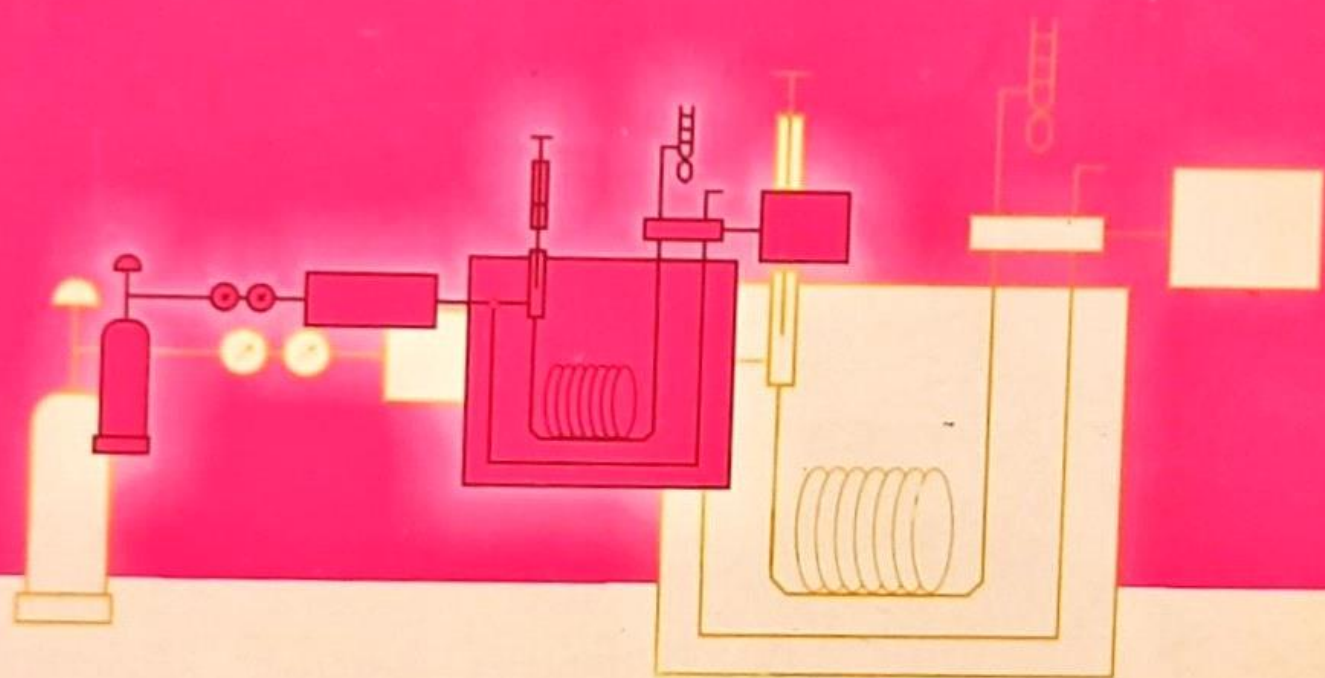


PHẠM HÙNG VIỆT

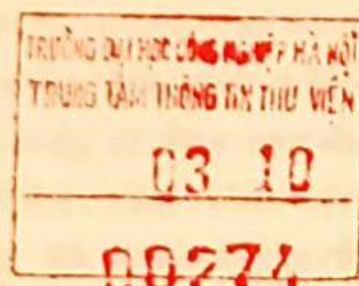


CƠ SỞ
LÝ THUYẾT
CỦA PHƯƠNG PHÁP
SẮC KÝ KHÍ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



PHẠM HÙNG VIỆT



CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Sắc ký khí là một trong những phương pháp phân tích thông dụng và hiệu quả, thuộc nhóm các phương pháp phân tích công cụ. Ngày nay, phương pháp sắc ký khí đã trở thành một công cụ được ứng dụng rất mạnh mẽ trong nhiều ngành khoa học: hóa sinh, sinh học, y học, dược học, hóa học lâm sàng, nghiên cứu xúc tác, hóa học môi trường;... Sắc ký khí không chỉ được coi là công cụ hữu hiệu trong nghiên cứu cơ bản, mà còn có ứng dụng hết sức quan trọng trong kỹ thuật, trong các thiết bị phân tích tự động của ngành công nghiệp hóa chất cũng như trong công nghệ nói chung.

