

GS. TS. PHẠM LUẬN

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH
PHỔ NGUYÊN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

GS. TS. PHẠM LUẬN

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ NGUYÊN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

Bản quyền thuộc về trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Mọi hình thức xuất bản, sao chép mà không có sự cho phép bằng văn bản của trường là vi phạm pháp luật.

Mã số: 58 – 2013/CXB/125 – 01/BKHN

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Phạm Luận

Phương pháp phân tích phổ nguyên tử / Phạm Luận. - H. : Bách khoa Hà Nội, 2013. - 560tr. : hình vẽ, bảng ; 27cm

Thư mục sau mỗi phần

ISBN 9786049113758

1. Vật lí 2. Phổ nguyên tử 3. Phương pháp phân tích
539.2 - dc14

BKG0007p-CIP

LỜI NÓI ĐẦU

Phương pháp phân tích phổ nguyên tử, phép đo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử (AES + AAS) là những kỹ thuật phân tích hóa lý đã và đang được phát triển và ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều ngành khoa học kỹ thuật, vật lý, hóa học, trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, y dược, địa chất, môi trường.... Đặc biệt ở các nước phát triển, phương pháp phân tích phổ nguyên tử đã trở thành một trong các hệ phương pháp phân tích có hiệu quả trong việc xác định lượng vết các kim loại trong nhiều đối tượng khác nhau như đất, nước, không khí, thực phẩm, kim loại,... Hiện nay trong công tác nghiên cứu bảo vệ môi trường, phương pháp phân tích này là một công cụ tốt phục vụ đắc lực cho công việc phát hiện và xác định các kim loại nặng độc hại trong các đối tượng đất, nước, không khí và sinh học. Đến nay trên thế giới đã có hàng trăm phương pháp (quy trình) phân tích tiêu chuẩn dựa trên cơ sở của hai kỹ thuật phân tích phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử.

Ở nước ta, kỹ thuật phân tích phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử cũng đã phát triển và đang được ứng dụng trong khoảng hai chục năm gần đây. Một số phòng thí nghiệm đã được trang bị các hệ thống máy đo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử, hoặc do nhà nước đầu tư, hoặc do viện trợ của nước ngoài theo các chương trình hợp tác nghiên cứu khoa học khác nhau. Vì thế chúng ta đã có máy đo phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử của nhiều hãng, nhiều model khác nhau từ đơn giản đến hoàn chỉnh. Một số cán bộ khoa học kỹ thuật của các Viện, các trường Đại học đã được ra nước ngoài (Anh, Pháp, Đức, Hà Lan, Nga) để học tập, nghiên cứu và đào tạo. Song đại đa số không có điều kiện đó, nhưng họ lại rất cần được cung cấp các kiến thức về kỹ thuật phân tích phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử, để phục vụ cho công việc hiện tại của mình. Mặt khác, hầu hết các tài liệu và sách về hai kỹ thuật phân tích này lại chỉ có bằng tiếng Anh, Pháp, hoặc Nga. Thêm vào đó, hiện tại chúng ta chưa có cuốn sách cơ sở lý thuyết nào viết bằng tiếng Việt về hai kỹ thuật phân tích phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử, giúp các cán bộ học tập và nâng cao tay nghề, phục vụ cho nhu cầu phân tích của các ngành khoa học và kinh tế hiện nay của đất nước đang từng ngày phát triển và đổi mới cùng với sự phát triển kinh tế thế giới.

