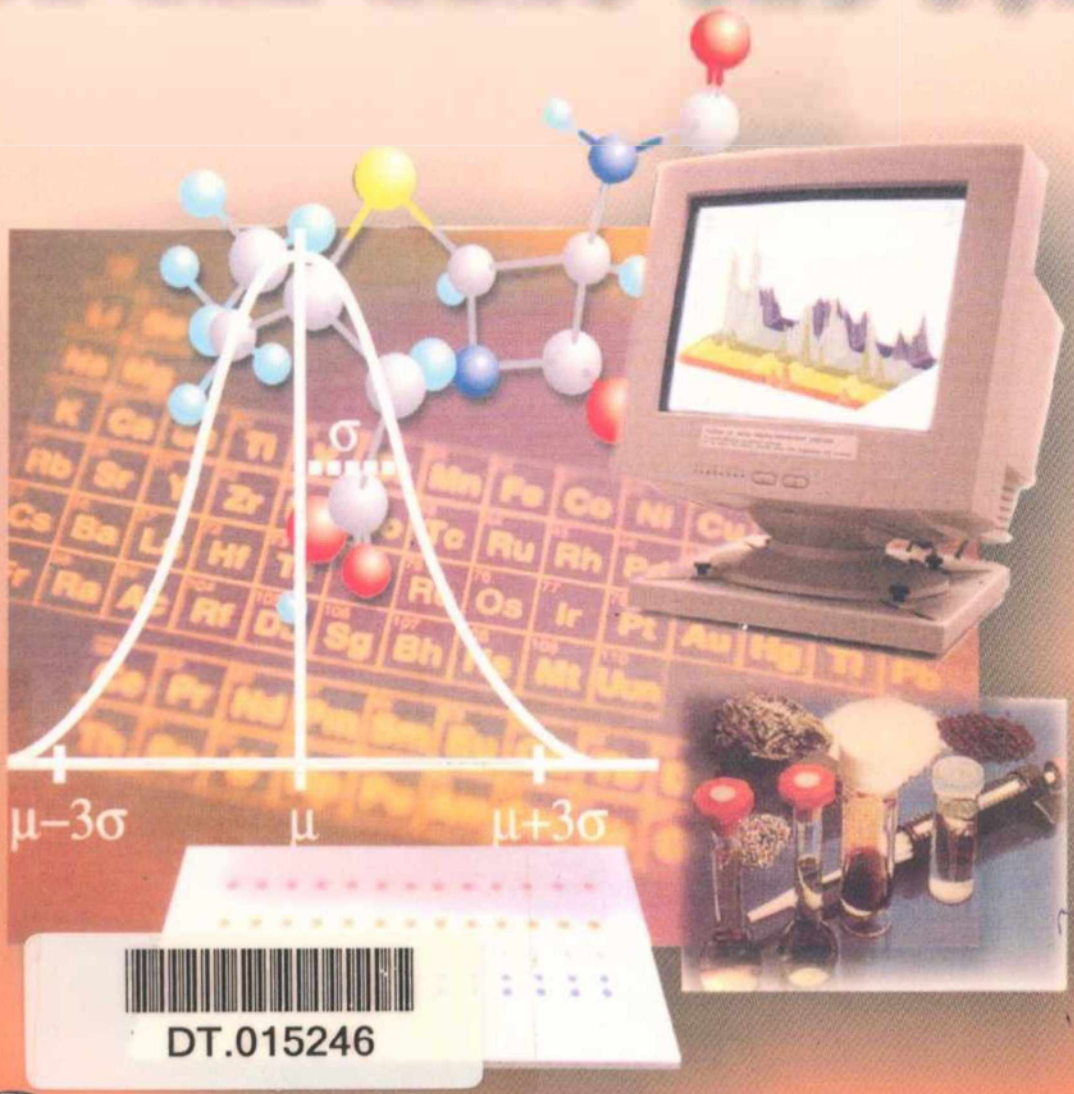
PHẠM HÙNG VIỆT

SẮC KÝ KHÍ

CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG



DT.015246

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

PHẠM HÙNG VIỆT

SẮC KÝ KHÍ

CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Mục lục

	Trang
Lời nói đầu	ix
Chương 1: Nhập môn sắc ký khí và các khái niệm cơ bản	1
1.1. Sơ đồ thiết bị sắc ký khí	2
1.2. Những khái niệm và phương trình cơ bản của phương pháp sắc ký khí	4
1.2.1. Sự lưu giữ	4
1.2.2. Năng suất cột tách	8
1.2.3. Hiệu quả cột tách	10
1.2.4. Phương trình Van Deemter	12
Chương 2: Kỹ thuật và phương thức làm việc của phương pháp sắc ký khí	15
2.1. Các loại khí mang sử dụng trong sắc ký khí	15
2.1.1. Các điểm cần chú ý khi sử dụng khí mang cho các detectơ khác nhau	16
2.1.2. Các đặc điểm của một số khí thường được sử dụng trong sắc ký khí	16
2.2. Cột tách sắc ký khí	17
2.2.1. Phương pháp tẩm pha tĩnh trên chất mang	19
2.2.2. Phương pháp nhồi cột tách	21
2.2.3. Chất mang cho sắc ký khí cột nhồi	22
2.2.4. Pha tĩnh	25
2.2.5. Một số pha tĩnh thường sử dụng	26
2.3. Nguyên lý hoạt động của các loại detectơ trong sắc ký khí	28
2.3.1. Detectơ dẫn nhiệt (TCD)	29
2.3.2. Detectơ ion hóa ngọn lửa (FID)	30

2.3.3. Detectơ cộng kết điện tử (ECD) 32

2.3.4. Detectơ Nitơ - Phôtpho (NPD) 34

2.3.5. Detectơ quang kế ngọn lửa (FPD) 35

2.3.6. Các thông số quan trọng của detectơ 36

2.4. Lựa chọn điều kiện cho phân tích sắc ký khí 38

2.4.1. Chọn kiểu cột tách 38

2.4.2. Chọn pha tĩnh 38

2.4.3. Chọn kích thước cột tách 39

2.4.4. Chọn và phối hợp detectơ 40

2.4.5. Chọn khí mang 41

2.4.6. Điều khiển nhiệt độ cột tách 41

Chương 3: Sắc ký khí mao quản 45

3.1. Cơ sở lý thuyết của sắc ký khí mao quản 48

3.2. Đánh giá chất lượng cột mao quản 54

3.2.1. Đánh giá cột mao quản trên cơ sở năng suất tách 55

