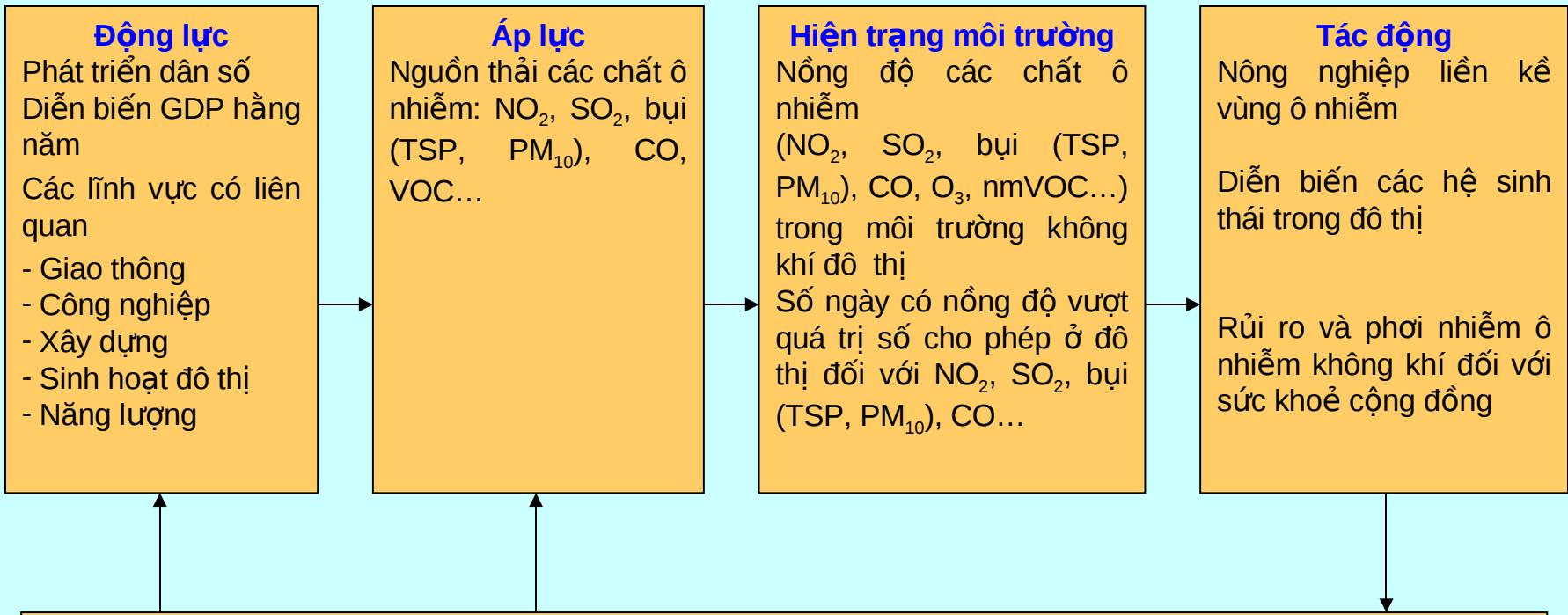


✓ **Các tiêu chí lựa chọn chỉ thị môi trường:** (liên quan đến việc xem xét mục đích và chất lượng của chỉ thị)

- **Phù hợp về chính sách:** được kiểm nghiệm thông qua việc xem xét tham khảo các văn bản chính sách, các kế hoạch, luật định
- **Tính sẵn có của dữ liệu:** việc thu thập các dữ liệu phục vụ cho chỉ thị cần mang tính khả thi cả về mặt chuyên môn cũng như tài chính.
- **Có thể so sánh:** ví dụ như so sánh giữa các tỉnh (đánh giá bằng chấm điểm).
- **Được tài liệu hóa đầy đủ và quản lý được chất lượng:** tiêu chí này được đánh giá thông qua công tác tài liệu hóa đối với chỉ thị cũng như mức độ cập nhật các tài liệu này.
- **Có cơ sở về mặt khái niệm cũng như phương pháp luận.** Điều này phải được thể hiện trong các mô tả về phương pháp luận và công thức sử dụng, các tham khảo khoa học cho phương pháp luận và công thức đó, các mô tả này cần phải đưa vào phần tài liệu hóa của chỉ thị.

- **Cho thấy tiến độ đạt được so với mục tiêu đề ra:** được kiểm nghiệm thông qua các thông tin trong các văn bản chính sách. Trong trường hợp thiếu các mục tiêu, có thể sử dụng mức ngưỡng.
- **Mức độ bao phủ về không gian và thời gian:** nhất quán về không gian và có tính đến các tỉnh phù hợp đối với một vấn đề môi trường nhất định. Chỉ thị bao phủ một khoảng thời gian đủ để có thể cho thấy xu hướng theo thời gian.
- **Phù hợp với cấp độ tỉnh và mang tính đại diện cho các tỉnh nhằm hỗ trợ việc so sánh.**
- **Đơn giản và dễ hiểu** nhờ có một định nghĩa rõ ràng và thống nhất về chỉ thị, trình bày chỉ thị một cách hợp lý, luôn luôn có sự đối chiếu giữa các chỉ thị với nhau.

• Chỉ thị môi trường không khí:



Đáp ứng:

- Hiệu suất năng lượng: năng lượng tiêu thụ so với phát triển kinh tế
- Các chính sách môi trường để đạt được mục tiêu của quốc gia về môi trường (VD: tiêu chuẩn, tiêu chí nhằm điều tiết áp lực)
- Các chính sách đối với ngành (các giới hạn và kiểm soát sự tăng trưởng của ngành nhằm làm giảm hoặc thay đổi các hoạt động hay các áp lực mà các hoạt động này gây ra)
- Sử dụng nhiên liệu sạch hơn
- Nguồn năng lượng sạch hơn
- Đầu tư cho BVMT
- Diện tích cây xanh đô thị
- Nhận thức môi trường
- Chính sách xóa đói, giảm nghèo cụ thể

• Chỉ thị môi trường nước:

Đóng lực

Sự gia tăng dân số nói chung.
Các lĩnh vực có liên quan
- Nông nghiệp
- Ngư nghiệp
- Thủy điện
- Nước sinh hoạt
- Công nghiệp
- Dịch vụ
- Xây dựng
- Hộ gia đình
- Khai thác mỏ
- Lâm nghiệp
- Giao thông đường thủy
- Đánh bắt thủy sản nước ngọt

Áp lực

Sử dụng nước cho nông nghiệp, tiêu dùng và công nghiệp
- Thải các chất ô nhiễm vào sông hồ
- Xây dựng đập, cảng...
- Xói mòn
- Khai thác các nguồn thủy sản

Hiện trạng môi trường

- Trữ lượng nước và dòng chảy
- Ngập úng, lũ lụt
- Lưu chuyển trầm tích, lắng đọng bùn
- Hình thái sông ngòi
- Chất lượng nước
- Các chất gây bệnh
- Phù dưỡng, bùng phát tảo
- Tính đa dạng và hiện trạng thảm thực vật, động vật và sinh vật phù du, cá.
- Xâm thực mặn nước sông và nước ngầm

Tác động:

Tính đa dạng sinh học
Hệ sinh thái: đất ngập nước, rừng ngập mặn

Tài nguyên thiên nhiên: thủy sản nước ngọt, đất nông nghiệp bị ô nhiễm và mặn hóa

Con người: ô nhiễm nước uống, bệnh tật do ô nhiễm nước, giảm thu nhập/dinh dưỡng từ đánh bắt thủy sản nước ngọt và hoạt động nông nghiệp, tái định cư, lũ lụt, khô hạn.

Đáp ứng

- Hành động giảm thiểu
- Các chính sách môi trường để đạt được mục tiêu của quốc gia về môi trường (VD: các tiêu chuẩn, các tiêu chí nhằm điều tiết áp lực)
- Các chính sách đối với ngành (các giới hạn và kiểm soát sự tăng trưởng của ngành nhằm làm giảm hoặc thay đổi các hoạt động hay các áp lực mà các hoạt động này gây ra)
- Nhận thức môi trường
- Chính sách xóa đói, giảm nghèo cụ thể
- Quản lý tổng hợp các thủy vực

- **Chỉ thị môi trường đất:**

Ô nhiễm môi trường đất được xem là tất cả các hiện tượng làm nhiễm bẩn môi trường đất bởi các chất ô nhiễm: do các chất thải sinh hoạt, do chất thải công nghiệp, hoạt động nông nghiệp.

- Phân loại ô nhiễm đất theo các tác nhân gây ô nhiễm:
 - ✓ Ô nhiễm đất do tác nhân hóa học: Bao gồm phân bón N, P (dư lượng phân bón trong đất), thuốc trừ sâu (clo hữu cơ, DDT, lindan, P hữu cơ), chất thải công nghiệp và sinh hoạt (kim loại nặng, độ kiềm, độ axit...)
 - ✓ Ô nhiễm đất do tác nhân sinh học: Trực khuẩn lỵ, thương hàn, các loại ký sinh trùng (giun, sán,...)
 - ✓ Ô nhiễm đất do tác nhân vật lý: Nhiệt độ (ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy chất thải của sinh vật), chất

I.2. Tiêu chuẩn chất lượng môi trường

- **Thông số chất lượng môi trường:** là những thông số thể hiện những đặc tính cơ bản của môi trường.
- **Tiêu chuẩn chất lượng môi trường:** là giới hạn cho phép tối đa về liều lượng hoặc nồng độ của các tác nhân gây ô nhiễm cho từng khu vực cụ thể hoặc cho từng thành phần môi trường.
 - Tiêu chuẩn môi trường xung quanh
 - Tiêu chuẩn thảiThông qua việc xác định giá trị của các thông số môi trường và căn cứ vào tiêu chuẩn chất lượng môi trường có thể đánh giá chất lượng môi trường và giám sát tình trạng ô nhiễm môi trường.
- Mỗi môi trường có các thông số chất lượng môi trường đặc trưng riêng.

Ví dụ: Tiêu chuẩn chât lỏng n-hex:

1. TCVN 5942:1995 - Tiêu chuẩn chât lỏng n-hex m AE t
2. TCVN 5944:1995 - Tiêu chuẩn chât lỏng n-hex ngCm
3. TCVN 5945:2005 - Tiêu chuẩn n-hex thải c^ong ngh^op

Chương II:

Các phương pháp đo đặc và phân tích các thông số chất lượng môi trường

* **Phương pháp vật lý**

* **Phương pháp hóa học**

- Phương pháp khối lượng
- Phương pháp phân tích thể tích
- Phương pháp phân tích bằng công cụ

II.1. Phương pháp vật lý

- **Nguyên tắc:** Xác định các thông số chất lượng môi trường (khí, nước, đất) mà không làm thay đổi thành phần (bản chất) của mẫu môi trường tương ứng.

Ví dụ: - Xác định SS, TSS: lọc mẫu, sấy mẫu

- Xác định tiếng ồn...
- Xác định độ dẫn điện của nước
- Xác định nhiệt độ của nước, không khí

II.2. Phương pháp hóa học

II.2.1. Phương pháp khối lượng

- Nguyên tắc:
 - Kết tủa thành phần cần xác định dưới dạng hợp chất ít tan, không tan.
 - Làm sạch kết tủa: lọc, rửa,...
 - Sấy, nung kết tủa ở nhiệt độ cao đến khối lượng không đổi.
 - Cân sản phẩm thu được và tính hàm lượng thành phần cần xác định.

- Một số điều kiện quan trọng trong quá trình phân tích bằng khối lượng:

- Sự kết tủa hoàn toàn:

Chọn điều kiện thích hợp để kết tủa hoàn toàn chất cần xác định (kết tủa trong điều kiện tối ưu) như nhiệt độ, dung môi, kích thước hạt kết tủa tạo thành, lượng thuốc kết tủa, pH của dung dịch, sự tồn tại chất điện li lạ.

- Độ sạch của kết tủa:

Kết tủa tạo thành phải có độ tinh khiết cao, do đó cần chú ý đến sự hấp phụ và cộng kết của kết tủa.

- **Ứng dụng trong phân tích môi trường**
 - Ví dụ: phân tích SO_4^{2-} trong nước
 - ✓ **Bổ sung dung dịch BaCl₂ loãng từ từ vào nước cần xác định SO₄²⁻ đã cho thêm HCl**
 - ✓ Đun đến gần sôi
 - ✓ Để nguội khoảng 12h
 - ✓ (hoặc đem đun cách thủy 2-3h)
 - ✓ Lọc kết tủa
 - ✓ Rửa sạch ion Cl⁻
 - ✓ Nung kết tủa ở 800 - 900°C đến khối lượng không đổi
 - ✓ Cân kết tủa
 - ✓ Tính SO₄²⁻ theo công thức hóa học

II.2.2. Phương pháp phân tích thể tích

✓ Nguyên tắc:

- Để xác định nồng độ chất A, sử dụng dung dịch chứa chất B đã biết trước nồng độ (dung dịch chuẩn). Cho dung dịch B tác dụng với dung dịch A theo sơ đồ phản ứng: $A + B = C + D$. Khi B tác dụng vừa hết với A thì ngừng lại, không thêm tiếp dung dịch B vào dung dịch A nữa. Dựa vào $V(ddA)$, $V(ddB)$ và $C(ddB)$, tính được $C(ddA)$.
- *Quá trình này gọi là quá trình chuẩn độ.*
- *Thời điểm hai chất A và B tác dụng hết với nhau gọi là điểm tương đương.*

- ✓ **Điểm tương đương** xác định nhờ những tín hiệu đặc biệt có thể nhận thấy được, ví dụ sự thay đổi màu của loại chất được thêm vào với một lượng rất nhỏ gọi là chất chỉ thị, hoặc sự thay đổi đột ngột chỉ số ở máy đo (diện thế, độ dẫn,...).
- ✓ **Các phương pháp phân tích thể tích:** trung hòa, oxi hóa - khử, kết tủa, tạo phức.