Trong thời gian chuẩn bị cho lớp học sắc ký toàn quốc năm 1988 tổ chức tại Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội (tiền thân của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên ngày nay), chúng tôi mạnh dạn viết cuốn giáo trình này với dụng ý giúp cho các học viên của lớp học hiểu được những vấn đề cơ bản trong sắc ký khí, đồng thời cũng lĩnh hội được những kỹ thuật mới, đặc biệt là trong lĩnh vực sắc ký khí mao quản, "sắc ký khí đa chiều" cũng như các kỹ thuật ghép nối sắc ký khí với các thiết bị giải thích cấu trúc như khối phổ, quang phổ hồng ngoại,...

Sau hơn mười năm giảng dạy chuyên đề "Sắc ký khí" cho sinh viên Khoa Hóa học, tác giả đã tiếp tục hoàn chỉnh giáo trình này và bổ sung thêm chương "Chuẩn bị mẫu cho phân tích sắc ký" và một số phụ chương cần thiết cho việc hiểu thấu đáo các phương pháp xác lập mối quan hệ giữa các đại lượng quan trọng trong phương pháp phân tích sắc ký khí có liên quan đến các giá trị lưu giữ để dễ dàng giải các bài tập tương ứng trong quy trình phân tích sắc ký.

Cuốn sách này còn có thể coi là tài liệu tra cứu giúp ích cho các kỹ sư, các cán bộ kỹ thuật bậc đại học cũng như cho các cán bộ kỹ thuật viên phòng thí nghiệm, những người trong công việc hàng ngày sử dụng phương pháp sắc ký khí. Đối với sinh viên các trường đại học và cao đẳng, cuốn sách này còn có thể được sử dụng làm giáo trình giúp cho họ có một khái niệm tổng quan về lý thuyết, nguyên tắc, phương pháp luận và những khả năng ứng dụng của phương pháp sắc ký khí.

Trong khuôn khổ cuốn sách này, chúng tôi không thể trình bày được hết tất cả các kỹ thuật mới cũng như khả năng ứng dụng rộng lớn của phương pháp sắc ký khí. Và trong khi biên soạn tài liệu, chúng tôi không thể tránh khỏi những thiếu sót về mặt trình bày cũng như về việc chọn lựa thật chính xác các thuật ngữ chuyên môn và danh pháp của chuyên ngành hẹp sắc ký khí. Các hình vẽ được trình bày trong sách, hầu hết chúng tôi sử dụng lại từ các giáo trình và tài liệu nước ngoài về chuyên ngành sắc ký khí. Trong một số hình vẽ, chúng tôi để nguyên các chú thích bằng tiếng Anh hoặc tiếng Đức mà không chuyển thành tiếng Việt để bạn đọc tham khảo và không làm thay đổi ý nghĩa khoa học của thuật ngữ. Chúng tôi hết sức hoan nghênh và cảm ơn về tất cả những ý kiến đóng góp phê bình cũng như khích lệ của bạn đọc.

Nhân dịp này, chúng tôi xin bày tỏ lòng cảm ơn tới các anh chị và các bạn đồng nghiệp đã có nhiều thời gian cộng tác rất hiệu quả và tổ chức các khóa đào tạo dài hạn cũng như ngắn hạn rất bổ ích trong thời gian từ 1975 đến 1990, đặc biệt là GS. Nguyễn Xuân Dũng, GS. Nguyễn Đức Huệ, PGS. Đỗ Quang Huy và KS. Hà Sỹ Uyên thuộc Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Chúng tôi cũng xin chân thành cảm ơn chị Vũ Thị Mai Hương và thạc sĩ Nguyễn Thị Ánh Hoàng đã tận tình giúp đỡ trong việc chế bản và trình bày bản thảo của cuốn sách.

