

Phạm Luận

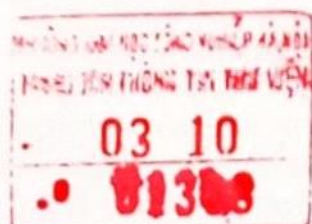
HÓA HỌC
PHÂN TÍCH
HIỆN ĐẠI

Phương pháp phân tích SẮC KÝ VÀ CHIẾT TÁCH



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

PHẠM LUẬN



PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH SẮC KÝ VÀ CHIẾT TÁCH

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

LỜI TỰA

Hóa học phân tích là ngành khoa học có sự tích hợp cao của nhiều ngành khoa học tự nhiên như: hóa học, vật lý, toán học, tin học, sinh học, môi trường, ... Nhiệm vụ cơ bản của hóa học phân tích bao gồm phân tích định tính để xác định thành phần hay cấu trúc của mẫu, phân tích định lượng hay để phân tách các chất và điều chế các hợp chất siêu tinh khiết... Vì thế hóa học phân tích luôn đóng vai trò quan trọng trong khoa học, kỹ thuật, trong nghiên cứu, trong xã hội như công tác điều tra, phát triển tiềm năng, khai thác tài nguyên khoáng sản, đánh giá chất lượng sản phẩm, ...

Các phương pháp và kỹ thuật trong hóa học phân tích ở nước ta đã được phát triển và ứng dụng từ nhiều năm nay. Tại các phòng thí nghiệm của các đơn vị đào tạo, viện nghiên cứu và nhà máy sản xuất đều được trang bị các hệ thống thiết bị phân tích trong và ngoài nước, từ cổ điển đến hiện đại, từ đơn giản đến phức tạp. Tuy nhiên các tài liệu tiếng Việt giới thiệu đầy đủ về cơ sở lý thuyết của các phương pháp phân tích và hướng dẫn cụ thể về từng kỹ thuật phân tích thì vẫn chưa có hoặc chưa đầy đủ nên là một thực tế khó khăn cho việc đào tạo, ứng dụng và phát triển ngành hóa học phân tích hiện nay ở nước ta.

Xuất phát từ thực tế đó, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội xin giới thiệu cùng bạn đọc Bộ sách chuyên ngành về “HÓA HỌC PHÂN TÍCH HIỆN ĐẠI” gồm 6 cuốn:

1. Phương pháp phân tích phổ nguyên tử.
2. Phương pháp phân tích phổ phân tử.
3. Phương pháp phân tích sắc ký và chiết tách.
4. Phương pháp xử lý và chuẩn bị mẫu phân tích.
5. Hóa học phân tích cơ sở.
6. Phương pháp phân tích điện hóa.

Tác giả của bộ sách này là Nhà giáo Ưu tú – GS. TS. Phạm Luận, người đã nhiều năm giảng dạy, nghiên cứu và làm việc trong lĩnh vực Hóa học phân tích. Bộ sách là một phần thành tựu của tác giả – người luôn tâm huyết với việc biên soạn các cuốn sách chuyên ngành để lưu truyền lại cho xã hội những kiến thức và kinh nghiệm quý báu đã được đúc kết trong sự nghiệp của ông. Tôi tin rằng Bộ sách này sẽ là công cụ đặc biệt hữu ích, là cẩm nang kiến thức về lý thuyết và thực hành “HÓA HỌC PHÂN TÍCH HIỆN ĐẠI” cho các sinh viên, giảng viên, nghiên cứu viên và các cán bộ làm việc liên quan đến lĩnh vực phân tích.

Nhân dịp ra mắt 3 cuốn đầu tiên của Bộ sách, trước tiên tôi xin trân trọng cảm ơn tác giả – NGƯT. GS. TS. Phạm Luận tuy đã ở tuổi 76 nhưng vẫn dành toàn bộ tâm huyết và công sức để hoàn thiện bản thảo của Bộ sách này. Tôi cũng xin cảm ơn các cán bộ của Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội đã rất nỗ lực và tận tâm để thực hiện xuất bản Bộ sách. Đặc biệt tôi xin chân thành cảm ơn ông Hoàng Anh Tuấn – Phó Chủ tịch Hội đồng các Phòng thử nghiệm Việt Nam – VINALAB, đã giúp đỡ và đóng góp kinh phí để biến các ý tưởng, kế hoạch ban đầu của chúng tôi thành những cuốn sách được xuất bản rất đẹp và có giá trị khoa học – xã hội cao.