(1). Chuẩn độ theo phương pháp trung hòa (chuẩn độ axit-bazo):

✓ Nguyên tắc:

- Trong quá trình chuẩn độ, $[H^+]$ (pH) của dung dịch thay đổi. Ở điểm tương đương dung dịch có pH xác định. Bằng cách nào đó xác định được ở thời điểm nào trong quá trình chuẩn độ pH đã đạt đến giá trị này và lúc đó ta kết thúc chuẩn độ. Muốn thế có thể dùng máy đo pH, máy đo điện thế hoặc dùng chất chỉ thị axit-bazo (mẫu chuyển đổi theo pH).

- Chọn chất chỉ thị axit-bazơ:

- + Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh hoặc ngược lại, pH ở điểm tương đương bằng 7, bước nhảy pH trong khoảng 4 – 10; do đó có thể dùng chất chỉ thị thông dụng là Metyl da cam hoặc Phenolphthalein để xác định điểm tương đương.
- + Chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh, ở điểm tương đương pH nằm trong miền axit, bước nhảy pH ngắn nên chất chỉ thị thường dùng là Metyl da cam (ví dụ chuẩn độ dung dịch NH₃ bằng HCl).
- + Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh, ở điểm tương đương pH nằm trong miền bazơ, bước nhảy ngắn nên chất chỉ thị thường dùng là Phenoltalein.

(2). Chuẩn độ theo phương pháp oxy hóa – khử:

✓ Nguyên tắc:

+ Phương pháp này dựa vào phản ứng giữa 2 cặp oxi hóa – khử: OX_1/Kh_1 và OX_2/Kh_2 :



+ Trong quá trình chuẩn độ điện thế oxi hóa – khử của dung dịch thay đổi và ở điểm tương đương điện thế đó có một giá trị xác định (E_{td}).

Ở gần điểm tương đương có bước nhảy điện thế. Nếu chọn được chất chỉ thị mà sự thay đổi màu của nó xảy ra đúng lúc quá trình chuẩn độ tạo ra bước nhảy điện thế đó thì có thể xác định điểm tương đương.

+ Các phản ứng oxi hóa – khử được dùng trong chuẩn độ phải thỏa mãn các điều kiện sau:

- ✓ Phản ứng xảy ra nhanh
- ✓ Phản ứng hoàn toàn và theo một tỷ lượng nhất định, theo chiều hướng xác định
- ✓ Không xảy ra phản ứng phụ
- ✓ Phải có cách hoặc chất chỉ thị thích hợp để xác định được điểm tương đương.

* Các chất chỉ thị:

- Những chất này nói chung cũng là những chất oxi hóa - khử và người ta thường chọn những chất có E_0 (điện thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của chất chỉ thị) nằm trong bước nhảy điện thế của quá trình chuẩn độ.

Chất chỉ thị là các chất hữu cơ có tính chất oxi hóa khử, có màu dạng oxi hóa và dạng khử khác nhau, và thay đổi phụ thuộc vào thế oxi hóa của dung dịch.

- Các chất chỉ thị có khả năng cho phép nhận ra điểm cuối của sự chuẩn độ, nhưng sự thay đổi màu không phụ thuộc vào thế của dung dịch.

Ví dụ: Dùng dd KMnO₄ để chuẩn độ các chất khử như Fe²⁺, H₂O₂..., sau điểm tương đương dư một giọt dung dịch KMnO₄ thì dd sẽ nhuộm màu hồng.

Dung dịch hồ tinh bột tạo với I₂ tự do một hợp chất màu xanh...

* Ứng dụng trong phân tích môi trường:

✓ Phân tích COD:

- + Phương pháp này dựa vào phản ứng oxi hóa chất hữu cơ bằng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ trong H_2SO_4 đậm đặc, có mặt chất xúc tác Ag_2SO_4 (và HgSO_4 tạo phức với Cl^- để ngăn ngừa ảnh hưởng của nó).



- + Sau đó chuẩn độ lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dư bằng dung dịch muối Mo (amoni sunfat: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - FAS), với chất chỉ thị Feroin dd chuyển từ màu xanh lam sang màu nâu đỏ nhạt.



(3). Chuẩn độ theo phương pháp kết tủa:

- ✓ **Nguyên tắc:** dựa vào phản ứng tạo kết tủa



Các phản ứng kết tủa phải đáp ứng nhiều yêu cầu rất chặt chẽ như:

- + Kết tủa không tan
- + Phản ứng tạo xảy ra nhanh, không có hiện tượng quá bão hòa
- + Xác định được chính xác điểm tương đương (không bị ảnh hưởng của hiện tượng cộng kết)

Về nguyên tắc, để xác định điểm tương đương người ta cũng tiến hành tương tự như hai phương pháp trên.

- Ứng dụng:

+ Ví dụ: Phân tích hàm lượng Cl^- trong nước:

Chuẩn độ Cl^- bằng dung dịch AgNO_3 có thể dùng K_2CrO_4 làm chất chỉ thị vì sau điểm tương đương, Ag^+ dư sẽ tạo kết tủa đỏ gạch Ag_2CrO_4 .



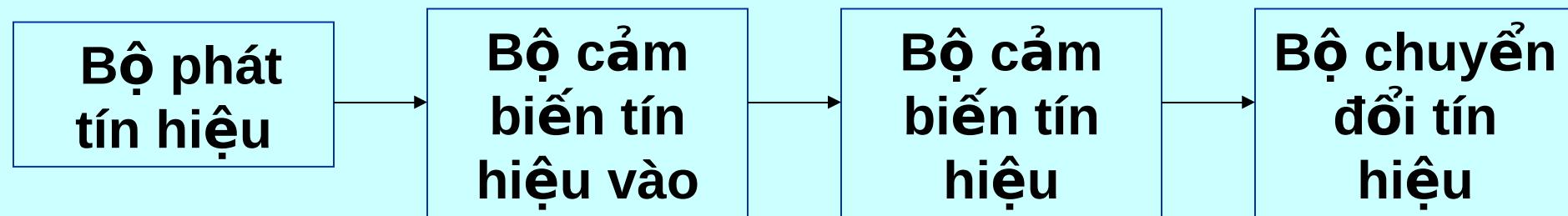
Có thể Chuẩn độ Ag^+ bằng dung dịch CNS^- , dùng chất chỉ thị là Fe^{3+} tạo phức $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ màu đỏ sau điểm tương đương.



II.2.2. Phương pháp phân tích bằng công cụ

Các công cụ phân tích, giới thiệu ở đây là những thiết bị dùng để tiến hành việc phân tích bằng các phương pháp vật lý và hóa lý.

Thông thường mỗi bộ thiết bị như thế gồm 4 phần chính như sơ đồ sau:



✓ **Bộ phát tín hiệu:**

- Tín hiệu phát sinh từ chính đối tượng cần phân tích

Ví dụ sự phát bức xạ màu vàng của Na khi đốt nóng các mẫu có chứa nguyên tố này trong quang kế ngọn lửa.

- Tín hiệu không phát sinh từ mẫu phân tích nhưng khi đi qua mẫu phân tích tín hiệu đó bị biến đổi mà sự biến đổi đó có liên quan đến cấu tạo cũng như nồng độ các thành phần trong mẫu.

✓ **Bộ cảm biến tín hiệu vào:** chuyển đổi các tham số hóa học hoặc vật lý thành 1 dạng tín hiệu khác, thường là tín hiệu điện.

✓ **Bộ cảm biến tín hiệu:** là khối thiết bị điện tử thực hiện các thao tác như khuyếch đại, lọc tín hiệu.

✓ **Bộ chuyển đổi tín hiệu:** chuyển các tín hiệu điện đã được cải biến thành thông tin có thể đọc được, ghi được để từ đó người phân tích có thể diễn giải được những vấn đề cần tìm hiểu đối với mẫu phân tích.

Các phương pháp phân tích bằng công cụ:

- Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử
- Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử
- Phương pháp quang phổ hấp thụ điện tử
- Phương pháp phân tích theo phổ dao động
- Phương pháp điện thế/ Phương pháp điện cực ion chọn lọc
- Phương pháp phân tích Von – Ampe
- Phương pháp sắc ký

II.2.2.1. Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử

- **Nguyên tắc:**
- ✓ **Sự tạo thành phổ phát xạ:**
- + **Ở trạng thái bình thường, các electron trong nguyên tử chuyển động xung quanh hạt nhân trên những orbital với những mức năng lượng bé nhất.** Trạng thái này gọi là **trạng thái cơ bản**.
- + Khi nguyên tử được cấp thêm một nguồn năng lượng từ bên ngoài, các e chuyển lên mức năng lượng cao hơn tùy thuộc vào năng lượng hấp thụ được. Nguyên tử chuyển sang trạng thái kích thích. Trạng thái này không bền, sau một thời gian rất ngắn ($10^{-7} - 10^{-9}$ s) nếu các electron không bị mất năng lượng do va chạm hay phản ứng hóa học nó sẽ trở về trạng thái năng lượng thấp hơn (trạng thái cơ bản hay trạng thái kích thích với mức năng lượng thấp). Năng lượng dư được giải phóng dưới dạng bức xạ điện từ (quang phổ phát xạ: $\Delta E = E_e - E_f = h \cdot v$ và $v = \Delta E/h$ (E_e và E_f : năng lượng của trạng thái kích thích và năng lượng mức thấp hơn; h : hằng số Planck; v : tần số của bức xạ (cm^{-1}), (tức là của vạch quang phổ)).

✓ Tính đa dạng của phổ phát xạ nguyên tử:

- + Khi một e thực hiện một chuyển dịch từ mức năng lượng cao về mức năng lượng thấp hơn, bức xạ phát ra có λ (hay v) xác định.
- + Có rất nhiều kiểu dịch chuyển như trên, do đó sự phát xạ của một nguyên tử khi bị kích thích không phải chỉ tạo ra một vạch (một tia) mà là một số vạch có tần số khác nhau ứng với các ΔE khác nhau.
- + Vì mỗi nguyên tử có hệ thống năng lượng nguyên tử riêng nên phổ phát xạ nguyên tử cũng đặc trưng cho nguyên tử của nguyên tố đó.
- + Để ứng dụng trong phép phân tích định lượng người ta chọn lấy một vạch phổ đặc trưng nhất tức là vạch phổ xuất hiện cuối cùng khi giảm dần nồng độ chất. Sự thay đổi cường độ của vạch này sẽ xác định lượng nguyên tố cần phân tích.

✓ Cường độ của vạch quang phổ:

$$I = A \cdot N_0 \cdot e^{-E_k / KT}$$

I: cường độ của vạch phổ

A: hằng số

N₀: số nguyên tử của nguyên tố ở trạng thái hơi có trong 1 cm³ hơi nguyên tố đó.

K: hằng số Boltzmann (1,38.10⁻²³J)

E_k: thế kích thích

T: nhiệt độ

+ I phụ thuộc N₀ (tức cũng là phụ thuộc nồng độ C), thế kích thích, nhiệt độ. Sự phụ thuộc I vào C được biểu diễn bởi hệ thức Lomakin:

$$I = a \cdot C \cdot b$$

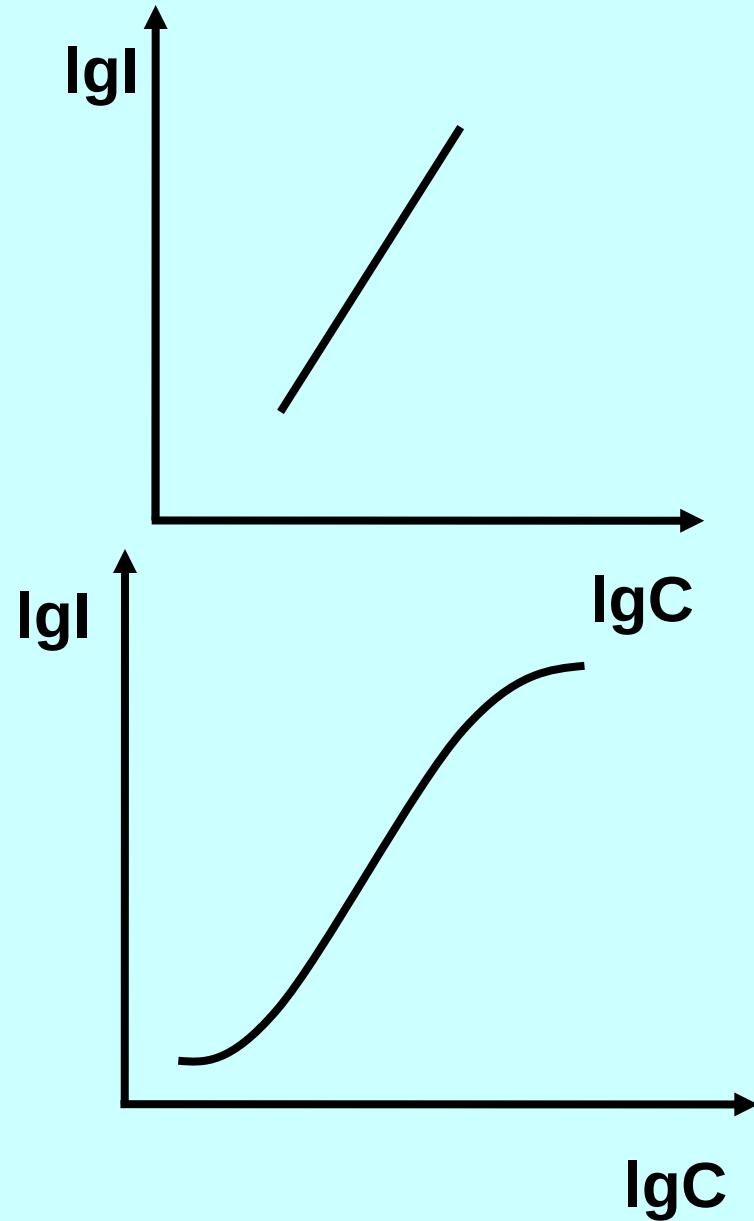
a, b: là hệ số chỉ sự phụ thuộc điều kiện kích thích và vạch quang phổ cũng như trạng thái vật lý của mẫu nghiên cứu.