Cuối cùng, chúng tôi bày tỏ lời cảm ơn tới tất cả các bạn đồng nghiệp trong và ngoài Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội đã tạo điều kiện và giúp đỡ dưới mọi hình thức để cuốn sách này được ra mắt bạn đọc kịp thời. Hy vọng cuốn sách sẽ giúp ích ít nhiều cho bạn đọc.

Hà Nội, 1 - 2003

Tác giả

MỤC LỤC

Trang

Lời nói đầu

3

CHƯƠNG 1: NHẬP MÔN SẮC KÝ KHÍ VÀ CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1. Sơ đồ thiết bị sắc ký khí	10
1.2. Những khái niệm và phương trình cơ bản của phương pháp sắc ký khí	11
1.2.1. Sự lưu giữ	11
1.2.2. Năng suất cột tách	16
1.2.3. Hiệu quả cột tách	17
1.2.4. Phương trình Van Deemter	19

CHƯƠNG 2: KỸ THUẬT VÀ PHƯƠNG THỨC LÀM VIỆC CỦA PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ KHÍ

2.1. Các loại khí mang sử dụng trong sắc ký khí	23
2.1.1. Các điểm cần chú ý khi sử dụng khí mang cho các detector khác nhau	24
2.1.2. Các đặc điểm của một số khí thường được sử dụng trong sắc ký khí	24
2.2. Cột tách sắc ký khí	25
2.2.1. Phương pháp tẩm pha tĩnh trên chất mang	27
2.2.2. Phương pháp nhồi cột tách	28
2.2.3. Chất mang cho sắc ký khí cột nhồi	30
2.2.4. Pha tĩnh	33
2.2.5. Một số pha tĩnh thường sử dụng	34
2.3. Nguyên lý hoạt động của các loại detector trong sắc ký khí	35
2.3.1. Detector dẫn nhiệt (TCD)	35
2.3.2. Detector ion hóa ngọn lửa (FID)	37
2.3.3. Detector cộng kết điện tử (ECD)	39
2.3.4. Detector nitơ - photpho (NPD)	41
2.3.5. Detector quang kế ngọn lửa (FPD)	42

2.3.6. Các thông số quan trọng của detector	43
2.4. Quá trình sắc ký khí	44
2.4.1. Chọn kiểu cột tách	45
2.4.2. Chọn pha tĩnh	45
2.4.3. Chọn kích thước cột tách	45
2.4.4. Chọn và phối hợp detector	47
2.4.5. Chọn khí mang	47
2.4.6. Điều khiển nhiệt độ cột tách	47

CHƯƠNG 3: SẮC KÝ KHÍ MAO QUẢN

3.1. Cơ sở lý thuyết của sắc ký khí mao quản	54
3.2. Đánh giá chất lượng cột mao quản	60
3.2.1. Đánh giá cột mao quản trên cơ sở năng suất tách	61
3.2.2. Đánh giá cột mao quản theo phương pháp chuẩn Grob	64
3.3. Phương pháp chế tạo cột mao quản	68
3.3.1. Vật liệu và phương pháp kéo cột mao quản	68
3.3.2. Xử lý cột mao quản trước khi tẩm	71
3.3.3. Phương pháp tẩm pha tĩnh lên cột mao quản	75
3.4. Kỹ thuật tiến hành sắc ký khí mao quản	78
3.4.1. Gá nối cột mao quản	78
3.4.2. Bộ phận bơm mẫu	80
3.4.3. Các kỹ thuật sử dụng xyranh để bơm mẫu	85
3.4.4. Phát hiện mẫu trong sắc ký khí mao quản	86

CHƯƠNG 4: CHUẨN BỊ MẪU CHO PHÂN TÍCH SẮC KÝ

4.1. Kỹ thuật tách và làm giàu sử dụng các phương pháp vật lý	90
4.2. Kỹ thuật tách và làm giàu sử dụng phương pháp chiết dung môi	96
4.3. Làm sạch mẫu bằng sắc ký lỏng-rắn	102
4.4. Sử dụng chất nội chuẩn	105
4.5. Kỹ thuật hấp phụ bề mặt dùng để làm giàu lượng vết từ dung dịch loãng	106
4.5.1. Phương pháp chiết pha rắn	107