Bộ sách có thể còn có thiếu sót hay hạn chế nào đó, chúng tôi rất mong nhận được sự góp ý từ bạn đọc để tác giả và Nhà xuất bản tiếp thu và bổ sung cho những lần xuất bản tiếp theo.

Xin trân trọng giới thiệu cùng bạn đọc!

GIÁM ĐỐC – TỔNG BIÊN TẬP
NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

TS. PHÙNG LAN HƯƠNG

LỜI NÓI ĐẦU

Sắc ký và tách chiết là các kỹ thuật tách và xác định các chất trong Hóa học phân tích hiện đại, nó bao gồm sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC), điện di mao quản hiệu năng cao (HPCE), sắc ký khí (GC) và các kỹ thuật chiết lỏng – lỏng (LLE_x), chiết pha rắn (SPE). Các kỹ thuật sắc ký và tách chiết này là một phần quan trọng của Hóa học phân tích hiện đại, đặc biệt là trong phân tích lượng nhỏ và lượng vết các chất.

Sắc ký lỏng hiệu năng cao, sắc ký khí, điện di mao quản là những kỹ thuật tách và xác định đồng thời các chất trong một hỗn hợp mẫu.

Trong khoảng 20 năm qua, HPLC, HPCE, GC và các kỹ thuật chiết tách đã và đang được phát triển rất nhanh và ứng dụng đạt hiệu quả cao trong việc tách, phân tích định tính và định lượng các chất khác nhau từ vô cơ đến hữu cơ, mà sắc ký cổ điển không đáp ứng được, như độ nhạy cao, tốc độ phân tích cao, cần ít mẫu, tách và xác định đồng thời được nhiều chất trong một hỗn hợp mẫu.

Ngày nay, tổ hợp cả sắc ký khí (GC), sắc ký lỏng áp suất cao (HPLC), điện di mao quản hiệu năng cao (HPCE) đã cho phép chúng ta giải quyết được nhiều vấn đề thực tế của phân tích. Nhất là trong khoảng 15 năm trở lại đây, sự phát triển và ứng dụng của kỹ thuật phân tích HPLC, GC và HPCE đã đi vào mọi lĩnh vực của Hoá học phân tích, từ đa lượng đến vi lượng, cũng như điều chế.

Ở các nước tiên tiến, nhiều phòng thí nghiệm HPLC, HPCE, GC đã được xây dựng để phục vụ thực tế nghiên cứu và sản xuất công nông nghiệp, địa chất, y dược học và phân tích môi trường. Nhiều sách chuyên sâu về kỹ thuật phân tích này đã được biên soạn. Nhiều hội nghị khoa học quốc tế đã được tổ chức hằng năm. Phải nói rằng, kỹ thuật phân tích HPLC, GC và HPCE đã trở thành một nhóm trong các kỹ thuật phân tích hiện đại quan trọng, có hiệu quả cao để xác định các chất hàm lượng nhỏ và vết.