C : là nồng độ của nguyên tố cần xác định trong mẫu.

$\Rightarrow \lg I = \lg a + b \lg C$, là biểu thức cơ sở cho phép phân tích quang phổ định lượng.

Đồ thị mối quan hệ giữa I và C có dạng đường thẳng

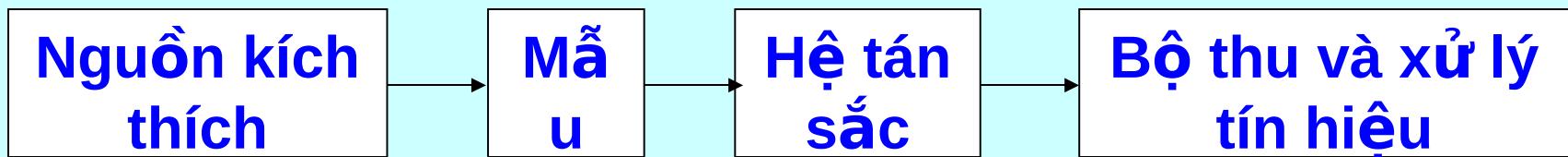
Người ta thấy rằng: Khi tăng nồng độ nguyên tố có thể xảy ra hiện tượng tự hấp thụ phát xạ, tức là những nguyên tử không bị kích thích sẽ hấp thụ một phần năng lượng bức xạ. Vì vậy bắt đầu từ một giới hạn nồng độ nào đó (xác định đối với mỗi nguyên tố) thì quan hệ giữa I và C sẽ không là tuyến tính. Do đó, phương pháp này chỉ đúng trong một phạm vi nhất định về nồng độ với từng nguyên tố. **Nên đồ thị sẽ có dạng:**





- - **Nồng độ C ban đầu:** là nồng độ của nguyên tố phân tích mà khi đó thu được vạch phô đặc trưng cho nguyên tố đó.
- **Sự thay đổi cường độ vạch phô** này sẽ xác định lượng nguyên tố cần phân tích.
- **Xác định C_0 :** Pha loãng dần dung dịch đến nồng độ $C_{min} = C_0$ nhiều vạch phô mất đi do cường độ bé, chỉ còn 1 vạch phô gọi là **vạch cộng hưởng**.
- Nếu pha loãng tiếp đến nồng độ $C' < C_0$ thì **vạch cộng hưởng** mất đi, thiết bị không phát hiện được, đó là **ngưỡng phát hiện** của thiết bị.

✓ Thiết bị quang phổ phát xạ nguyên tử:



- **Nguồn kích thích:** Làm cho mẫu chuyển thành hơi, nguyên tử hóa mẫu, kích thích nguyên tử chuyển lên trạng thái năng lượng cao hơn.
- **Hệ tán sắc (bộ phận tách tia đơn sắc):** Thường dùng lăng kính hoặc cách tử nhiễu xạ. Bộ phận này có chức năng phân ly các chùm bức xạ đa sắc thành tia đơn sắc.
- **Detector:** Để ghi quang phổ. Trong các máy quang phổ người ta thường dùng Detector là tế bào quang điện và tốt nhất là dùng các ống nhân quang (PMT: PhotoMultiplier Tube). Các ống nhân quang vừa có chức năng chuyển đổi từ ánh sáng thành dòng điện, vừa có chức năng khuếch đại tín hiệu (có thể khuếch đại 1 triệu lần).

✓ Phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử:

- Phân tích định tính: so sánh phổ của mẫu với các phổ đồ chuẩn, tìm các vạch phổ cuối cùng.
- Phân tích định lượng: xây dựng đường chuẩn giữa nồng độ và cường độ vạch phổ, từ đó xác định nồng độ của chất cần phân tích có trong mẫu. Có thể xác định được hầu hết các nguyên tố trừ C, O, H, N.

II.2.2.2. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử

- **Nguyên tắc:**
- ✓ **Dưới tác dụng của nguồn nhiệt không cao lắm, các chất hóa hơi, các phân tử bị phân ly thành nguyên tử và đa số các nguyên tử ở trạng thái không bị kích thích (trạng thái cơ bản), chỉ một phần nhỏ nguyên tử bị kích thích và chúng chiếm khoảng 10-5-10-7 phần.**
- ✓ **Các nguyên tử của một nguyên tố ở trạng thái cơ bản có đặc tính là có khả năng hấp thụ một cách chọn lọc các bức xạ do chính nó phát ra, đặc biệt là bức xạ cộng hưởng. Bởi vậy nếu làm cho một chất hóa hơi và chuyển thành các nguyên tử ở trạng thái cơ bản rồi cho tia cộng hưởng của chính nguyên tố đó phát ra đi qua, thì các nguyên tử ở trạng thái cơ bản sẽ hấp thụ một phần năng lượng của bức xạ cộng hưởng. Kết quả là cường độ của bức xạ đó giảm đi.**

✓ Cường độ của bức xạ cộng hưởng:

- Gọi I_0 là cường độ của bức xạ cộng hưởng chiếu vào môi trường hấp thụ (là bầu hơi nguyên tử ở trạng thái cơ bản)
- I là cường độ bức xạ sau khi qua môi trường hấp thụ thì áp dụng định luật cơ bản về hấp thụ bức xạ, ta có:

$$\lg(I_0/I) = A = k \cdot b \cdot C$$

A: độ hấp thụ;

k: hệ số hấp thụ;

b: khoảng đường ánh sáng bị hấp thụ (ví dụ chiều rộng của ngọn lửa);

C: nồng độ (có thể tính theo mol/l, g/l...).

– Phân tích bằng phương pháp quan phổ hấp thụ nguyên tử

✓ **Phân tích định tính:** Dựa trên cơ sở là các nguyên tử tạo ra trong bộ nguyên tử hóa mẫu hấp thụ hay không hấp thụ tia cộng hưởng phát ra từ đèn catôt rỗng làm bằng một nguyên tố nào đó để nhận biết trong mẫu phân tích có hay không có nguyên tố đó.

✓ **Phân tích định lượng:**

+ **Dựa vào hệ thức:** $\lg(I/I_0) = A = k \cdot b \cdot C$

$$\text{hay } A = \lg(I/I_0) = K \cdot C$$

+ **Đo độ hấp thụ A** có thể xác định C (nồng độ), có thể tiến hành tính C theo hai cách: Xây dựng đường chuẩn và phương pháp thêm chuẩn

✓ Chú ý có nhiều ảnh hưởng khác nhau nên phải tìm các điều kiện tối ưu về:

- o Ngọn lửa hay lò graphit hay hóa hơi lạnh.
- o Độ dài sóng cần chọn.
- o Thành phần của mẫu, có khi sự có mặt của một ion có thể gây khó khăn cho sự nguyên tử hóa và do đó ảnh hưởng đến sự hấp thụ bức xạ của một nguyên tố khác, ví dụ ion PO_4^{3-} ảnh hưởng đến sự nguyên tử hóa của Mg, Ca
- o Sự ion hóa: một số nguyên tố dễ bị kích thích, dễ bị ion hóa như Na, K làm giảm độ nhạy. Để khắc phục, người ta thường thêm vào những chất dễ ion hóa hơn như Li (gọi là chất khử ion hóa hay chất đệm bức xạ).

II.2.2.3. Phương pháp quang phổ hấp thụ điện tử

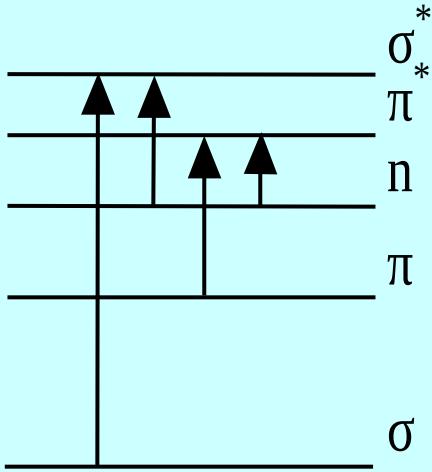
- Giới thiệu:

- **Bức xạ tử ngoại UV bao gồm:** các tia có λ nằm trong vùng từ 100 nm đến 400 nm:
 - ✓ 100 – 200 nm: Vùng tử ngoại xa: λ từ 100 – 200 nm, có năng lượng rất lớn nhưng ít dùng trong các phương pháp phân tích.
 - ✓ 200 – 400 nm: Vùng tử ngoại gần, có năng lượng thấp được sử dụng nhiều trong phép phân tích.
- **Vis (Visible - Vùng nhìn thấy):** 400 – 800 nm có năng lượng thấp được sử dụng nhiều trong phép phân tích.

- Nguyên tắc:

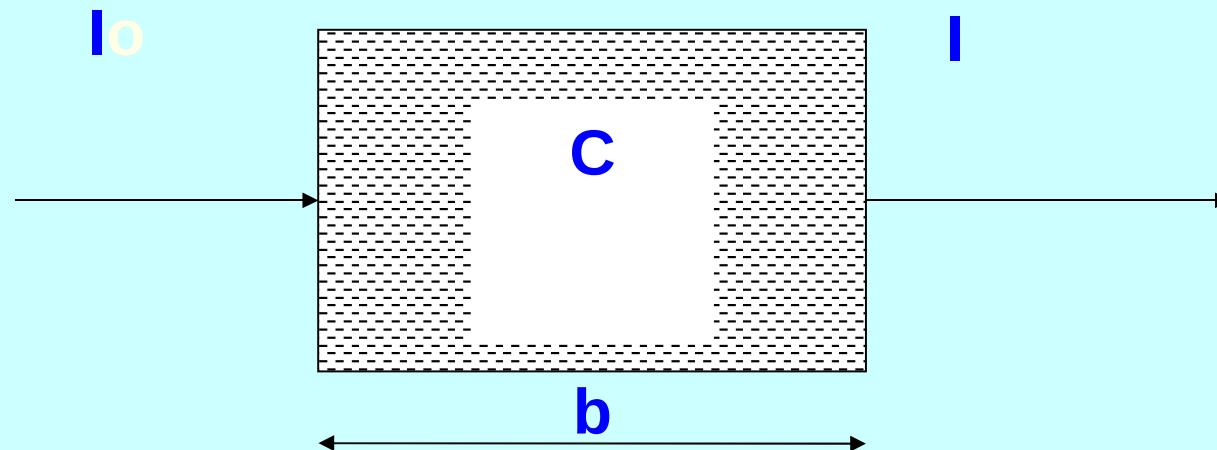
- ✓ **Sự hấp thụ bức xạ tử ngoại và trung thay:**
- + Phân tử của các chất có khả năng hấp thụ một cách chọn lọc các bức xạ chiếu qua nó. Khi hấp thụ năng lượng bức xạ, trong phân tử xảy ra các bước chuyển năng lượng của điện tử, bước chuyển năng lượng dao động, bước chuyển năng lượng quay của toàn phân tử → phổ hấp thụ rất phức tạp, không có dạng vạch sắc nhọn mà là những băng phổ trải rộng.
- + **sự hấp thụ điện tử:** sự hấp thụ bức xạ làm biến đổi năng lượng của điện tử.
- + Trong phân tử, các e (lớp ngoài) có vai trò khác nhau: tham gia liên kết gọi là điện tử hóa trị, không tham gia liên kết gọi là các điện tử không chia hay điện tử độc thân.

- + Các electron hóa trị có thể tạo liên kết σ hoặc π; các electron không tham gia liên kết ở lớp vỏ electron ngoài ký hiệu là n. Khi electron hóa trị tham gia liên kết sẽ tạo thành các orbital phân tử: orbital liên kết và orbital phản liên kết (σ và σ^* , π và π^*). Các electron này có thể ở các mức năng lượng khác nhau tùy thuộc các orbital tạo thành; trong đó orbital σ có mức năng lượng thấp nhất còn orbital σ^* có mức năng lượng cao nhất.
- + Trong điều kiện thường các phân tử tồn tại ở mức năng lượng thấp (trạng thái cơ bản), các electron ở mức năng lượng thấp nhất. Khi phân tử hấp thụ năng lượng sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích, các electron từ mức năng lượng thấp chuyển lên mức năng lượng cao:



- + **Điều kiện để xảy ra bước chuyển năng lượng e là**
 $\Delta E = h.\nu$, ΔE là biến thiên năng lượng ứng với bước chuyển, ν là tần số bức xạ điện từ. Có thể xảy ra các bước chuyển $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$, $n - \sigma^*$, $n - \pi^*$.
- + Khi phân tử hấp thụ bức xạ điện từ để gây ra các bước chuyển năng lượng điện tử đã tạo nên hiệu ứng phổ hấp thụ.