Do thực tế đó, trước tiên để đóng góp cho công tác đào tạo sinh viên trên hai lĩnh vực phân tích quang phổ cho các ngành khoa học cơ bản của các trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Đại học Quốc gia Hà Nội và các trường Đại học khác. Cũng như tạo điều kiện cho một số cán bộ khoa học kỹ thuật, kỹ thuật viên phân tích trong các phòng thí nghiệm có tài liệu học tập tham khảo thuận lợi bằng tiếng Việt, tác giả mạnh dạn biên soạn cuốn sách này với tên "**Phương pháp phân tích phổ nguyên tử**". Nó được xem như là giáo trình cơ sở lý thuyết của kỹ thuật phân tích phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử. Nội dung cuốn sách gồm bốn phần, trong đó có ba phần chính tương ứng với ba kỹ thuật phân tích phổ nguyên tử, đó là:

1. Phân tích phổ phát xạ nguyên tử (AES);
2. Phân tích phổ hấp thụ nguyên tử (AAS);
3. Phổ khối nguyên tử (ICP – MS);

Ngoài ra còn phần phụ lục.

Đây là cuốn sách đầu tiên về kỹ thuật phân tích hiện đại này được viết bằng tiếng Việt, nên không thể tránh khỏi các hạn chế và thiếu sót nhất định, vì thế tác giả rất mong nhận được những đóng góp ý kiến của các bạn bè, đồng nghiệp và các bạn đọc gần xa có quan tâm, để tác giả có thêm điều kiện hoàn chỉnh cho lần xuất bản tiếp theo.

Nhân dịp này, tác giả cũng xin chân thành gửi lời cảm ơn đến GS. TS. J.F.M.Maesen, GS. TS. Kragton, GS. TS. J.Bak, TS. J.C. Kraak, kỹ sư H. Balken, kỹ sư hóa nghiệm J.W. Elgersma thuộc trường Đại học tổng hợp Amsterdam, GS. TS. Trịnh Xuân Giản (Viện Hóa học, Viện KHCN VN), TS. Nguyễn Hoàng (Khoa Hóa, ĐHQG HN), PGS. TS. Phạm Gia Huệ (ĐH Dược HN) và các bạn đồng nghiệp trong Bộ môn Hóa Phân tích, Khoa Hóa, ĐHQG HN đã có nhiều ý kiến đóng góp cho nội dung của cuốn sách này.

Xin cảm ơn.

Tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu.....	3
PHẦN I. PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ, AES	
Chương 1. Đại cương về phổ phát xạ nguyên tử.....	7
1.1. Sự phân loại phổ.....	7
1.2. Sự xuất hiện của phổ phát xạ nguyên tử.....	9
1.3. Nguyên tắc của phép đo phổ phát xạ nguyên tử.....	14
1.4. Đối tượng của phương pháp phân tích phổ AES.....	16
1.5. Các ưu nhược điểm của phương pháp phân tích AES.....	17
1.6. Khả năng và phạm vi ứng dụng của phương pháp AES.....	18
Chương 2. Nguồn năng lượng và sự kích thích phổ phát xạ nguyên tử.....	21
2.1. Yêu cầu và nhiệm vụ của nguồn kích thích AES.....	21
2.2. Các loại nguồn năng lượng kích thích phổ AES.....	22
2.3. Nguyên tắc và cách chọn nguồn kích thích AES.....	60
2.4. Cường độ vạch phổ phát xạ nguyên tử.....	60
2.5. Hiện tượng tự hấp thụ của vạch phổ (tự đảo).....	67
2.6. Bức xạ nền trong phổ phát xạ.....	68
Chương 3. Máy quang phổ phát xạ và sự phân ly chùm sáng đa sắc.....	70
3.1. Nguyên tắc cấu tạo của máy đo phổ phát xạ nguyên tử.....	70
3.2. Các loại máy quang phổ phát xạ nguyên tử.....	73
3.3. Vùng làm việc của máy quang phổ.....	93
3.4. Trang bị của hệ thống máy quang phổ phát xạ.....	94
3.5. Trang bị phát hiện và thu nhận phổ.....	95
Chương 4. Các yếu tố ảnh hưởng trong phép đo AES.....	101
4.1. Khái quát chung.....	101
4.2. Một số ảnh hưởng trong phép đo AES.....	101
Chương 5. Phân tích định tính bằng phổ phát xạ nguyên tử, AES.....	116
5.1. Nguyên tắc chung.....	116
5.2. Vạch chứng minh định tính và cách chọn.....	120
5.3. Độ nhạy phổ và khả năng phát hiện.....	121
5.4. Sự trùng và chen lẫn của vạch phổ.....	124
5.5. Các phương pháp phân tích định tính.....	126
Chương 6. Phân tích định lượng bằng phổ phát xạ nguyên tử.....	136
6.1. Những vấn đề chung.....	136
6.2. Phân tích quang phổ phát xạ bán định lượng.....	154
6.3. Phân tích quang phổ phát xạ định lượng.....	156
6.4. Xác định gián tiếp các chất không có phổ AES.....	163