Ở nước ta, kỹ thuật phân tích GC, HPLC và HPCE cũng đã và đang được nghiên cứu và phát triển cũng như ứng dụng trong một số lĩnh vực khác nhau của nghiên cứu khoa học và sản xuất. Một số viện nghiên cứu khoa học, trường đại học, trung tâm đã có các hệ thống trang bị về kỹ thuật phân tích GC, HPLC và HPCE hoặc do nước ta tự đầu tư, hoặc được sự viện trợ của nước ngoài theo các chương trình hợp tác nghiên cứu khoa học và đào tạo. Một số cán bộ khoa học và kỹ thuật viên của ta cũng đã được đến các nước tiên tiến để học tập, tu nghiệp hay trao đổi nghiên cứu về các kỹ thuật phân tích này. Song hiện nay còn rất nhiều cán bộ chưa được đào tạo học tập một cách có hệ thống, họ muốn tìm hiểu và học tập cũng như sử dụng kỹ thuật phân tích GC, HPLC hay HPCE cho công việc của mình, nhưng lại bị hạn chế về ngoại ngữ hoặc không có điều kiện ra nước ngoài tu nghiệp. Các tài liệu về kỹ thuật này lại quá hiếm, chưa có bằng tiếng Việt, mà chủ yếu là bằng tiếng Anh, Đức, Pháp và Nga. Đây là một thực tế khó khăn cho việc ứng dụng và phát triển kỹ thuật GC, HPLC và HPCE hiện nay ở nước ta của nhiều cán bộ và kỹ thuật viên phân tích, mặc dù nhiều cơ sở đã có trang bị đầy đủ các loại máy móc, song sự hiểu biết cơ sở lý thuyết của kỹ thuật phân tích GC, HPLC và HPCE còn bị hạn chế.

Xuất phát từ thực tế đó, tác giả mạnh dạn biên soạn cuốn sách cơ sở **"Phương pháp phân tích sắc ký và chiết tách"** để góp phần phục vụ công tác đào tạo sinh viên đại học, thạc sỹ, tiến sỹ về chuyên ngành Hoá phân tích và đáp ứng một phần nào nhu cầu của nhiều cán bộ đang muốn tìm hiểu về kỹ thuật phân tích GC, HPLC, HPCE và các kỹ thuật chiết tách trong phân tích, cũng như một số bạn đọc cần tìm hiểu và học hỏi về các kỹ thuật phân tích này. Nội dung cuốn sách gồm những chương chính như sau:

1. Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC);
2. Điện di mao quản hiệu năng cao (HPCE);
3. Sắc ký khí (GC);
4. Các kỹ thuật chiết tách (LLEx, SPE, GCEx).

Vì đây là cuốn sách đầu tiên về lĩnh vực này được biên soạn bằng tiếng Việt nên chắc chắn không thể tránh khỏi những thiếu sót nhất định. Tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của tất cả các bạn đọc, các bạn đồng nghiệp xa gần để có thể bổ sung hoàn thiện nội dung sách cho những lần xuất bản sau.

Nhân dịp xuất bản sách, tác giả xin chân thành cảm ơn GS. TS. H. Poppe, GS. TS. J.C. Kraak, PGS. TS. Phạm Gia Huệ, GS. TS. Nguyễn Đức Huệ, PGS. TS. Nguyễn Văn Ri, TS. W.Th. Kook, KS. W. J. Elgersma, KS. R. Oster Vink,... đã có nhiều ý kiến đóng góp cho việc xây dựng nội dung cuốn sách này.

Tác giả
GS. TS. PHẠM LUẬN

MỤC LỤC

Lời tựa.....	3
Lời nói đầu	5
Bảng các chữ viết tắt	13
Chương 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT SẮC KÝ LÒNG HIỆU NĂNG CAO.....	21
1.1. Những khái niệm về kỹ thuật tách sắc ký	21
1.1.1. Những khái niệm về kỹ thuật sắc ký.....	21
1.1.2. Nguyên tắc cấu tạo của hệ thống HPLC	23
1.1.3. Phân loại mức độ tách của HPLC	25
1.1.4. Nguyên tắc của quá trình sắc ký trong cột tách.....	25
1.2. Cơ sở lý thuyết của kỹ thuật HPLC	28
1.2.1. Khái quát quá trình tách sắc ký	28
1.2.2. Các đại lượng đặc trưng của HPLC	28
1.2.3. Pha tĩnh trong HPLC	48
1.2.4. Pha động trong HPLC	64
1.2.5. Lực rửa giải và thành phần pha động.....	72
1.2.6. Các cân bằng động học trong cột tách HPLC	77
1.2.7. Ảnh hưởng của cấu trúc phân tử chất tan.....	82
1.2.8. Ảnh hưởng của thể tích mẫu nạp vào cột tách.....	85
1.2.9. Rửa giải có gradient thành phần pha động	87
1.2.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	89
1.2.11. Độ chọn lọc của hệ pha HPLC	91
1.2.12. Tách trên hai cột kế tiếp nhau	93
1.2.13. Tối ưu hóa các điều kiện cho quá trình sắc ký	95
1.2.14. Chế tạo cột tách và kiểm tra cột tách	99
1.3. Trang thiết bị của kỹ thuật HPLC	102
1.3.1. Khái quát chung.....	102
1.3.2. Bơm cao áp trong HPLC	104
1.3.3. Van bơm mẫu trong HPLC	108
1.3.4. Cột tách sắc ký	109
1.3.5. Các loại detector trong HPLC	111