3.2.2. Đánh giá cột mao quản theo phương pháp chuẩn Grob 58

3.3. Phương pháp chế tạo cột mao quản 63

3.3.1. Vật liệu và phương pháp kéo cột mao quản 63

3.3.2. Xử lý cột mao quản trước khi tẩm 66

3.3.3. Phương pháp tẩm pha tĩnh lên cột mao quản 70

3.4. Kỹ thuật tiến hành sắc ký khí mao quản 72

3.4.1. Gá nối cột mao quản 73

3.4.2. Bộ phận bơm mẫu 74

3.4.3. Các kỹ thuật sử dụng xyranh để bơm mẫu 79

3.4.4. Phát hiện mẫu trong sắc ký khí mao quản 80

Chương 4: Chuẩn bị mẫu cho phân tích sắc ký 83

4.1. Kỹ thuật tách và làm giàu sử dụng các phương pháp vật lý 84

4.2. Kỹ thuật tách và làm giàu sử dụng phương pháp chiết dung môi 90

4.3. Làm sạch mẫu bằng sắc ký lỏng-rắn 97

4.4. Sử dụng chất nội chuẩn 100

4.5. Kỹ thuật hấp phụ bề mặt dùng để làm giàu lượng vết từ dung dịch loãng 101

4.5.1. Phương pháp chiết pha rắn 102

4.5.2. Chất hấp phụ cacbon 106

4.5.3. Chất hấp phụ cao phân tử (polyme) dạng lưới có lỗ xốp 108

4.5.4. Chất hấp phụ polyuretan 112

4.5.5. Chất hấp phụ pha liên kết 112

4.5.6. Nhựa trao đổi ion 112

4.5.7. Phương pháp vi chiết pha rắn 114

4.6. Kỹ thuật dẫn xuất hóa 117

4.6.1. Dẫn xuất Alkylsilyl 118

4.6.2. Chất dẫn xuất haloalkylaxyl 121

4.6.3. Este hóa 122

4.6.4. Alkyl hóa 123

4.6.5. Dẫn xuất chứa pentaflophenyl 124

Chương 5: Phân tích định tính trong sắc ký khí 127

5.1. Phân tích định tính theo các thông số lưu 127

5.2. Các giá trị lưu giữ của các đại diện dãy đồng đẳng 128

5.3. Hệ thống chỉ số lưu theo Kovats 130

5.4. Liên hệ giữa các giá trị lưu và cấu trúc của các hợp chất 132

5.4.1. So sánh chỉ số lưu của hai hợp chất trong cùng một pha tĩnh 133

5.4.2. So sánh chỉ số lưu của một hợp chất trên hai pha tĩnh khác nhau 134

5.5. Đặc trưng hóa độ phân cực và sự lựa chọn pha tĩnh trên cơ sở các hằng số Rohrschneider và McReynols 137