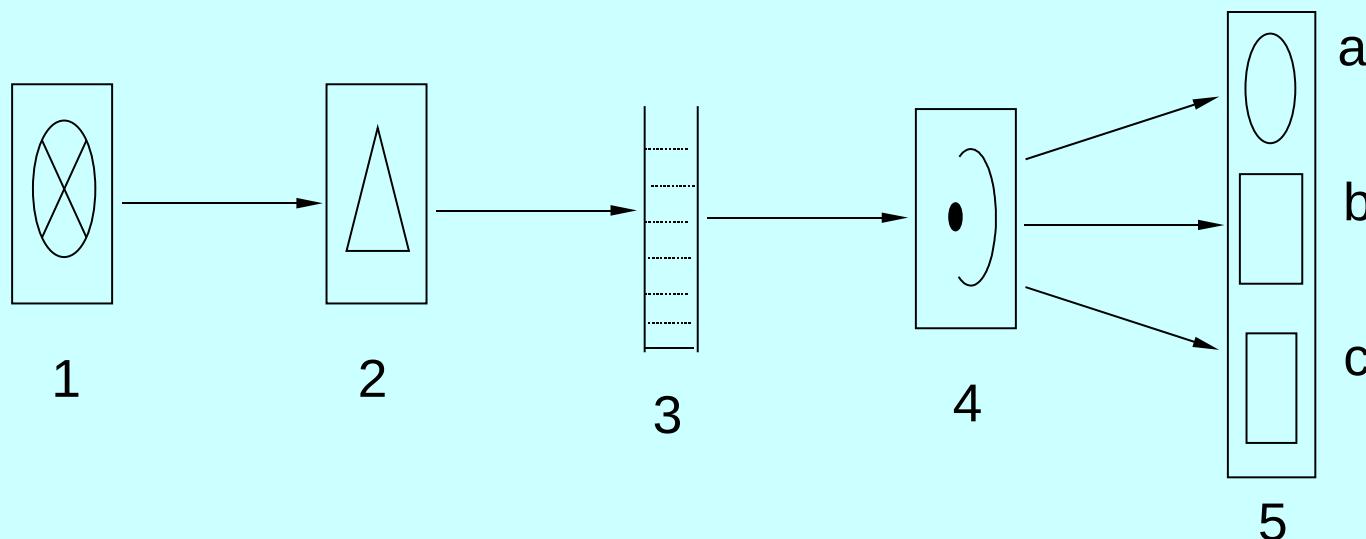
- ✓ **Định luật cơ bản của sự hấp thụ ánh sáng (định luật Lambe – Bia):**
- + **Hệ thức cơ bản:**



$$\lg(Io/I) = A = a \cdot b \cdot C = K \cdot C$$

- + Các yếu tố ảnh hưởng đến sự sai lệch đối với hệ thức cơ bản: giữa A và C không còn quan hệ tuyến tính. Các nguyên nhân chính là:
 - o **Ánh sáng không đơn sắc:** nếu dùng ánh sáng có khoảng λ rộng thì kết quả đo sẽ có độ lệch âm. Bởi vậy để có kết quả đo chính xác người ta phải tiến hành đo với ánh sáng có khoảng λ càng hẹp càng tốt, tốt nhất là đơn sắc, và chọn bước sóng có độ hấp thụ lớn nhất (λ_{max}).
 - o **Ảnh hưởng của nồng độ chất cần xác định:** đối với mỗi chất giữa A và C chỉ có quan hệ tuyến tính trong một khoảng nồng độ xác định.
 - o **pH của dung dịch:** pH thay đổi có thể làm cân bằng tạo phức thay đổi, do đó nồng độ các phân tử hấp thụ ánh sáng thay đổi theo.
 - o **Sự có mặt các chất “lạ”:** có thể ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của các chất cần xác định theo nhiều cơ chế khác nhau.

- Máy trắc quang UV-Vis:



1. Nguồn chiếu sáng
2. Hệ tán sắc
3. Cuvét đựng dung dịch (mẫu)
4. Detectơ (tế bào quan điện, nhân quang)
5. Bộ ghi đo (a. điện kế, b. máy tự ghi hay hiện số, c. máy tính)

- ✓ **Nguồn chiếu sáng:** tạo phô liên tục, nếu đo trong vùng khả kiến thì dùng đèn sợi đốt W. Nếu cần đo trong vùng tử ngoại thì dùng đèn hiđro, đơteri hay đèn thủy ngân. Nguồn chiếu sáng phải có cường độ ổn định.
- ✓ **Hệ tán sắc:** Dùng để tách tia đơn sắc, bị hấp thụ mạnh khi qua dung dịch đo. Thường dùng lăng kính hoặc tốt hơn là dùng cách tử nhiễu xạ.
- ✓ **Cuvét đựng dung dịch:** Trong các máy hiện nay thường dùng cuvét có khoảng giữa 2 thành trong 1cm (độ dài b). Nếu cần đo trong vùng ánh sáng tử ngoại thì phải có cuvét là bằng thạch anh.
- ✓ **Detector:** Để chuyển ánh sáng thành dòng điện, thường dùng tế bào quang điện, tốt nhất là nhân quang điện tử. Các máy trắc quang hiện đại thường có kèm máy tính để điều khiển các quá trình chọn điều kiện đo và xử lý kết quả.

✓ Xác định nồng độ theo phương pháp trắc quang:

Cơ sở là hệ thức $A = KC$

- ✓ Phương pháp đường chuẩn.
- ✓ Phương pháp vi sai: để xác định một chất có nồng độ là C_x , thì người ta lấy một dung dịch đã biết nồng độ C_1 mà $C_1 < C_x$ (C_x không lớn hơn C_1 nhiều) làm dung dịch so sánh. Lại pha một dung dịch có nồng độ C_2 cũng đã biết chính xác ($C_2 > C_1$). Đo A_2 của dung dịch này, lấy dung dịch có nồng độ C_1 để so sánh. Đo A_x của dung dịch nồng độ C_x với dung dịch so sánh, nồng độ C_1

$$A_2 = abC_2 - abC_1$$

$$A_x = abC_x - abC_1$$

$$\rightarrow C_x$$

II.2.2.4. Phương pháp phân tích theo phổ dao động

– Giới thiệu:

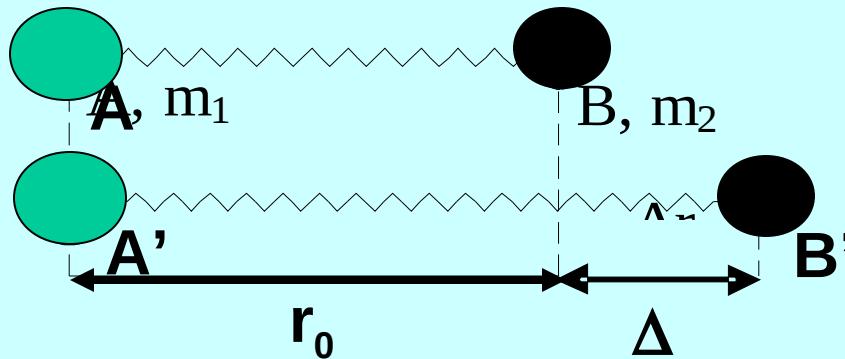
Bức xạ hồng ngoại có số sóng từ 13000 đến 10 cm⁻¹ hoặc có λ trong khoảng 0,8 đến 1000 μm.

Để thuận tiện người ta chia vùng phổ rộng này thành:

- ✓ Vùng hồng ngoại gần (13000 – 4000 cm⁻¹)
- ✓ Vùng hồng ngoại giữa (4000 – 400 cm⁻¹)
- ✓ Vùng hồng ngoại xa (400 – 10 cm⁻¹)

– Nguyên tắc:

✓ Dao động của phân tử 2 nguyên tử:



+ Giả sử có phân tử AB do 2 nguyên tử A và B liên kết với nhau tạo thành. Xem 2 nguyên tử A, B là 2 khối cầu nối với nhau bằng một lò xo, A có khối lượng m_1 , B - m_2 . Khoảng cách giữa 2 nguyên tử A, B là r . Khoảng cách r không phải không đổi mà khi A, B dao động theo trục AB, khoảng cách này sẽ dao động từ giá trị nhỏ nhất r_{min} đến giá trị lớn nhất r_{max} quanh giá trị cân bằng r_0 (là giá trị có xác suất lớn nhất của r); dao động này gọi là dao động liên kết hay dao động co giãn tuần hoàn.

+ Nếu AB bị kéo dãn thành A'B', biến thiên khoảng cách là Δr , khi đó sẽ xuất hiện một lực f có khuynh hướng kéo A, B trở về vị trí cân bằng; lực f đó gọi là lực hồi phục, f tỷ lệ với Δr và có hướng ngược chiều với chiều chuyển dịch của A,B.

$$f = -K \cdot \Delta r, \text{ với } K: \text{gọi là hằng số lực (dyn.cm}^{-1}\text{)}$$

+ Khi Δr bé, dao động của A,B được coi là dao động điều hòa và hệ A-B gọi là hệ dao động điều hòa. Tần số dao động của dao động này (tần số dao động riêng) tính theo hệ thức:

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$$

M: gọi là khối lượng thu gọn của A,B và được tính như sau:

$$M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

- + **Tần số dao động càng lớn khi M càng nhỏ và K càng lớn.**
- + **Đối với các liên kết bội =, ≡ hằng số lực gấp 2, 3 lần liên kết đơn, do đó tần số dao động gấp 2, 3 lần.**
- + **Đối với dao động điều hòa, năng lượng dao động chỉ có thể nhận một dãy giá trị gián đoạn, theo hệ thức:**

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = hv_s \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

v: là số lượng tử dao động, $v = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow$ ở mức năng lượng dao động thấp nhất: $v = 0$, phân tử vẫn có năng lượng dao động.

✓ Điều kiện hấp thụ bức xạ hồng ngoại:

Để có bước chuyển năng lượng dao động chỉ cần năng lượng tương đối bé, tương đương với bức xạ hồng ngoại, do đó thường gọi phổ dao động là phổ hồng ngoại. Tuy nhiên không phải bất kỳ phân tử nào cũng có khả năng hấp thụ tia hồng ngoại để cho hiệu ứng phổ dao động, mà cần có một số điều kiện:

- o Các phân tử chỉ hấp thụ bức xạ hồng ngoại để chuyển sang trạng thái kích thích khi sự dao động làm thay đổi momen lưỡng cực. Bởi vậy các phân tử như N_2 ($N \equiv N$), O_2 ($O=O$)... không hấp thụ bức xạ hồng ngoại vì chúng có mômen lưỡng cực bằng 0, nó không bị mômen lưỡng cực làm thay đổi.

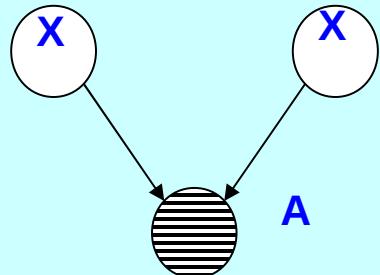
o Các phân tử hấp thụ tia hồng ngoại có tần số đúng bằng tần số dao động riêng của nó. Đa số các trường hợp phân tử ở nhiệt độ thường ứng với mức $v = 0$. Khi hấp thụ bức xạ hồng ngoại có tần số v để chuyển lên mức $v = 1$ tức là chuyển lên mức có năng lượng $E_{v=1}$, hiệu năng lượng (hay biến thiên năng lượng): $E_{v=1} - E_{v=0} = h\nu$ $s(1+1/2) - h\nu s/2 = h\nu s = h\nu$. Tần số v này là tần số cơ bản.

Điều nói trên cũng có nghĩa là các phân tử hấp thụ tia hồng ngoại để chuyển lên mức năng lượng dao động ứng với quy tắc này ứng dụng cho các dao động điều hòa. Trong thực tế, dao động của các phân tử không phải là dao động điều hòa cho nên không tuân theo qui tắc trên, mà mọi chuyển dịch giữa các mức năng lượng đều có thể xảy ra, tức là có thể $\Delta v = +2, +3, \dots$ và tần số tương ứng với các bước chuyển đó xấp xỉ $2\nu s, 3\nu s$ gọi là các “âm bội” (overtone).

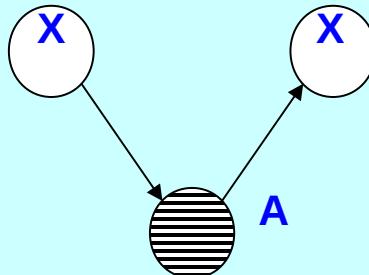
✓ Dao động của phân tử nhiều nguyên tử:

Trong phân tử 2 nguyên tử, chuyển động dao động cơ bản duy nhất là dao động co dãn một cách tuần hoàn (gọi là dao động liên kết hay dao động hóa trị) làm thay đổi độ dài liên kết. Đối với phân tử có nhiều nguyên tử, chuyển động dao động rất phức tạp. Trong các phân tử này ngoài dao động hóa trị còn có các dao động biến dạng làm thay đổi góc liên kết theo các kiểu khác nhau.