1.4. Phân tích định tính và định lượng bằng HPLC	134
1.4.1. Phân tích định tính	134
1.4.2. Phân tích định lượng	136
1.4.3. Phân tích bán định lượng	141
1.4.4. Một số kỹ thuật phụ trợ trong HPLC	143
1.5. Sự phát triển của HPLC lên UHPLC	146
1.5.1. Yêu cầu thực tế của tách và phân tích HPLC	146
1.5.2. Sự phát triển HPLC lên UHPLC	147
1.5.3. Phần mềm (chương trình) điều khiển	153
1.5.4. Ví dụ các sản phẩm mới của UHPLC	153
1.5.5. Các ưu nhược điểm và phạm vi ứng dụng UHPLC	154
1.6. Kỹ thuật HPLC trong phân tích định dạng	156
1.7. Một số ví dụ ứng dụng HPLC và UHPLC	166
1.8. Ví dụ một số máy HPLC và UHPLC	177
Tài liệu tham khảo	183
Chương 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT ĐIỆN DI MAO QUẢN HIỆU NĂNG CAO	185
2.1. Đại cương về điện di mao quản	185
2.1.1. Sự ra đời và phát triển của kỹ thuật điện di	185
2.1.2. Đặc điểm của HPCE	186
2.1.3. Tình hình hiện nay của HPCE	187
2.1.4. Nguyên tắc của sắc ký điện di mao quản	187
2.1.5. Sự phân loại hay các kiểu (mode) của HPCE	192
2.2. Cơ sở lý thuyết của điện di mao quản	193
2.2.1. Sự điện di của chất tan trong mao quản	193
2.2.2. Thế điện di V và lực điện di E	197
2.2.3. Dung dịch đệm pH và pha động trong HPCE	199
2.2.4. Mao quản (cột tách) trong HPCE	210
2.2.5. Lớp điện kép trên thành mao quản	214
2.2.6. Dòng điện thẩm (EOF)	216
2.2.7. Các thông số phân tích của HPCE	231
2.2.8. Hiệu ứng nhiệt và sự Gradient nhiệt độ trong mao quản	252
2.2.9. Sự tương tác của chất tan với thành mao quản	261
2.2.10. Sự phân tán vùng chất mẫu do điện tích gây ra	269
2.2.11. Chất hoạt động bề mặt dùng trong HPCE	271
2.2.12. Độ chọn lọc trong HPCE	275
2.2.13. Dung môi hữu cơ trong HPCE	276