4.5.2. Các chất hấp phụ cacbon	111
4.5.3. Các chất hấp phụ cao phân tử (polyme) dạng lưới có lỗ xốp	112
4.5.4. Các chất hấp phụ polyuretan	115
4.5.5. Các chất hấp phụ pha liên kết	116
4.5.6. Các nhựa trao đổi ion	116
4.5.7. Phương pháp vi chiết pha rắn	118
4.6. Kỹ thuật dẫn xuất hóa	120
4.6.1. Dẫn xuất ankylsilyl	121
4.6.2. Dẫn xuất haloankylaxyl	124
4.6.3. Este hóa	125
4.6.4. Ankyt hóa	126
4.6.5. Dẫn xuất chứa pentaflorophenyl	127

CHƯƠNG 5: PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH TRONG SẮC KÝ KHÍ

5.1. Phân tích định tính theo các thông số lưu	129
5.2. Các giá trị lưu giữ của các đại diện dãy đồng đẳng	130
5.3. Hệ thống chỉ số lưu theo Kovats	132
5.4. Liên hệ giữa các giá trị lưu và cấu trúc của các hợp chất	134
5.4.1. So sánh chỉ số lưu của hai hợp chất trong cùng một pha tĩnh	135
5.4.2. So sánh chỉ số lưu của một hợp chất trên hai pha tĩnh khác nhau	136
5.5. Đặc trưng hóa độ phân cực và sự lựa chọn pha tĩnh trên cơ sở các hằng số Rohrschneider và McReynolds	138

CHƯƠNG 6: PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG TRONG SẮC KÝ KHÍ

6.1. Cơ sở cần thiết để đánh giá định lượng	145
6.2. Đánh giá tín hiệu của detector - xác định diện tích pic	146
6.2.1. Phương pháp dùng thiết bị đo diện tích	146
6.2.2. Tính diện tích tam giác bằng phương pháp thủ công	147
6.2.3. Phương pháp cắt sắc đồ và cân trọng lượng	148
6.2.4. Phương pháp sử dụng tích phân kế	148
6.3. Các phương pháp tính toán định lượng và chuẩn hóa	148
6.3.1. Phương pháp quy về 100%	148

6.3.2. Phương pháp ngoại chuẩn	149
6.3.3. Phương pháp nội chuẩn	149
6.4. Hệ số hiệu chỉnh và cách xác định	150

CHƯƠNG 7: CÁC KỸ THUẬT PHỤ TRỢ

7.1. "Sắc ký khí đa chiều"	155
7.1.1. Cách rút ngắn thời gian phân tích bằng hệ thống nhiều cột tách và các khóa chuyển đổi	155
7.1.2. Ứng dụng kỹ thuật "bẫy lạnh" để làm giàu mẫu	158
7.1.3. Kỹ thuật tuần hoàn nhằm kéo dài cột tách mà không cần phải thổi ngược cột	159
7.1.4. Kỹ thuật cắt trung tâm	160
7.1.5. Kỹ thuật không gian hơi	160
7.2. Liên hợp phương pháp sắc ký khí với các phương pháp vật lý xác định cấu trúc	161
7.2.1. Liên hợp sắc ký khí / khối phổ kế	162
7.2.2. Liên hợp sắc ký khí / khối phổ hồng ngoại	165

CHƯƠNG 8: PHỤ CHƯƠNG

8.1. Xác định thời gian chết từ thời gian lưu của 3 cấu tử thuộc cùng một dãy đồng đẳng	167
8.2. Xác định mối quan hệ cơ bản giữa hiệu suất phân giải, năng suất tách, độ chọn lọc của pha tĩnh và hệ số dung lượng	169
8.3. Xác định độ dày của lớp phim pha tĩnh từ các dữ liệu của quá trình tẩm cột bằng phương pháp tĩnh	172
TÀI LIỆU THAM KHẢO	174