



GT.0000022498

Ồ VIẾT QUÝ

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CÔNG CỤ TRONG HOÁ HỌC HIỆN ĐẠI

YÊN
EU



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

GS.TS HỒ VIỆT QUÝ

**CÁC PHƯƠNG PHÁP
PHÂN TÍCH CÔNG CỤ
TRONG HOÁ HỌC HIỆN ĐẠI**

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

MỤC LỤC

Lời nói đầu	7
Chương 1. Khoa học phân tích và hệ thống các phương pháp nghiên cứu .	11
1. Khoa học phân tích (ngành phân tích hiện đại) và phương hướng phát triển.....	11
2. Hệ thống các phương pháp phân tích.....	12
3. Hoá học phân tích và vai trò của nó trong ngành Phân tích	17
Chương 2. Đại cương về phổ và các phương pháp phổ	51
1. Bức xạ điện từ.....	51
2. Các phương pháp quang phổ.....	53
3. Các phương pháp tổ hợp giữa phân chia và xác định chất	67
Chương 3. Phân tích lí hoá.....	69
1. Các phương pháp phân tích công cụ và tín hiệu phân tích.....	69
2. Phân tích đo quang phân tử.....	70
3. Các phương pháp phân tích điện hoá.....	92
4. Một số phương pháp phân tách, phân chia, làm giàu.....	136
Chương 4. Các phương pháp đo quang nguyên tử vùng phổ UV-VIS	187
1. Đặc điểm chung của nhóm phương pháp đo quang nguyên tử vùng UV-VIS	187
2. Phương pháp đo phổ phát xạ nguyên tử.....	192
3. Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử	203
4. So sánh phép đo phổ hấp thụ nguyên tử và phép đo phổ phát xạ nguyên tử	216
5. Phép đo phổ huỳnh quang nguyên tử	218
6. Các phương pháp đo phổ nguyên tử không dùng ngọn lửa	223
Chương 5. Phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR)	229
1. Đặc điểm của phương pháp đo phổ hồng ngoại	229
2. Cơ sở lí thuyết của phương pháp	229
3. Kỹ thuật thực nghiệm	248
4. Các yếu tố ảnh hưởng làm dịch chuyển tần số đặc trưng	250
5. Một số ví dụ cụ thể về các dao động cơ bản của một phân tử, một số nhóm trong phổ IR.....	254

6. Phân tích định tính và phân tích định lượng bằng cách đo phổ IR	258
7. Ứng dụng của phép đo phổ hồng ngoại	261
Chương 6. Phương pháp đo phổ tán xạ tổ hợp (phổ Raman)	263
1. Hiện tượng tán xạ tổ hợp	263
2. Phổ kế Raman.....	271
3. Phân tích định tính và định lượng trong phép đo phổ Raman	271
4. Ứng dụng của phép đo phổ Raman.....	272
Chương 7. Phương pháp đo phổ hấp thụ electron (phổ kích thích electron vùng UV-VIS).....	275
1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp đo phổ UV-VIS	276
2. Kỹ thuật thực nghiệm.....	290
3. Ứng dụng của phép đo phổ hấp thụ electron	295
Chương 8. Phương pháp đo phổ huỳnh quang và lân quang phân tử.....	309
1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp	309
2. Kỹ thuật thực nghiệm.....	320
3. Tiêu chuẩn đánh giá độ nhạy của phản ứng huỳnh quang.....	323
4. Ứng dụng của phép đo phổ huỳnh quang.....	324
5. Giới thiệu về sự phát quang hoá học.....	329
Chương 9. Phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân.....	331
1. Phân loại các phương pháp vật lí ứng dụng trong hoá học	331
2. Những ưu việt của các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hoá học.....	332
3. Cơ sở lí thuyết của phép đo phổ NMR	333
4. Kỹ thuật thực nghiệm của phép đo phổ NMR.....	345
5. Độ dịch chuyển hoá học.....	351
6. Tương tác spin – spin	365
7. Đường cong tích phân tín hiệu	372
8. Phân tích phổ NMR phân giải cao	374
9. Phổ NMR của các hạt nhân khác hạt nhân hiđro (^1H).....	379
10. Các loại phổ NMR 2 chiều (2D-NMR), phổ NDE (1D), phổ NOESY (2D), 3 chiều (3D-NMR) và 4 chiều (4D-NMR).....	381
11. Ứng dụng của phép đo phổ NMR	382
Chương 10. Phương pháp đo phổ cộng hưởng spin electron.....	383
1. Cơ sở lí thuyết của phương pháp	383
2. Ứng dụng phổ ESR	395