Chương 7. Phổ phát xạ huỳnh quang nguyên tử	168
7.1. Đại cương về phổ huỳnh quang nguyên tử.....	168
7.2. Cường độ vạch phổ phát xạ huỳnh quang nguyên tử.....	172
7.3. Trang bị của phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử.....	174
7.4. Các yếu tố ảnh hưởng	176
7.5. Phân tích định tính	178
7.6. Phân tích định lượng	179
7.7. Phổ huỳnh quang mẫu rắn	183
Tài liệu tham khảo	185

PHẦN II. CƠ SỞ LÝ THUYẾT PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

Chương 1. Những vấn đề chung của AAS	186
1.1. Tóm tắt cấu tạo nguyên tử.....	186
1.2. Sự xuất hiện phổ hấp thụ nguyên tử.....	188
1.3. Cường độ của vạch phổ hấp thụ.....	190
1.4. Cấu trúc của vạch phổ hấp thụ nguyên tử.....	193
1.5. Nguyên tắc và trang bị của phép đo AAS	196
1.6. Những ưu và nhược điểm của phép đo AAS	199
1.7. Đối tượng và phạm vi ứng dụng của AAS.....	200
Chương 2. Các kỹ thuật nguyên tử hóa mẫu	205
2.1. Mục đích và nhiệm vụ.....	205
2.2. Kỹ thuật nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa đèn khí.....	206
2.3. Kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa	225
2.4. Kỹ thuật Hydrua hóa (Hóa hơi lạnh)	254
2.5. Kỹ thuật nguyên tử hóa mẫu rắn và mẫu bột	257
Chương 3. Các trang thiết bị của phép đo AAS	260
3.1. Nguồn phát bức xạ đơn sắc cho AAS.....	260
3.2. Trang bị để nguyên tử hóa mẫu.....	268
3.3. Hệ thống đơn sắc và máy phổ hấp thụ nguyên tử.....	269
3.4. Trang bị phát hiện phổ, Detector	273
3.5. Kỹ thuật đo và hiển thị cường độ vạch phổ	275
Chương 4. Các yếu tố ảnh hưởng trong phép đo AAS	278
4.1. Khái quát chung.....	278
4.2. Các yếu tố ảnh hưởng trong phép đo AAS	279
Chương 5. Phân tích định lượng bằng phổ AAS	297
5.1. Những vấn đề chung.....	297
5.2. Các phương pháp phân tích định lượng	319
5.3. Các kiểu phân tích (xác định) bằng phổ AAS.....	325

5.4. Kỹ thuật tạo hợp chất hydrua dễ bay hơi.....	333
5.5. Phản ứng sinh ra hợp chất alkyl và carbonyl.....	333
Tài liệu tham khảo.....	335

PHẦN III. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ KHỐI NGUYÊN TỬ ICP – MS (PHÉP ĐO PHỔ ICP – MS)