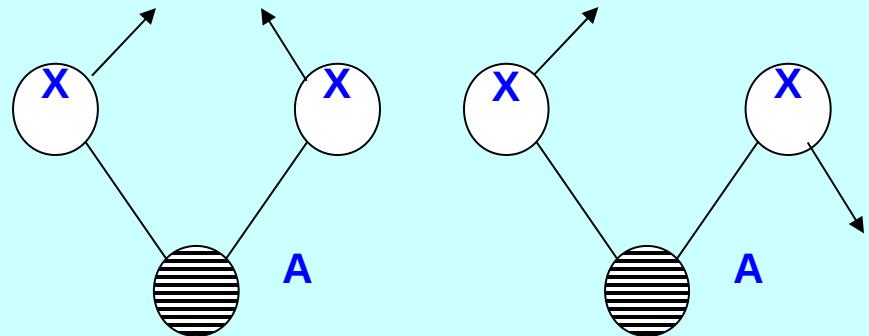
Để minh họa ta xét dao động của một phân tử ba nguyên tử: AX_2



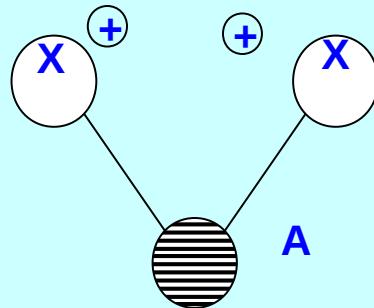
Dao động liên kết đối xứng



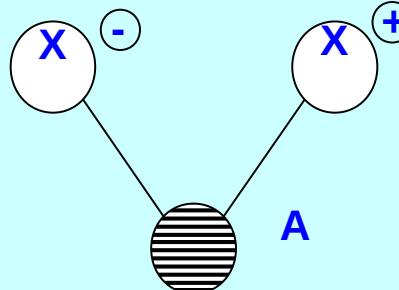
Dao động liên kết không đối xứng



Dao động biến dạng kiểu lưỡi kéo (trong mặt phẳng)
Dao động biến đổi kiểu con lắc (trong mặt phẳng)



Dao động biến dạng vuông góc về hai phía
mặt phẳng kiểu cái quạt (ngoài mặt phẳng)



Dao động biến dạng kiểu xoắn (ngoài
mặt phẳng)

+ Tuy nhiên có thể phân một chuyển động dao động phức tạp thành một số hữu hạn những dao động đơn giản hơn gọi là dao động cơ bản hay dao động chuẩn. Giả sử phân tử có N nguyên tử, mỗi nguyên tử được xác định bởi 3 phương chuyển động trong tọa độ Đécác (Descartes) tức là có $3N$ bậc tự do, trong đó 3 bậc tự do mô tả chuyển động tịnh tiến và 3 bậc tự do mô tả chuyển động quay của phân tử xung quanh trục. Như vậy nói chung phân tử có N nguyên tử sẽ có $3N-6$ dao động cơ bản (trong đó có $N - 1$ dao động hóa trị, hay dao động co dãn liên kết).

- + Trường hợp N nguyên tử nằm trên một đường thẳng thì chỉ có 2 bậc tự do xác định trạng thái quay của phân tử, nên số dao động cơ bản sẽ là $3N - 5$. Ví dụ phân tử nước (H_2O) có 3 nguyên tử không thẳng hàng sẽ có $3 \times 3 - 6 = 3$ dao động cơ bản.
- + Tuy nhiên trong các phân tử nhiều nguyên tử số kiểu dao động thực tế có thể tăng hoặc giảm nhiều so với số dao động cơ bản do nhiều lý do khác nhau, ví dụ sự xuất hiện các “bội âm”, “tổ hợp âm” (do các dao động tương tác với nhau) hoặc không xuất hiện trên phổ do dao động không làm thay đổi momen lưỡng cực, hoặc những dao động cơ bản có cùng tần số (dao động suy biến) ...

✓ Phổ dao động và cấu tạo phân tử:

+ Các kiểu dao động và **tần số** dao động liên quan đến cấu trúc phân tử.

Ví dụ: Từ 4000 – 2500 cm⁻¹: sự hấp thụ đặc trưng cho dao động co dãn của nguyên tử H với các nguyên tử có khối lượng ≤19.

Ví dụ liên kết C – H trong – C ≡ C – H **tần số** dao động co dãn liên kết xuất hiện ở 3300 cm⁻¹, trong hợp chất vòng thơm và chưa no ở khoảng 3000 – 3100 cm⁻¹. Vùng tần số trung gian 2500 – 1540 cm⁻¹ thường là “vùng chưa no”.

Ví dụ: Liên kết ≡ có đám phổ hấp thụ ở 2500 – 2000 cm⁻¹, Liên kết = có đám phổ hấp thụ ở 2000 – 1540 cm⁻¹.

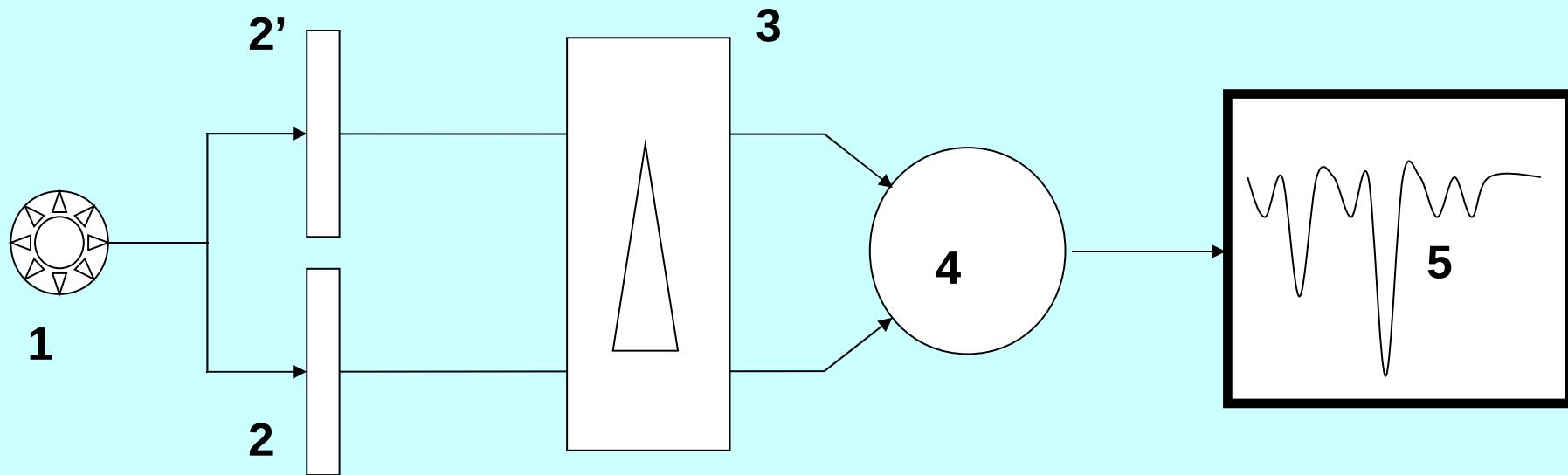
- + **Tần số dao động** của nhóm nguyên tử nào đó trong phân tử ít phụ thuộc vào phần còn lại được gọi là **tần số đặc trưng** cho nhóm đó và thường dùng để phát hiện các nhóm chức trong phân tử. **Tần số đặc trưng** của nhóm ít thay đổi thì không có nghĩa là λ_{\max} hấp thụ không đổi mà là λ_{\max} dao động trong một vùng phổ khá hẹp, vì thực ra **tần số đặc trưng** cũng chịu nhiều ảnh hưởng khác như thay đổi trạng thái (khí, lỏng...), ảnh hưởng của dung môi, tương tác giữa các phân tử...

Bảng tần số dao động hóa trị của một số nhóm nguyên tử:

Nhóm	Tần số cm^{-1}	Nhóm	Tần số cm^{-1}
O-H	3650-3250	C≡C	2200
N-H	3500-2900	C=O	1850-1650
C-H	3300-2700	C=C	1650
S-H	2550	C-O-	1300-1000

– Máy quang phổ hồng ngoại :

Sơ đồ phô quang kế hồng ngoại hai tia sáng:



Chú thích:

1. Nguồn bức xạ hồng ngoại

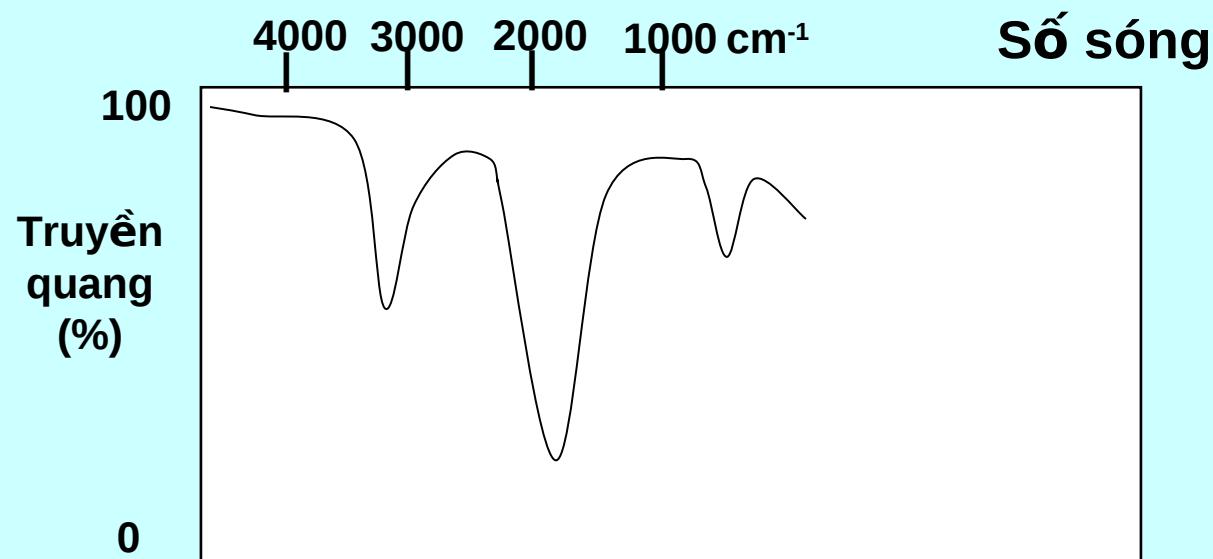
2. Cuvet đựng mẫu

2'. Cuvet đựng dung dịch so sánh

3. Quang kế đơn sắc

4. Detector

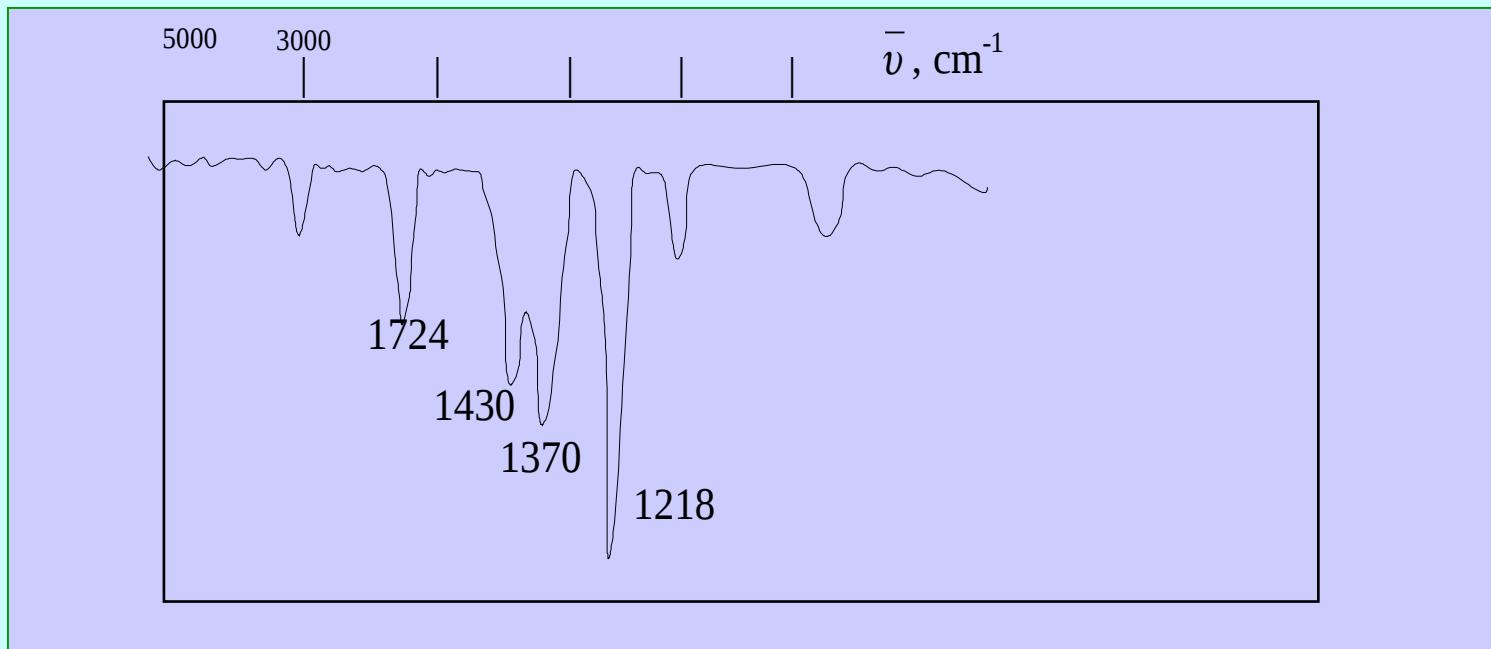
5. Cấu trúc ghi phô



– Ứng dụng của phương pháp phổ dao động:

✓ Nhận biết các chất:

Phổ hồng
ngoại
của
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$



- + Pic ở 3000 cm⁻¹: Dao động co dãn liên kết C-H trong -CH₃.
- + Pic ở 1430, 1370 cm⁻¹: Dao động đối xứng và bất đối xứng của CH₃.
- + Pic ở 1724 cm⁻¹: Dao động của CO.
- + Pic ở 1218 cm⁻¹: Dao động của tổ hợp nhóm C-(C=O)-C

✓ Xác định tạp chất :

+ Khi một chất có lẫn tạp chất, sự xuất hiện thêm các đám phổi sẽ làm “nhòe” phổi. Khi tạp chất hấp thụ mạnh một bức xạ IR đó mà thành phần chính không hấp thụ thì việc xác định rất thuận lợi, ví dụ trong một hidrocacbon có lẫn một lượng nhỏ xeton thì tần số hấp thụ ở 1720 cm^{-1} chứng tỏ điều đó vì hidrocacbon thực tế không hấp thụ vùng phổi này.