Chương 11. Phương pháp đo phổ khối lượng	397
1. Đặc điểm của phương pháp	397
2. Nguyên tắc chung của phương pháp (phương pháp ion hoá bằng va chạm electron).....	398
3. Kỹ thuật thực nghiệm	400
4. Phân loại các ion	406
5. Cơ chế phân mảnh	413
6. Phổ khối lượng của một số hợp chất	417
7. Một số ví dụ về phương pháp phân tích phổ khối lượng	426
8. Ứng dụng của phép đo phổ khối lượng.....	438
Chương 12. Phương pháp đo phổ tia X (tia Rơnghen).....	441
1. Đặc điểm của phương pháp	441
2. Cơ sở lý thuyết của các phương pháp đo phổ tia X.....	442
3. Phép đo phổ hấp thụ tia X. Sự tương tác của tia X với vật chất	451
4. Tia X để nghiên cứu cấu tạo mạng tinh thể	453
5. Nguyên lý cấu tạo phổ kế Rơnghen	454
6. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X	458
7. Phương pháp đo phổ huỳnh quang tia X	466
8. Ứng dụng chung của phép đo phổ tia X.....	471
Chương 13. Phương pháp kích hoạt phóng xạ.....	473
1. Bản chất của phương pháp	473
2. Phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp	473
3. Phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp	473
4. Hoạt động phóng xạ tự nhiên	473
5. Biến đổi phóng xạ nhân tạo	474
6. Chu kỳ bán phân hủy.....	474
7. Tia γ	475
8. Xác định định tính và định lượng	475
9. Đồ thị chuẩn	476
10. Xác định theo chu kỳ bán phân hủy	477
11. Phương pháp pha loãng đồng vị phóng xạ	477
12. Phân tích dựa theo khả năng của các nguyên tố phát xạ tia β	478
13. Chuẩn độ hoạt động phóng xạ	479
14. Bức xạ hoạt hoá bằng các nguồn có năng lượng lớn	480
15. Phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp kích hoạt nơtron.....	484
Chương 14. Phương pháp phân tích nhiệt (nhiệt khối lượng, nhiệt vi phân, nhiệt quét vi phân, nhiệt cơ học, phân tích khí thoát ra)	487
1. Phân tích nhiệt khối lượng (Thermogravimetry TG)	487

2. Phân tích nhiệt vi phân (DTA) và phép đo nhiệt lượng quét vi phân (DSC)	497
3. Phân tích nhiệt cơ học	503
4. Phân tích khí tách ra	509
Chương 15. Phép đo phổ phát xạ tia X	515
1. Nguyên tắc của phương pháp đo phổ phát xạ tia X	515
2. Thiết bị	516
3. Ứng dụng	516
4. Các nguyên tắc	516
5. Kỹ thuật thực nghiệm	519
Chương 16. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp	523
1. Nguyên tắc của phương pháp	523
2. Plasma cảm ứng tổ hợp	523
3. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng	523
4. Các nguyên tắc	524
5. Thiết bị plasma cảm ứng tổ hợp	525
6. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – khối phổ	527
7. Ứng dụng	529
Chương 17. Các phương pháp tổ hợp giữa tách – xác định hợp chất	531
1. Giải pháp tổ hợp	531
2. Chiến lược phân tích tổ hợp	532
3. Cách giải quyết vấn đề	532
4. Các ưu việt của các phương pháp (kỹ thuật) tổ hợp	533
5. Biện pháp tổ hợp	533
6. Giải quyết vấn đề	534
7. Các ưu thế	535
8. Sắc kí khí – phổ hồng ngoại (Gc – IR/S)	536
9. Sắc kí lỏng – phổ khối lượng (Lc – MS)	542
10. Phép đo phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng (ICP – MS)	545
11. Các phương pháp tổ hợp giữa chiết và các phương pháp xác định	546
Chương 18. Kết hợp các phương pháp phổ để nhận biết và xác định cấu trúc phân tử	555
1. Nhận biết và xác định cấu trúc phân tử từ việc kết hợp các phương pháp phổ	555
2. Một số nguyên tắc của phương pháp giải phổ	555
3. Ứng dụng	561
Tài liệu tham khảo	580