Chương 1. Một số khái niệm về phổ khối lượng.....	337
1.1. Khái niệm mở đầu về phổ khối lượng	337
1.2. Nguyên tắc của phép đo phổ khối	349
1.3. Nguyên tắc cấu tạo máy đo phổ khối	349
1.4. Đặc điểm của phổ khối lượng	356
1.5. Sự phát triển của kỹ thuật phổ khối	357
Chương 2. Cơ sở lý thuyết của phương pháp phân tích phổ khối lượng nguyên tử, ICP–MS.....	360
2.1. Sự xuất hiện của phổ ICP–MS	360
2.2. Nguyên tắc của phép đo phổ khối, ICP–MS	376
2.3. Cường độ pic phổ khối ICP–MS	404
2.4. Sự kích thích phổ trong ICP–plasma	414
2.5. Độ nhạy của phép đo ICP–MS.....	426
2.6. Các yếu tố ảnh hưởng trong phép đo ICP–MS.....	429
2.7. Tối ưu hóa các điều kiện cho phép đo ICP–MS	443
2.8. Nguyên tử hóa mẫu rắn và kỹ thuật LA–ICP–MS.....	445
2.9. Ghép nối ICP–MS với các kỹ thuật tách sắc ký.....	449
2.10. Phạm vi ứng dụng của phổ ICP–MS	455
Chương 3. Phân tích định tính và định lượng bằng phổ khối nguyên tử, ICP – MS	458
3.1. Phân tích định tính bằng phổ ICP–MS.....	458
3.2. Phân tích định lượng bằng ICP–MS.....	460
3.3. Phân tích mẫu rắn và kỹ thuật LA–ICP–MS.....	467
3.4. Ghép nối ICP–MS với các kỹ thuật tách sắc ký.....	468
3.5. Một vài ví dụ ứng dụng của ICP–MS	472
3.6. Những vấn đề nội dung ôn tập	475
Tài liệu tham khảo.....	476

PHẦN VI. PHỤ LỤC

Phụ lục I. Phổ phát xạ nguyên tử, AES	477
Phụ lục II. Phổ hấp thụ nguyên tử, AAS	488
Phụ lục III. Phổ khối lượng nguyên tử, ICP–MS	542
Phụ lục IV. Các hình quy luật thống kê và sai số.....	558

PHẦN I

PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ, AES

Chương 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

1.1. SỰ PHÂN LOẠI PHỔ

Phân tích quang phổ là tên gọi chung cho một hệ các phương pháp phân tích quang học dựa trên cơ sở ứng dụng những tính chất quang học của nguyên tử, ion, phân tử và nhóm phân tử của các chất. Ví dụ tính chất phát xạ hay hấp thụ tia bức xạ của nguyên tử, của ion, của phân tử và nhóm phân tử. Vì vậy tùy theo quan niệm và dựa theo những điều kiện kích thích phổ, phương tiện thu ghi và quan sát phổ, cũng như bản chất của quá trình sinh ra phổ mà người ta có một số cách phân chia phổ thành những phép đo khác nhau, như phép đo phổ phát xạ nguyên tử (AES), phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), phổ hấp thụ phân tử, phổ hồng ngoại. Tuy nhiên, có hai cách phân chia sau đây là tương đối hợp lý và đang được ứng dụng.

1.1.1. Sự phân chia theo đặc trưng và bản chất của phổ (Cách 1)

Theo cách này chúng ta có các phép đo phổ sau đây:

1. Phổ nguyên tử, gồm có:

- a) Phổ phát xạ nguyên tử, AES hay OES;
- b) Phổ hấp thụ nguyên tử, AAS;
- c) Phổ huỳnh quang nguyên tử, FAS.

Đây là các loại phổ được sinh ra do sự chuyển mức năng lượng của các điện tử (electron) hóa trị, của các nguyên tử, của các nguyên tố hóa học ở trạng thái khí (hơi), khi nó bị kích thích bằng một nguồn năng lượng thích hợp. Ví dụ:

– Khi kích thích nguyên tử bằng năng lượng nhiệt của ngọn lửa đèn khí, của hồ quang điện, của tia lửa điện, hay nguồn cao tần ICP,... chúng ta sẽ có phổ phát xạ nguyên tử.

– Còn khi kích thích các nguyên tử bằng năng lượng của chùm sáng đơn sắc chúng ta sẽ có phổ hấp thụ nguyên tử.