2.2.14. Nạp mẫu và vùng mẫu trong mao quản	276
2.2.15. Các kiểu điện di mao quản	281
2.2.16. Khái quát các yếu tố ảnh hưởng trong HPCE	310
2.2.17. Tối ưu hóa các điều kiện cho HPCE.....	314
2.3. Các trang bị máy móc của HPCE	315
2.3.1. Nguyên tắc cấu tạo của một hệ HPCE	316
2.3.2. Các bộ phận và nhiệm vụ của nó	317
2.4. Phân tích định tính bằng HPCE.....	329
2.4.1. Nguyên tắc của phân tích định tính	329
2.4.2. Cách tiến hành phân tích định tính	329
2.5. Phân tích định lượng bằng HPCE.....	331
2.5.1. Nguyên tắc và phương trình cơ bản.....	331
2.5.2. Các phương pháp định lượng	333
2.5.3. Phân tích bán lượng theo cách đo tổng diện tích S của pic	337
2.6. Một số ví dụ của HPCE	339
Tài liệu tham khảo.....	349
Chương 3. NHỮNG VẤN ĐỀ CƠ SỞ CỦA KỸ THUẬT PHÂN TÍCH SẮC KÝ KHÍ.....	351
3.1. Đại cương về sắc ký khí, GC	351
3.1.1. Các định nghĩa và khái niệm về sắc ký	351
3.1.2. Cột tách sắc ký khí và pha tĩnh.....	354
3.1.3. Pha động (MP) của GC	355
3.1.4. Thực hiện quá trình tách sắc ký	355
3.1.5. Hệ thống máy (trang bị) của GC.....	356
3.1.6. Phát hiện các chất trong GC.....	358
3.1.7. Các đặc trưng của GC.....	360
3.1.8. Sự phát triển của GC.....	361
3.2. Các quá trình tách trong cột sắc ký khí.....	364
3.2.1. Các tương tác trong cột tách GC.....	364
3.2.2. Cân bằng động học trong cột tách GC	365
3.2.3. Các loại cân bằng động học trong cột tách	367
3.3. Các đại lượng đặc trưng của GC	369
3.3.1. Thời gian lưu (Retention Time).....	369
3.3.2. Hệ số tách của hai chất kề nhau	370
3.3.3. Sự phân bố và hệ số phân bố K_{pb} của chất tan X_i	372
3.3.4. Hệ số dung lượng k'_i (Capacity Factor)	374
3.3.5. Tốc độ pha động.....	377

3.3.6. Độ phân giải trong GC, R	380
3.3.7. Nồng độ chất trên pic sắc ký	382
3.3.8. Chiều cao đĩa (H) và số đĩa (N) của cột tách GC	384
3.3.9. Điều khiển nhiệt độ trong kỹ thuật tách GC	391
3.4. Pha tĩnh của GC	397
3.4.1. Pha tĩnh và cột tách của GC	397
3.4.2. Chất nền để chế tạo pha tĩnh trong GC	402
3.4.3. Các loại cột tách của GC	403
3.4.4. Phương pháp tẩm pha tĩnh lỏng lên chất mang	409
3.4.5. Các phương pháp nhồi pha tĩnh vào cột tách	412
3.5. Pha động trong GC	415
3.5.1. Yêu cầu của pha động trong GC	415
3.5.2. Các loại pha động (khí mang) của GC	415
3.6. Các loại DETECTOR dùng trong GC	419
3.6.1. Detector đo độ dẫn nhiệt, TCD	420
3.6.2. Detector ion hóa ngọn lửa	422
3.6.3. Detector bắt điện tử, ECD	423
3.6.4. Detector khối phổ, MMD	424
3.6.5. Các loại detector khác	434
3.6.6. Sự ghép nối GC với các detector khác nhau	435
3.7. Phương pháp nạp mẫu vào cột tách GC	437
3.7.1. Khái quát chung	437
3.7.2. Các yêu cầu của việc nạp mẫu vào cột tách GC	438
3.7.3. Các phương pháp nạp mẫu	439
3.8. Những yếu tố ảnh hưởng trong GC	445
3.9. Tối ưu hóa các điều kiện cho hệ tách GC	449
3.9.1. Chọn cột loại pha tĩnh	449
3.9.2. Chọn chiều dài cột tách	449
3.9.3. Chọn pha động (khí mang)	450
3.9.4. Chọn phương pháp và các điều kiện nạp mẫu	450
3.9.5. Chọn chế độ chạy sắc ký	450
3.9.6. Chọn các điều kiện và trang bị phát hiện chất	451
3.9.7. Xem xét các yếu tố ảnh hưởng khác có thể có	451
3.9.8. Phương pháp và điều kiện xử lý chuẩn bị mẫu	451
3.10. Phân tích định tính	451
3.10.1. Nguyên tắc chung	451