✓ Phân tích định lượng:

Việc phân tích định lượng cũng dựa vào hệ thức Lambert – Beer: $A = \lg(I_0/I) = abC$

II.2.2.5. Phương pháp điện thế

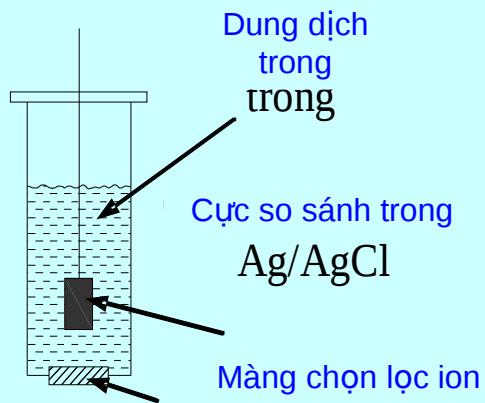
– Nguyên tắc chung:

- ✓ Nguyên tắc của phương pháp là đo điện thế cân bằng của cực chỉ thị để xác định nồng độ cân bằng của chất cần phân tích hoặc theo dõi sự biến thiên nồng độ của nó khi chất đó tham gia phản ứng với một chất khác (phương pháp chuẩn độ điện thế).
- ✓ Từ năm 1966, phương pháp phân tích đo điện thế có một bước tiến lớn nhờ sự phát minh ra một loại điện cực mới gọi là điện cực chọn lọc ion (sau đây sẽ ký hiệu là CLI) tức là các điện cực phản hồi một cách chọn lọc đối với các ion khác nhau.
- ✓ Khi đo điện thế, ta không xác định thế cân bằng tuyệt đối của một cực riêng biệt mà chỉ xác định thế của nó so với thế của một cực dùng làm chuẩn, có thể không thay đổi như cực Ag/AgCl hay Hg/HgCl₂, gọi là điện cực so sánh. Cực mà thế của nó biến thiên theo nồng độ (chính xác là hoạt độ của chất cần đo gọi là cực chỉ thị).
- ✓ Như vậy điện thế đo được $E = \varphi_{ct} - \varphi_{ss} + \varphi_j$
Trong đó:
 - φ_{ct} : thế của điện cực chỉ thị; φ_{ss} : thế của điện cực so sánh;
 - φ_j : thế khuếch tán. φ_{ss} và φ_j không đổi trong quá trình đo.

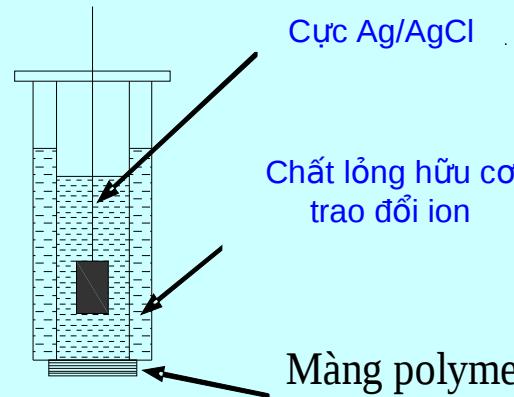
II.2.2.5.1. Phương pháp điện thế/các loại điện cực chọn lọc ion

- Giới thiệu:

- ✓ Điện cực màng rắn: có thể là màng đồng thể hay dị thể. Cực màng rắn đồng thể thường được chế tạo từ các loại đơn tinh thể, ví dụ đơn tinh thể LaF₃, từ muối nóng chảy đồng rắn, từ bột muối nén dưới áp suất cao. Điện cực màng rắn dị thể: tinh thể các chất có khả năng dẫn điện bằng ion được phân bố đều vào khung tạo màng thích hợp như polietilen, PVC, ...
- ✓ Điện cực màng rắn đồng thể tuy cho độ lặp lại và độ chính xác cao nhưng khó chế tạo, điện cực màng rắn dị thể và màng mỏng dễ chế tạo hơn.



Điện cực chọn lọc màng rắn

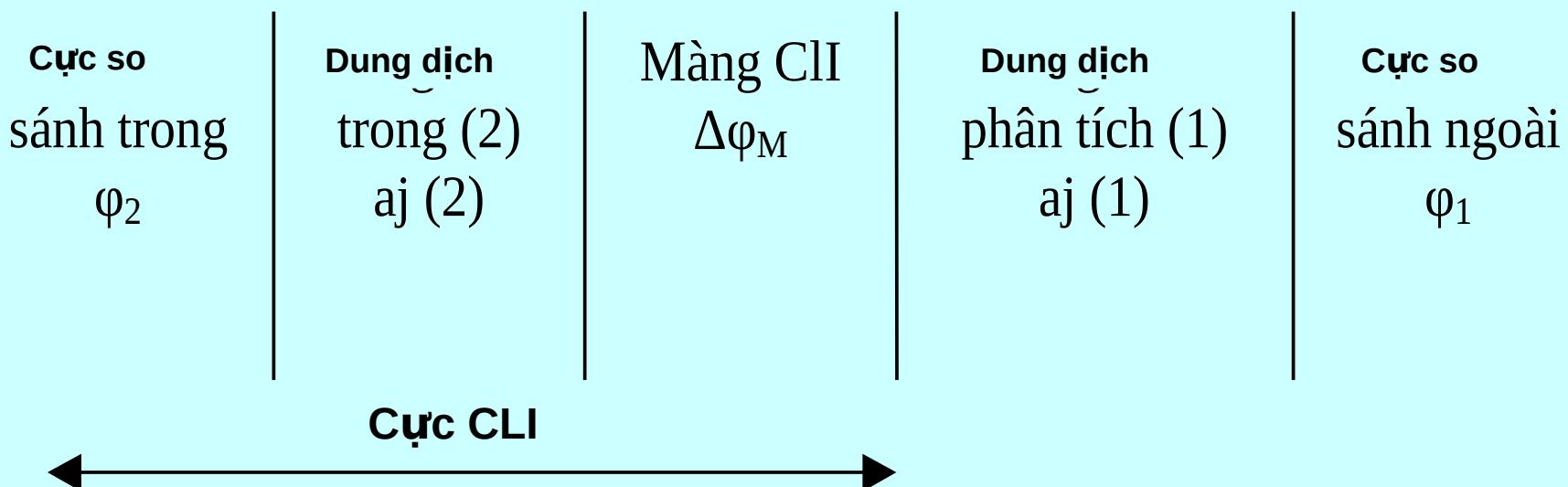


Điện cực chọn lọc màng lỏng

- ✓ Điện cực màng lỏng có khả năng trao đổi ion: đó là một màng polime mỏng chứa chất trao đổi ion.

Điện Cực chọn lọc màng lỏng để xác định Ca^{2+} dung dịch trong là CaCl_2 nồng độ không đổi, trong đó có điện cực so sánh trong Ag/AgCl . Màng xốp polime kỵ nước chứa ionit lỏng hữu cơ của Ca^{2+} , một phía tiếp xúc với dung dịch trong, phía kia tiếp xúc với dung dịch phân tích.

- ✓ Nguyên lý làm việc của điện cực màng rắn: sơ đồ bố trí mạch đo



✓ Khi nối cực CLI với cực so sánh ngoài, sức điện động của pin:

$$E = \varphi_2 + \Delta\varphi_M - \varphi_1 \quad (\Delta\varphi_M: \text{điện thế màng}, \varphi_2 + \Delta\varphi_M = \varphi_{CLI}).$$

✓ Trong trường hợp đơn giản nhất, dung dịch chỉ chứa ion j và không có ion cản trở thì

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{j(1)}}{a_{j(2)}}$$

$a_{j(1)}$, $a_{j(2)}$ là hoạt độ ion j trong các dung dịch tương ứng; $a_{j(2)} = \text{constant}$ và Z là điện tích ion nên có thể rút gọn biểu thức trên →

$$\varphi_{CLI} = f(\ln a_{j(1)})$$

✓ Nếu trong dung dịch có các ion cản trở là i, hoạt độ là a_i , hệ số chọn lọc của ion j đối với i là K_{ji} thì theo công thức Nernstsky, ta có:

$$\varphi_{CLI} = \text{const} + \frac{RT}{Z_j F} \ln \left[a_j + \sum K_{ji} a_i \frac{Z_j}{Z_i} \right]$$

✓ Như vậy trong trường hợp đơn giản và phép đo thực hiện ở 25°C thì thay tất cả các số hạng là hằng số vào công thức trên ta sẽ có:

$$E = E_a + \frac{0,059}{Z} \lg a_{j(1)}$$

Ea là hằng số của riêng từng điện cực CLI

– **Phân tích định lượng:**

- ✓ **Phương pháp đường chuẩn:** Từ biểu thức trên có thể xác định được a
- + Nhưng giá trị cần tìm là C, $a = f \cdot C$. Khi xây dựng đường chuẩn ta pha các dung dịch có C biết trước nên để từ a suy ra C tương ứng, phải giữ hệ số f (hệ số hoạt độ) không đổi, mà:

$$\lg f = \frac{-0,5Z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad \text{và} \quad \mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

C_i , Z_i là nồng độ và điện tích của các ion trong dung dịch. Do đó, muốn giữ f không đổi ta phải giữ μ không đổi. Muốn vậy, người ta thêm vào dung dịch điện ly có nồng độ tương đối lớn và không đổi (tiếng Anh viết tắt là TISAB: Total Ionic Strength Adjustment Buffer: dung dịch đệm chỉnh lực ion). Khi chuẩn bị các dung dịch đều phải thêm dung dịch đệm này như nhau. Từ đường chuẩn E –C, với dung dịch có nồng độ C_x sau khi đo được E_x ta có thể tìm được C_x .

✓ **Phương pháp thêm chuẩn:** để xác định nồng độ C_x của một ion (dung dịch ta được chuẩn bị với lực ion không đổi), lấy một thể tích V₀, đo được E₁. Sau đó thêm một thể tích rất nhỏ và nồng độ C_a đã biết. Đo lại điện thế, được E₂. Từ biểu thức quan hệ nồng độ và điện thế dễ dàng tìm được C_x.

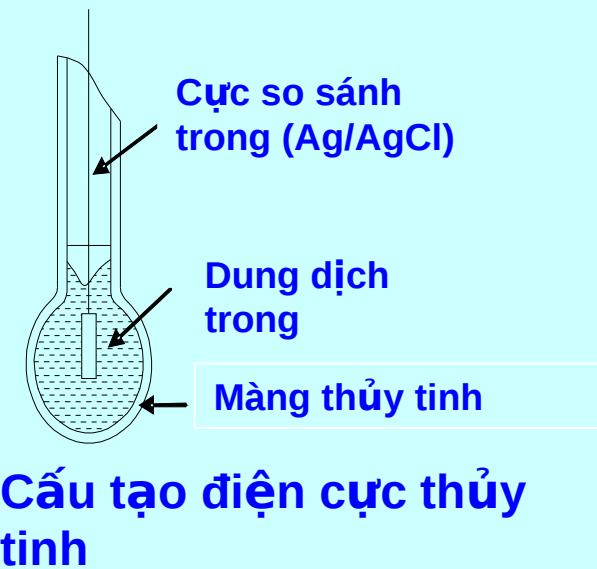
– Ứng dụng:

Đo pH bằng điện cực thủy tinh:

+ Điện cực thủy tinh là loại điện cực chọn lọc ion (ion H⁺) ra đời sớm nhất. Màng chọn lọc ion H⁺ là màng thủy tinh có cấu tạo theo sơ đồ hình sau. Sơ đồ mạch đo cũng tương tự mạch đo điện thế điện cực chọn lọc ion, chỉ khác là dung dịch trong là một dung dịch đậm có xác định. Cũng lập các phép tính như đối với điện cực chọn lọc ion, cuối cùng ta sẽ có:

$$E = \text{const} = 0,059 \text{ pH} (\text{với pH} = -\lg a\text{H}^+).$$

+ Điện cực thủy tinh là điện cực tốt nhất để đo pH trong khoảng pH = 2 – 10. Từ pH ≥ 11, phép đo không chính xác vì ảnh hưởng của các ion Na⁺, K⁺ ...