LỜI NÓI ĐẦU

Các phương pháp phân tích công cụ bao gồm các phương pháp phân tích lí – hoá và các phương pháp phân tích vật lí ứng dụng trong Hoá học hiện đại. Trong các phương pháp phân tích công cụ, Toán học, Tin học đóng vai trò cực kì quan trọng. Chúng giúp cho việc xử lí thống kê kết quả, mô hình hoá, kế hoạch hoá, tối ưu hoá thực nghiệm, tính kết quả, xử lí đồ thị, tính sai số phân tích...

Các phương pháp phân tích công cụ là giáo trình phục vụ cho các hệ đào tạo Cử nhân (hệ chính quy, tài năng, tại chức, chuyên tu), Thạc sĩ, Tiến sĩ Hoá học trong nhiều trường Đại học và Cao đẳng của nhiều ngành đào tạo khác nhau.

Giáo trình này được đưa vào chương trình đào tạo Thạc sĩ và Tiến sĩ, Cử nhân các hệ từ năm 1991. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội xuất bản lần đầu năm 1998, giáo trình đã phục vụ kịp thời việc đào tạo các hệ đào tạo nói trên.

Từ năm 1991 đến nay, trong lĩnh vực các phương pháp phân tích công cụ đã xuất hiện nhiều phương pháp, các kĩ thuật phân tích hiện đại, có hiệu quả cao trong phân tích định tính, định lượng, cấu trúc, ví dụ kĩ thuật biến đổi Fourier (Fourier Transformation = FT) trong các phương pháp FT – IR/S; FT – Raman/S; FT – MS; FT – NMR/S, các thế hệ phổ kế NMR từ 500MHz đến 800MHz, đa xung, đa chiều, khử tương tác, 1, 2, 3, 4 chiều (1D – NMR, 2D – NMR, 3D – NMR, 4D – NMR,...) cho phép tăng tín hiệu đo, giảm tín hiệu nhiễu, giảm sai số, tăng độ phân

giải, độ nhạy, độ chọn lọc, độ chính xác; hầu như trong nhiều trường hợp không cần phải tách trước các cấu tử cản trở trong mẫu phân tích, tiết kiệm được công sức, giảm thời gian phân tích... mà đạt hiệu quả phân tích cao.

Xuất hiện nhiều kĩ thuật, nhiều phương pháp tổ hợp (combined techniques, methods) giữa các phương pháp tách và phương pháp xác định hàm lượng chất như: sắc kí khí (lỏng) – phổ khối lượng, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Gc – FT/MS; Gc – FT/IR; Lc – FT/MS; Lc – FT/IR), phương pháp tiêm mẫu vào trong dòng chảy (FIA = Flow Injection Analysis), chiết – trắc quang (huỳnh quang, cực phổ), đo hoạt độ phóng xạ, chuẩn độ, phổ plasma cảm ứng tổ hợp – phổ khối lượng (ICP – MS = Inductively Coupled plasma – Mass Spectrometry)... cho phép vừa tách được các cấu phần từ hỗn hợp mẫu vừa xác định được hàm lượng của chúng. Ngày nay, trong Hoá học hiện đại, việc xác định hàm lượng lớn và trung bình là vấn đề được giải quyết, các phương pháp phân tích công cụ cho phép xác định được hàm lượng vết, siêu vết (ví dụ, ICP – MS, AAS, AFS...).