3.10.2. Phương pháp định tính.....	452
3.11. Phân tích bán định lượng theo diện tích PIC, S	453
3.11.1. Nguyên tắc chung.....	453
3.11.2. Cách tiến hành	454
3.11.3. Định lượng theo phép đo tổng diện tích pic, S	455
3.12. Phân tích định lượng	455
3.12.1. Phương trình định lượng và nguyên tắc.....	455
3.12.2. Các phương pháp định lượng	456
3.13. Một số kỹ thuật phụ trợ trong GC	462
3.13.1. Kỹ thuật GC đa chiều	462
3.13.2. Kỹ thuật GC có thể hóa	463
3.13.3. Các kỹ thuật dẫn xuất hóa trong phân tích GC.....	465
3.14. Ghép nối hệ GC với các DETECTOR để định dạng	468
3.15. Chuẩn bị mẫu cho GC	471
3.15.1. Kỹ thuật chiết lỏng – lỏng	471
3.15.2. Làm sạch và làm giàu chất phân tích	479
3.16. Sắc ký khí khối phổ phân tích các HCBVTV.....	481
3.16.1. Xác định các HCBVTV trong dược liệu	482
3.16.2. Xác định các HCBVTV trong mẫu đất	491
3.17. Một số ví dụ khác về phân tích GC	497
3.18. Ví dụ một số hệ máy GC và các đặc trưng của nó	504
Tài liệu tham khảo.....	513
Chương 4. MỘT SỐ VẤN ĐỀ CƠ SỞ CỦA SỰ CHIẾT TRONG PHÂN TÍCH.....	515
4.1. Những vấn đề cơ bản của sự chiết	515
4.1.1. Khái niệm về sự chiết.....	515
4.1.2. Hằng số phân bố và hệ số chiết	515
4.1.3. Phân loại các hệ chiết	528
4.1.4. Quy luật phân bố và cân bằng chiết	530
4.1.5. Giải chiết (giải hấp) chất phân tích X_i ra khỏi pha chiết	542
4.2. Các kỹ thuật và phương pháp cách chiết	545
4.2.1. Các cách chiết.....	545
4.2.2. Các dạng hợp chất chiết được.....	548
4.3. Trang thiết bị của các kỹ thuật chiết.....	549
4.4. Các kỹ thuật chiết trong phân tích.....	555
4.4.1. Kỹ thuật chiết lỏng – lỏng	555

4.4.2. Kỹ thuật chiết pha rắn (chiết lỏng – rắn)	572
4.4.3. Kỹ thuật vi chiết pha rắn	609
4.4.4. Kỹ thuật chiết pha khí, hệ chiết khí – rắn	630
4.4.5. Chiết pha rắn (SPE và SPME) trong phân tích môi trường	634
4.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chiết	636
4.5.1. Hệ số phân bố và nồng độ chất cần chiết	636
4.5.2. Môi trường pH của mẫu chiết	638
4.5.3. Nhiệt độ chiết	641
4.5.4. Tốc độ nạp mẫu và giải chiết	642
4.5.5. Dung môi giải chiết	643
4.5.6. Chất tạo phức và nồng độ của nó	644
4.5.7. Chất nền của mẫu	644
4.5.8. Nồng độ muối tan trong mẫu	645
4.5.9. Thời gian chiết	646
4.5.10. Các chất khác có trong mẫu và sự chiết cạnh tranh	648
4.6. Các cách nâng cao độ chọn lọc và hiệu suất chiết	649
4.6.1. Chọn hệ dung môi chiết hay chất chiết pha rắn	649
4.6.2. Sử dụng phản ứng xúc tác	651
4.6.3. Dùng phương pháp cộng chiết	651
4.6.4. Thay đổi dạng hợp chất của chất cần chiết	651
4.6.5. Dùng cơ chế chiết liên hợp	652
4.6.6. Dùng hiệu ứng trợ chiết của muối điện ly	652
Tài liệu tham khảo	653
PHỤ LỤC	655
MỘT SỐ THIẾT BỊ MINH HỌA	779
CHỈ MỤC	787