2. Phổ phân tử, gồm có:

- a) Phổ hấp thụ phân tử vùng tử ngoại (UV) và khả kiến (VIS).
- b) Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR), gọi tắt là phổ hồng ngoại.
- c) Phổ tán xạ Raman.

Các loại phổ này được sinh ra và quyết định bởi các điện tử hóa trị của nguyên tử trong các liên kết hóa học (đám mây liên kết) trong phân tử và nhóm phân tử của các chất. Đó là các liên kết xi-ma (σ), các liên kết pi (π), các đôi điện tử còn tự do n trong các nguyên tử dị tố trong phân tử chất như nitơ, photpho,... Khi các đám mây liên kết này khi bị kích thích, nó nhận năng lượng (tương tác không đàn hồi) và chuyển mức để tạo ra phổ, trong đó quan trọng nhất là các liên pi (π), sau đó là các đôi điện tử tự do n của các dị tố.

3. **Phổ Ronghen (phổ tia X)**, nhóm phổ này có:

- a) Phổ phát xạ tia X (Ronghen).
- b) Phổ huỳnh quang tia X.
- c) Phổ nhiễu xạ tia X.

Ba nhóm phổ nêu trên đều thuộc nhóm các phổ quang học, vì các phổ này là các chùm tia bức xạ (photon) và sự phân giải phổ là dựa theo độ dài sóng λ của các tia bức xạ. Vì thế các loại phổ này được gọi là **phổ quang học**.

4. **Phổ khối lượng, MS**

Loại phổ này được quyết định bởi số khối m/Z của các ion phân tử, của mảnh ion phân tử, của ion nguyên tử, của các nguyên tố hóa học và đồng vị của nó. Trong nhóm phổ này sự phân giải phổ lại dựa theo độ lớn của số khối m/Z . Do đó loại phổ này được gọi là **phổ khối lượng**. Trong loại phổ này có hai nhánh: + Phổ khối lượng của các nguyên tố và đồng vị của nó, có vùng phổ 1–272 Da.

+ Phổ khối lượng của các chất hữu cơ, có vùng phổ rất rộng từ 2–200.000 Da.

5. **Phổ cộng hưởng từ**. Loại phổ này có hai nhánh:

- a) Phổ cộng hưởng từ điện tử (ERMS),
- b) Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NRMS)

Trong hai loại này, loại a) là do các điện tử quyết định, còn loại b) lại do các proton của hạt nhân nguyên tử quyết định.

Theo cách phân chia này, khi đọc tên một loại phổ là người ta đã có ngay khái niệm về bản chất của mỗi loại phổ đó. Vì thế cách phân chia này đang được dùng phổ biến và dễ hiểu.

1.1.2. Sự phân chia theo độ dài sóng của phổ (Cách 2)

Như chúng ta đã biết, hầu hết các loại phổ là các loại bức xạ điện từ, mà bức xạ điện từ có đủ mọi độ dài sóng λ , từ sóng dài hàng ngàn mét, mét (sóng radio), đến các sóng ngắn vài micromet, hay nanomet. Do đó phổ của các bức xạ điện từ đầy đủ phải bao gồm tất cả các vùng sóng đó. Nhưng trong thực tế, không có một loại dụng cụ hay máy quang học nào có khả năng thu nhận, phân giải (phân ly) hay phát hiện được toàn bộ vùng sóng điện từ rộng lớn như thế. Vì vậy người ta chia toàn bộ phổ sóng điện từ thành nhiều miền (vùng) khác nhau theo độ dài sóng λ . Cách phân chia này được trình bày như trong bảng 1.1.

Trong bảng 1.1 vùng phổ từ 3 – 5 là vùng phổ quang học. Các loại phổ này xuất hiện do sự chuyển mức năng lượng của các điện tử hóa trị của nguyên tử và phân tử, khi chất bị kích thích bằng nguồn năng lượng thích hợp.