Chương 6: Phân tích định lượng trong sắc ký khí 143

6.1. Cơ sở cần thiết để đánh giá định lượng 143

6.2. Đánh giá tín hiệu của detectơ - xác định diện tích pic 144

6.2.1. Phương pháp dùng thiết bị đo diện tích 144

6.2.2. Tính diện tích tam giác bằng phương pháp thủ công 145

6.2.3. Phương pháp cắt sắc đồ và cân trọng lượng 146

6.2.4. Phương pháp sử dụng tích phân kế 146

6.3. Các phương pháp tính toán định lượng và chuẩn hóa 146

6.3.1. Phương pháp qui về 100% 146

6.3.2. Phương pháp ngoại chuẩn 147

6.3.3. Phương pháp nội chuẩn 147

6.4. Hệ số hiệu chỉnh và cách xác định 148

Chương 7: Các kỹ thuật phụ trợ 153

7.1. "Sắc ký khí đa chiều" 153

7.1.1. Cách rút ngắn thời gian phân tích bằng hệ thống nhiều cột tách và các khóa chuyển 153

7.1.2. Ứng dụng kỹ thuật bẫy lạnh để làm giàu mẫu 156

7.1.3. Kỹ thuật tuần hoàn 157

7.1.4. Kỹ thuật cắt trung tâm 158

7.1.5. Kỹ thuật lấy mẫu từ không gian hơi 158

7.2. Liên hợp sắc ký khí / khối phổ 159

7.2.1. Cấu tạo khối phổ 161

7.2.2. Nguồn ion 162

7.2.3. Chân không trong khối phổ 180

7.2.4. Thiết bị phân tích khối lượng và các detectơ ion 186

7.3. Liên hợp sắc ký khí/phổ hồng ngoại 209

7.4. Một số ứng dụng của phương pháp sắc ký khí 210

7.4.1. Phân tích các hợp chất thơm 211
7.4.2. Phân tích thuốc 213
7.4.3. Phân tích hydrocacbon 215
7.4.4. Phân tích thuốc trừ sâu, thuốc diệt cỏ và các hợp chất polyclobiphenyl 217
7.4.5. Phân tích các phenol 222
7.4.6. Phân tích các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) 225
7.4.7. Phân tích các hợp chất bay hơi (VOCs) 226
7.4.8. Phân tích các dung môi 230

Phụ chương 235

1. Xác định thời gian chết từ thời gian lưu của 3 cấu tử thuộc cùng một dãy đồng đẳng 235
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 237
3. Xác định độ dày của lớp phim pha tĩnh từ các dữ liệu của quá trình tẩm cột bằng phương pháp tĩnh 240
4. Pha tĩnh lỏng 242
5. Các dữ liệu về chất nhồi cột sử dụng polyme xốp 248

Tài liệu tham khảo 263

Lời nói đầu

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 cho 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 công nghiệp hóa chất cũng như trong công nghệ nói chung.

Sau hơn mười năm giảng dạy chuyên đề "Sắc ký khí" cho sinh viên khoa Hóa học cũng như thường xuyên làm việc với thiết bị sắc ký khí, tác giả muốn viết một cuốn sách với mục đích giúp các sinh viên nói riêng và bạn đọc nói chung hiểu được những vấn đề cơ bản trong sắc ký khí, đồng thời 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 chuyển hóa Fourier... Cuốn sách "Cơ sở lý thuyết của phương pháp Sắc ký khí" đã được Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật phát hành vào tháng 2 năm 2003. Sau khi xuất bản, tuy thời gian rất ngắn, tác giả đã nhận được nhiều ý kiến khích lệ cũng như đóng góp của các đồng nghiệp và bạn đọc. Trên cơ sở đó, tác giả đã mạnh dạn sửa chữa và bổ sung thêm một số phần, đặc biệt là phần phụ chương nhằm tăng khả năng tra cứu về các loại chất mang và pha tĩnh, giúp cho người sử dụng dễ dàng lựa chọn và đặt mua các vật liệu phù hợp cho yêu cầu tách của mình. Chính vì vậy, cuốn sách ra mắt bạn đọc lần này được đặt tên "Sắc ký khí - Cơ sở lý thuyết và khả năng ứng dụng" để phù hợp hơn với nội dung. Về thực chất, đây chính là lần tái bản có hoàn thiện và nâng cao đầu tiên của cuốn sách "Cơ sở lý thuyết của phương pháp Sắc ký khí" đã được Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật phát hành trước đây.

Cuốn sách "Sắc ký khí - Cơ sở lý thuyết và khả năng ứng dụng" có thể coi là tài liệu tra cứu giúp ích cho các kỹ sư, cán bộ kỹ thuật cũng như kỹ thuật viên phòng thí nghiệm, những người trong công việc hàng ngày sử