II.2.2.5.2. Phương pháp phân tích Von – Ampe (pp cực phổ)

* Nguyên tắc chung:

Phương pháp Von – Ampe là tên gọi chung của nhóm các phương pháp phân tích dựa vào việc nghiên cứu đường cong phân cực biểu diễn quan hệ giữa điện thế và cường độ dòng khi điện phân dung dịch nghiên cứu với các điện cực làm việc đặc biệt: một trong 2 điện cực có diện tích bề mặt rất nhỏ và nhỏ hơn nhiều lần so với diện tích bề mặt của cực kia. Điện cực bé đó gọi là vi điện cực, có thể là catốt hay anốt. Phương pháp Von – Ampe dựa trên quá trình điện phân với điện cực giọt Hg thường được gọi là phương pháp cực phổ.

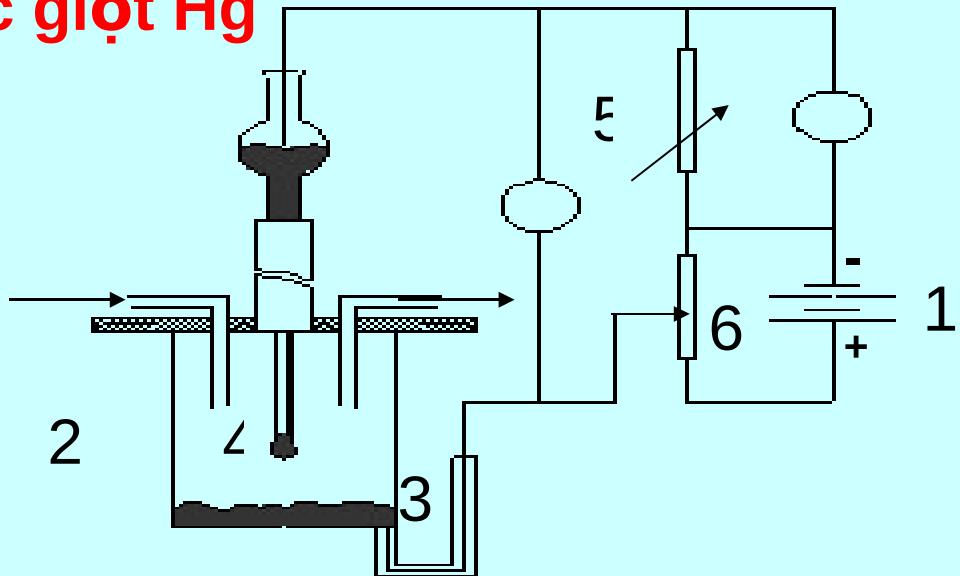
* Sứ phân cực trên điện cực giọt Hg

+ Xét trường hợp điện phân với vi điện cực là giọt Hg, đóng vai trò catốt và anốt là một lớp Hg ở đáy bình điện phân. Sau này người ta hay dùng anốt là cực Calomen.

+ Gọi E là điện thế giữa 2 cực, φ_A là thế anốt, φ_K là thế catốt, R là điện trở toàn mạch, I là cường độ dòng, lúc đó: $E = \varphi_A - \varphi_K + IR$

+ I thường rất bé ($10^{-5} - 10^{-7} A$), R rất nhỏ nên có thể bỏ qua số hạng IR . Vì điện cực anốt có bề mặt rất lớn, mật độ dòng rất nhỏ nên hầu như không có phản ứng điện cực xảy ra ở anốt và φ_A có thể coi như không

K
đổi. Do đó có thể coi như $E = -\varphi = f(I)$.



1. Nguồn điện
 2. Bình điện phân
 3. Anốt
 4. Catốt
 5. Điện kế
 6. Biến trở
- Giọt Hg chảy ra từ mao quản, đường kính trong khoảng $0,03$ mm, tốc độ chảy $3 - 4$ giây/giọt. Điện phân bằng dòng điện 1 chiều, điện thế đặt vào 2 cực có thể điều chỉnh nhờ biến trở 6.

* Sóng cực phổ.

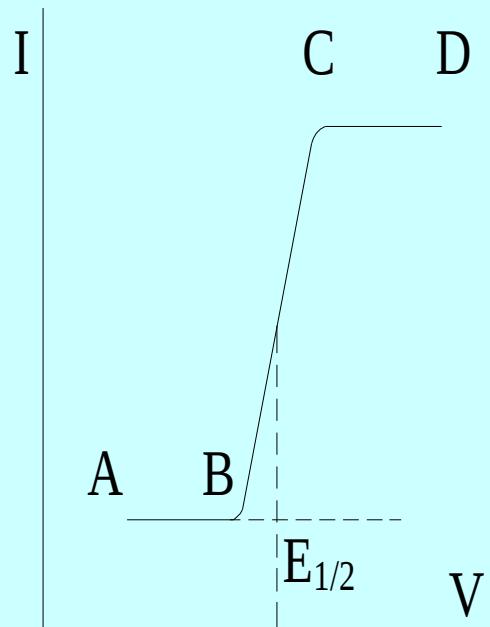
Ta nghiên cứu một trường hợp cụ thể, ví dụ điện phân dung dịch $ZnSO_4$ 10-3M. Tăng điện thế từ từ theo tốc độ đều, ghi dòng tương ứng.

+ Khi điện thế chưa đạt đến giá trị để xảy ra phản ứng khử ion H^+ , ta thấy xuất hiện dòng rất bé gần như nằm ngang (đoạn AB) gọi là dòng dư I_r – Dòng dư này gồm dòng tụ I_c và dòng Faraday I_f , cường độ khoảng 10-7A. Dòng tụ sinh ra do ở bề mặt điện cực xuất hiện lớp điện kép coi như là một tụ điện – Dòng Faraday do sự khử các vết tạp chất, oxy...

Vậy, dòng dư $I_r = I_c + I_f$.

+ Tiếp tục tăng điện thế thì xảy ra phản ứng: $Zn^{2+} + 2e = Zn(Hg)$ (hỗn hống Zn).

Nồng độ của ion kim loại ở lớp sát điện cực giảm, sự chênh lệch giữa C_O ở sâu trong dung dịch và C_M ở sát điện cực tăng, dẫn đến sự khuếch tán tăng và cường độ dòng cũng tăng (đoạn BC). Nhưng khi tăng điện thế đến một giá trị nào đó, vận tốc khuếch tán bằng vận tốc khử, lúc đó $C_O - C_M = 0$ và do dòng rất nhỏ (~10⁻⁵A) nên C_O thực tế không đổi vì thế sau đó dù tăng điện thế thì dòng hầu như không đổi – Dòng này gọi là dòng giới hạn và cường độ phụ thuộc C_O (đoạn CD). Đường cong ABCD gọi là sóng cực phổ.



Sóng cực phổ.

- + Tuy nhiên, thực tế dòng giới hạn gồm 2 thành phần:
 - o Dòng khuếch tán I_{kt} phụ thuộc vào vận tốc khuếch tán, (chênh lệch nồng độ).
 - o Dòng vận chuyển I_{vc} do tác dụng của điện trường (diện tích âm của catốt hút điện tích dương là ion dương).
- + Các phương trình tính toán sau này chỉ áp dụng cho trường hợp khi không còn dòng vận chuyển I_{vc} , tức là dòng giới hạn I_d chỉ hoàn toàn do hiện tượng khuếch tán ($I_d = I_{kt}$)
- + Để loại bỏ dòng vận chuyển người ta thêm vào dung dịch những chất điện li trơ (không có phản ứng ở điện cực) nồng độ tương đối lớn như KCl , Na_2SO_4 , NH_4Cl ... (và các chất tạo phức, dung dịch đậm ...) gọi là “chất nền” cực phổ; các ion K^+ , Na^+ ... tạo thành “tường chắn” điện trường tác dụng lên các ion dương (ion kim loại), nếu điện cực giọt làm catốt.

✓ **Các yếu tố ảnh hưởng đến dạng sóng cực phổ:**

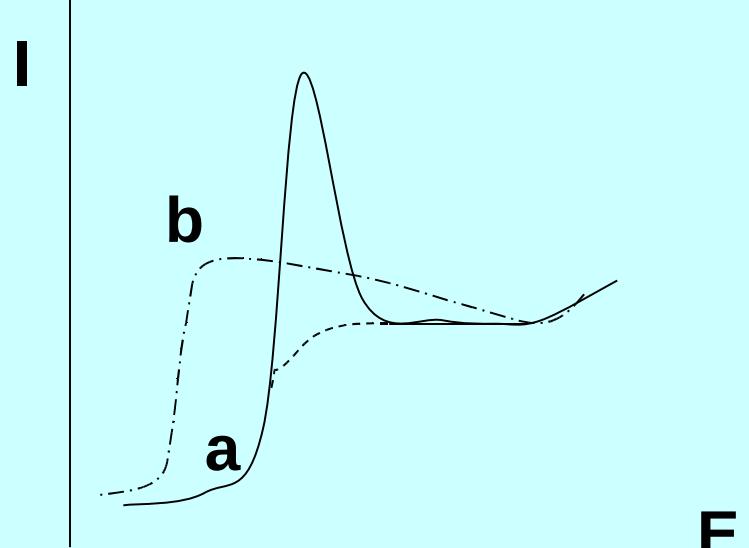
- + Nhiều khi sóng cực phổ bị biến dạng do xuất hiện sự tăng đột ngột dòng khuếch tán, gọi là các “cực đại”: **cực đại xuất hiện trong một khoảng thế hẹp (loại 1),** **cực đại xuất hiện và kéo dài trong một khoảng thế khá rộng (loại 2).**

+ Cực đại loại 1: Sự tăng đột ngột của dòng trong một khoảng thế rất hẹp.

Do chuyển động bề mặt của giọt Hg làm tăng cường độ dòng khuếch tán. Để loại bỏ các cực đại, người ta thêm 1 lượng rất nhỏ các chất hoạt động bề mặt như gelatin, agar...

+ Cực đại loại 2: Sự tăng đột ngột của dòng trong một khoảng thế rộng.

Do trong dung dịch nghiên cứu luôn luôn có oxi hòa tan mà O₂ trong môi trường axit cũng như môi trường kiềm khi bị khử tạo ra 2 sóng.



Các cực đại trên sóng cực phổ

a: **Cực đại loại 1**

b: **Cực đại loại 2**

Để tránh sóng nhiễu của O₂ cần loại bỏ nó trước khi ghi sóng cực phổ. Muốn vậy người ta cho khí trơ sạch O₂ như N₂, H₂, Ar thổi qua dung dịch một thời gian. Trong môi trường kiềm có thể thêm một ít tinh thể Na₂SO₃ tinh khiết vào dung dịch.

– Phân tích bằng phương pháp cực phổ:

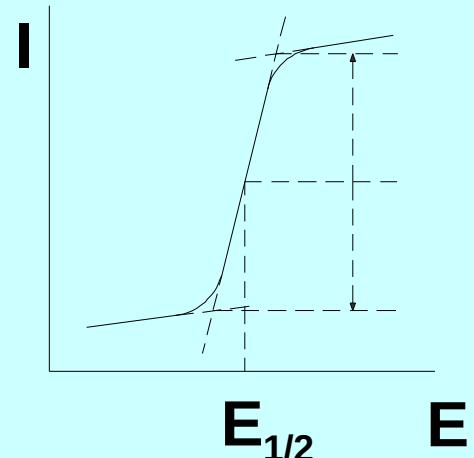
✓ Phân tích định tính:

+ Thể ứng với $\frac{1}{2}$ chiều cao sóng cực phổ là một đại lượng không đổi, chỉ phụ thuộc bản chất các chất nghiên cứu và “chất nền cực phổ”. Do đó có thể dựa vào thể nửa sóng ($\varphi_{1/2}$) để nhận biết các chất (trong thực tế giá trị đo được là $E_{1/2}$ khi so sánh với thể điện cực Calomen có φ không đổi).