Việc phân chia theo cách này cũng có những điều chưa rõ ràng, chưa nêu bật được bản chất của mỗi vùng phổ, như trong vùng tử ngoại (UV) và khả kiến (VIS) có cả phổ của nguyên tử và phân tử, mà bản chất của hai loại phổ này và sự kích thích để sinh ra nó lại rất khác nhau, khi phổ của nguyên tử phải ở trạng thái khí (hơi), còn phổ phân tử lại trong trạng thái lỏng (dung dịch).

Bảng 1.1. Sự phân chia phổ theo độ dài sóng λ

Số TT	Tên vùng phổ	Độ dài sóng λ
1	Tia gama (γ)	$< 0,1 \text{ nm}$
2	Tia X	$0,1 - 5 \text{ nm}$
3	Tử ngoại	$80 - 380 \text{ nm}$
4	Khả kiến (nhìn thấy)	$380 - 800 \text{ nm}$
5	Hồng ngoại	$1 - 400 \mu\text{m}$
6	Sóng ngắn	$400 - 1000 \mu\text{m}$
7	Sóng Rada	$0,1 - 1 \text{ cm}$
8	Sóng cực ngắn	$1 - 50 \text{ cm}$
9	Sóng TV, FM	$1 - 10 \text{ m}$
10	Sóng Radio	$10 - 1500 \text{ m}$
11	Sóng dài	$> 1500 \text{ m}$
12	Sóng cực dài	$> 10.000 \text{ m}$

Trên đây là hai cách phân chia chính còn đang được dùng và tất nhiên mỗi cách đều có những ưu điểm và nhược điểm nhất định. Còn các cách phân chia khác hiện nay không được dùng nên không trình bày ở đây.

Sự trình bày cách phân chia phổ như trên cốt để chúng ta có một bức tranh khái quát chung về các loại phổ. Song, trong cuốn sách này tác giả chỉ đề cập đến **phổ phát xạ nguyên tử** mà thôi. Vì với loại phổ này chúng ta có một hệ phương pháp và kỹ thuật phân tích xác định các nguyên tố hóa học, cả định tính và định lượng, chúng đã và đang được ứng dụng rất có hiệu quả trong nhiều năm qua và đúng hơn là ngày từ khi phổ này ra đời.

1.2. SỰ XUẤT HIỆN CỦA PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

1.2.1. Nhắc lại tóm tắt cấu tạo nguyên tử

Hàng ngày chúng ta thường quen với các tên gọi, sắt (Fe), đồng (Cu), chì (Pb), vàng (Au), bạc (Ag), nhôm (Al), niken (Ni), kẽm (Zn), đó là những nguyên tố hóa học. Đến nay người ta đã biết đến trên 110 nguyên tố hóa học khác nhau. Nhưng về mặt hóa học và theo thuyết Dalton, người ta xem nguyên tố hóa học là bao gồm các nguyên tử cùng một loại và nguyên tử là phần tử cơ bản nhỏ nhất còn giữ được các đặc trưng, tính chất hóa học và vật lý của mỗi nguyên tố. Vì khi phá vỡ nguyên tử, thì nguyên tử loại này lại chuyển thành nguyên tử loại khác của nguyên tố hóa học khác.

Nguyên tử của mỗi nguyên tố hóa học có cấu trúc (cấu tạo) khác nhau, nên chúng có những tính chất khác nhau. Quyết định các tính chất vật lý và hóa học của chúng là cấu tạo của lớp vỏ electron trong nguyên tử, đặc biệt là các điện tử (electron) hóa trị của mỗi loại nguyên tử, lớp electron ngoài cùng, ví dụ trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học, các nguyên tố nhóm I (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) có 1 electron, các nguyên tố nhóm II (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) có 2 electron, các nguyên tố nhóm III (B, Al, Ga, ...) có 3 electron, ...

Nguyên tử của mọi nguyên tố hóa học đều được cấu tạo từ một hạt nhân nguyên tử (các proton + neutron) và các electron (điện tử). Trong nguyên tử, hạt nhân ở giữa (trung tâm), các electron phân bố và chuyển động xung quanh hạt nhân theo những quỹ đạo (orbital) tương đối. Hạt nhân chiếm một thể tích