Giáo trình **Các phương pháp phân tích công cụ trong Hoá học hiện đại** gồm 18 chương, đề cập một cách toàn diện các phương pháp phân tích lí – hoá (phân tích quang học, phân tích điện hoá, phân tích phân tử, phân tích nguyên tử...), các phương pháp phân tích vật lí (các phương pháp phân tích quang phổ, phổ hấp thụ electron vùng UV–VIS, phổ huỳnh quang, lân quang phân tử, phổ hấp thụ, phát xạ, huỳnh quang, tia X nguyên tử, phổ plasma nguyên tử, phổ huỳnh quang, phổ Raman, phổ khối lượng, phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR, PMR), phổ hấp thụ, nhiễu xạ, huỳnh quang tia X), các phương pháp tách, phân chia, làm giàu.

Các phương pháp phân tích sắc kí: sắc kí khí (rắn, lỏng), sắc kí lỏng (rắn, lỏng), sắc kí bản mỏng, sắc kí giấy, sắc kí gel (sắc kí rây phân tử), sắc kí trao đổi ion, sắc kí điện di, sắc kí mao quản...

Các phương pháp chiết bằng dung môi hữu cơ, chiết pha rắn...

Các phương pháp tách bằng điện hoá, kết tủa, chưng cất, thăng hoa...

Qua 28 năm đào tạo hệ Sau Đại học trước đây và hệ Cao học (hiện nay), tác giả thấy cần phải biên soạn giáo trình này ở mức độ hiện đại, cập nhật có thể được nhằm phục vụ các hệ đào tạo Cử nhân (đặc biệt hệ Cử nhân chất lượng cao), hệ đào tạo Thạc sĩ và Tiến sĩ Hoá học với chất lượng ngày càng tăng.

Tác giả mong muốn nhận được sự góp ý, bổ sung của bạn đọc, đồng nghiệp để lần xuất bản sau chất lượng giáo trình càng tốt hơn, phục vụ có hiệu quả hơn sự nghiệp đào tạo, nghiên cứu khoa học, bồi dưỡng cán bộ...

Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÁC GIẢ

Chương 1

KHOA HỌC PHÂN TÍCH VÀ HỆ THỐNG CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Khoa học phân tích (ngành phân tích hiện đại) và phương hướng phát triển

Trong công tác nghiên cứu khoa học, giảng dạy từ bậc Đại học, trên Đại học, ngành Hoá học phải được trang bị các phương pháp phân tích có hiệu quả cao nhằm phục vụ cho các mục đích như: nhận biết chất, xác định hàm lượng chất, đặc biệt hàm lượng vết, siêu vết (cỡ ppm, cỡ ppb...), xác định cấu trúc phân tử, tinh chế, điều chế các hợp chất siêu tinh khiết dùng trong kỹ thuật cao như bán dẫn, siêu bán dẫn, công nghệ tinh vi...

Ngày nay, trong Hoá học hiện đại đã và đang sử dụng nhiều phương pháp phân tích hoá học, phân tích lí hoá, phân tích vật lí (thường gọi là phương pháp phân tích công cụ), sử dụng toán học, tin học để xử lí số liệu thực nghiệm (toán thống kê), để tối ưu hoá thực nghiệm, kế hoạch hoá, mô hình hoá thực nghiệm, nghiên cứu cơ chế phản ứng, xác định các tham số định lượng các hợp chất tạo thành...

Như vậy, do sự kết hợp hữu cơ giữa Hoá học, Vật lí, Toán học, một số khoa học khác như Sinh học, Dược học, Y học, Địa lí, Địa chất, Môi trường, Khảo cổ học v.v... đã ra đời Khoa học phân tích, tức ra đời ngành Phân tích hiện đại phục vụ có hiệu quả cho nghiên cứu khoa học, giảng dạy Hoá học, khai thác, sử dụng tài nguyên... phục vụ tốt cho công cuộc hiện đại hoá, công nghiệp hoá đất nước.