+ Có thể tìm $E_{1/2}$ như hình trên hay theo phương trình sóng cực phổ:

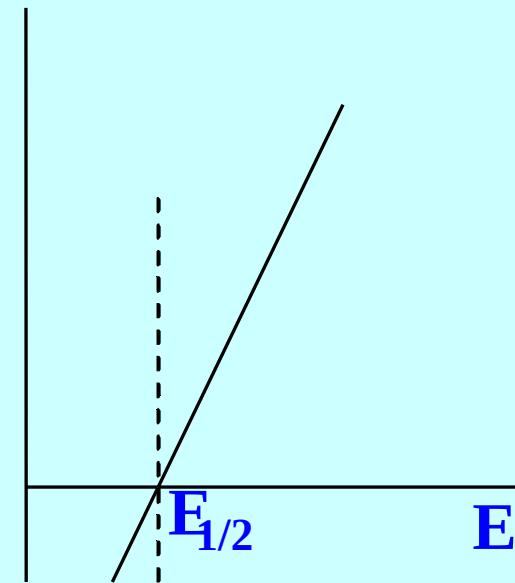
$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (\text{Id: cường độ dòng giới hạn})$$

(khi $I = \frac{1}{2} I_d$, thì $E = E_{1/2}$)



Xác định $E_{1/2}$ trên sóng cực phổ

$$\ln \frac{I_d - I}{I}$$



✓ Phân tích định lượng:

- + Quan hệ giữa I_d và C_M (nồng độ ion kim loại) được biểu diễn bởi phương trình Inkovitch:

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_M$$

Trong đó:

- o n : số e tham gia phản ứng khử ở điện cực.
- o D : hệ số khuếch tán, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- o m : khối lượng Hg chảy ra từ mao quản trong 1 giây ($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)
- o t : thời gian tạo giọt Hg (s), C_M : nồng độ ion kim loại (mmol/l)
- + Nếu duy trì D , m , t không đổi thì phương trình trên có dạng thu gọn: $I_d = K \cdot C_M$

$$d \qquad M$$

$$\text{gọn: } I_d = K \cdot C_M$$

- + Dựa vào hệ thức này có thể xác định nồng độ C_M theo đường chuẩn $I_d - C_M$ hoặc theo những phản ứng chuẩn

II.2.2.6. Phương pháp sắc ký

- Nguyên tắc:
 - + Phương pháp sắc ký là phương pháp tách các chất dựa vào sự phân bố của chúng giữa hai pha động và tĩnh tiếp xúc với nhau nhưng không trộn lẫn. Trong hệ thống sắc ký pha tĩnh không di chuyển, pha động di chuyển qua sắc ký. Các thành phần có trong mẫu phân tích khi tiếp xúc với hai pha tĩnh và động sẽ tương tác với hai pha này và phân bố trong hai pha đó. Sự tương tác này lặp đi lặp lại khi các thành phần này di chuyển theo pha động. Thành phần nào tương tác mạnh (phân bố nhiều) với pha tĩnh sẽ di chuyển chậm, ngược lại thành phần nào tương tác yếu với pha tĩnh (phân bố vào pha tĩnh ít) sẽ di chuyển nhanh. Kết quả là các thành phần có trong mẫu sẽ được tách ra thành từng dải trong pha động.

- + Có nhiều nguyên nhân khác nhau dẫn đến sự phân bố trong hai pha như khả năng hòa tan của các thành phần trong hai pha, khả năng hấp phụ, trao đổi ion, kích thước các phân tử,...nhưng chính sự lặp đi lặp lại hiện tượng hấp phụ - phản hấp phụ của các chất khi dòng pha động chuyển động qua pha tĩnh là nguyên nhân chủ yếu của việc tách sắc ký.
- + Pha động là các lưu thể (các chất ở trạng thái khí hoặc lỏng), pha tĩnh có thể là các chất ở trạng thái lỏng giữ trên một chất mang rắn hoặc rắn.

- Phân loại các phương pháp sắc ký:

- * Tùy theo các dạng pha tĩnh và pha động và cơ chế phân bố người ta có thể chia các phương pháp sắc ký thành một số nhóm chính sau:
 - **Sắc ký lỏng:** Sắc ký lỏng - lỏng; Sắc ký lỏng - rắn
 - **Sắc ký khí:** Sắc ký khí - lỏng; Sắc ký khí - rắn
- * Theo hiện tượng sắc ký: gồm có: sắc ký hấp phụ, sắc ký phân bố, sắc ký trao đổi ion, sắc ký theo loại cỡ.

- Đặc trưng của chất tan:

Tốc độ di chuyển của một chất có thể được đặc trưng bởi hệ số phân bố D của nó giữa hai pha hoặc bởi các đại lượng về sự lưu giữ của chất đó trên pha tĩnh (thời gian lưu, thể tích lưu)

+ Hệ số phân bố:

Hệ số phân bố D được xác định bởi ái lực của chất tan đối với hai pha. Trong sắc ký D là tỷ số nồng độ tổng của chất tan trong pha tĩnh CS và pha động CM:

$$D = CS/CM$$

D càng lớn thì chất đó phân bố càng nhiều trong pha tĩnh và di chuyển càng chậm.

+ Thể tích lưu và thời gian lưu:

o Thời gian lưu tr (retention time) là thời gian từ khi nạp chất tan vào cột sắc ký đến khi xuất hiện nồng độ cực đại ở detector.

o Thể tích lưu tương ứng VR (retention volume) tỷ lệ với tR

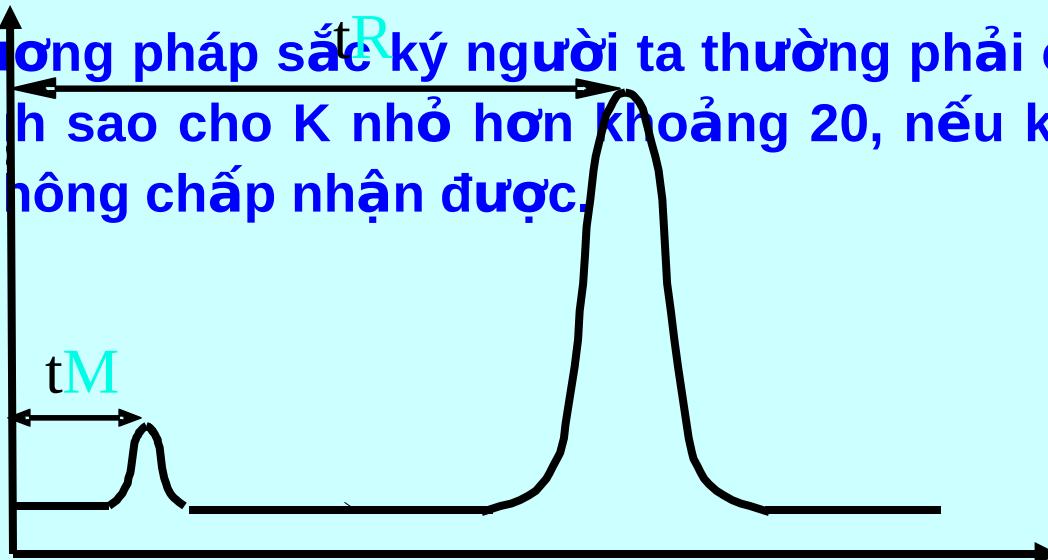
$$VR = tR \times Fc \quad (\text{trong đó } Fc \text{ là lưu tốc, ml/phút})$$

- Gọi t_M là thời gian đi qua cột sắc ký của chất tan không bị lưu, thì đó cũng là thời gian lưu của pha động (coi như thời gian chết). VM gọi là “thể tích chết” cũng chính là thể tích pha động đi qua cột.
- Người ta còn dùng một tham số khác là tỷ số phân bố K, là tỷ số số

$\frac{s}{s} \quad \frac{s}{m} \quad \frac{m}{m}$

mol chất tan trong pha tĩnh và pha động: $K = \frac{(C_s \cdot V_s)}{(C_m \cdot V_m)} = D$

(V/N) . Trong phương pháp sắc ký người ta thường phải chọn điều kiện để d Nồng độ gian lưu c Sắc đồ của một chất



Thời điểm
nạp mẫu

Thời gian lưu, phút

- Sắc ký khí (GC):

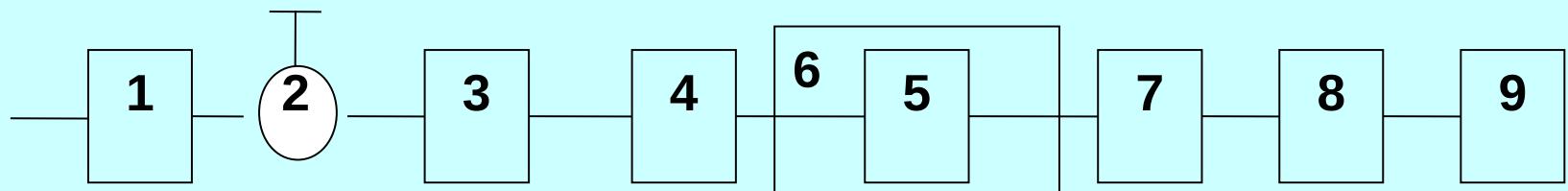
✓ Nguyên tắc:

- + GC dựa trên nguyên tắc sau: khi một hỗn hợp các chất bay hơi được khí mang (pha động) vận chuyển qua cột chứa một chất hấp phụ rắn hoặc thông thường hơn là qua một pha lỏng hấp phụ lên một chất rắn (pha tĩnh), mỗi thành phần hơi đó được phân bố trong khí mang và chất rắn hoặc chất lỏng.
- + Tùy theo thời gian lưu, mỗi thành phần hơi sẽ thoát ra khỏi cột sắc ký ở các thời gian khác nhau và được xác định bởi detector thích hợp, có thể xác định định tính cũng như định lượng.

+ **Ưu điểm :**

- **Khả năng phân tách rất cao, ngay cả đối với những hỗn hợp phức tạp;**
- **Độ nhạy, độ chính xác và độ tin cậy rất cao;**
- **Thời gian phân tích ngắn,**
- **Có thể phân tích hàng loạt.**

✓ Thiết bị GC:



1. Bộ cung cấp khí mang;

3. Bộ đo lưu lượng;

5. Cột sắc ký;

7. Detector;

9. Bộ xử lý tín hiệu

2. Bộ điều chỉnh áp suất;

4. Bộ nạp mẫu;

6. Buồng ổn nhiệt;

8. Bộ khuếch đại điện tử;

+ **Cột sắc ký:** Có hai cột: cột nhồi và cột hở hay cột mao quản

o **Cột nhồi:**

Thường chế tạo dạng ống bằng thép không gỉ, thủy tinh. Đường kính 1,6 – 9,5 mm, chiều dài khoảng 3m. Trong sắc ký khí – rắn vật liệu nhồi cột thường là Silicagel, polime xốp hoặc sàng phân tử như Zeolit. Trong sắc ký khí – lỏng chất nhồi cột đóng vai trò chất mang pha lỏng (pha tĩnh), chất lỏng là chất không bay hơi được tẩm lên chất mang thành một lớp mỏng. Chất lỏng thường dùng là dầu Silicol, polietilen glycol... Chất mang thường là đất Diatomit, gạch chịu lửa nghiền.

o **Cột mao quản:**

Thường dùng là cột mao quản hở, trên thành cột có một lớp chất lỏng mỏng, đều, đường kính trong của cột nhỏ hơn 1mm, chiều dài từ 30 – 90 mm. Cột thường được chế tạo từ kim loại, thủy tinh hoặc chất dẻo.

+ Khí mang:

Trong GC, khí mang là khí dùng để vận chuyển các chất khí nghiên cứu qua cột sắc ký, đó chính là pha động. Khí mang phải là các khí trơ, không tương tác với mẫu, với pha tĩnh, với các bộ phận tiếp xúc, phải có độ tinh khiết cao (ít nhất là 99,995%), phải chọn cho phù hợp với Detector và các yêu cầu khác về phân tích. Ngoài ra phải chọn khí mang có giá thành rẻ và an toàn, tùy từng trường hợp có thể dùng N₂, H₂, He, Ar, O₂ và không khí.

+ Detector:

Ghi các tín hiệu thu được từ quá trình sắc ký, phân tích tín hiệu và biết được các chất cần phân tích, tách.

Trong GC hiện nay người ta sử dụng Detector dẫn nhiệt, Detector ion hóa ngọn lửa, Detector hấp thụ electron

* **Detector ion hóa ngọn lửa (FID: Flame Ionization Detetor):** Dựa vào sự thay đổi độ dẫn điện của ngọn lửa H₂ đặt trong một điện trường khi có chất hữu cơ cần tách chuyển qua. Trong ngọn lửa của riêng H₂ và không khí, độ dẫn điện thấp nên dòng điện đo được bé. Khi có các chất có khả năng ion hóa mạnh hơn từ cột sắc ký ra đi vào ngọn lửa, bị đốt nóng, bị ion hóa, dòng điện sẽ tăng mạnh. Detector này có độ nhạy cao gấp hàng trăm đến hàng nghìn lần so với TCD và phản hồi với hầu hết các chất hữu cơ trừ axit fomic, andehitfomic. Có thể đo được những dòng điện đến 10-12A, phát hiện được đến 10⁻⁹ gam.

* **Detector cộng kết điện tử (ECD: Electron Capture Detector):** Dựa vào ái lực khác nhau của các chất đối với các electron tự do, đặc biệt rất thích hợp đối với các hợp chất Clo hóa, Alkyl chì... có thể xác định được một số thuốc trừ sâu clo hóa đến mức picogam (10-12 gam). Độ nhạy cao.

✓ **Phân tích bằng GC:**

- + **Phân tích định tính:** Từ sắc ký đồ ta sẽ nhận được các tín hiệu ứng với từng cấu tử gọi là các pic sắc ký. Thời gian lưu hay thể tích lưu của pic là đặc trưng định tính cho chất cần tách. So sánh thời gian lưu (thể tích lưu) của mẫu thử với mẫu chuẩn ghi ở cùng điều kiện.
- + **Phân tích định lượng:** Tín hiệu thu được ở Detector tỷ lệ với nồng độ hoặc hàm lượng các cấu tử. Tín hiệu ở đây thường là chiều cao pic, diện tích pic. Để đạt được hiệu quả phân tích đúng, điều cần thiết là phải tách các cấu tử cần nghiên cứu một cách hoàn chỉnh, không có sự xen phủ pic này với pic khác.

✓ **Ứng dụng của phương pháp sắc ký:**

Phân tích sắc ký được ứng dụng để tách phân li, phân tích nhiều hợp chất khác nhau, vô cơ cũng như hữu cơ, đặc biệt là phân tích các hợp chất hữu cơ.

Phương pháp này có thể tách và phân tích nhiều hỗn hợp phức tạp.