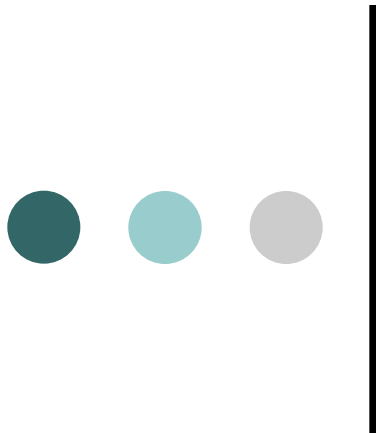
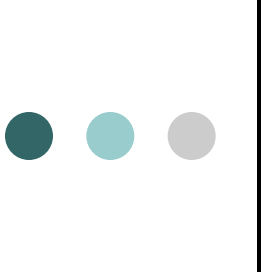




PHỔ NGUYÊN TỬ

**(PP QUANG PHỔ HẤP THU
VÀ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ)**



CHƯƠNG 9

PHỔ HẤP THU & PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

9.1 Nguyên tắc

9.2 Phổ phát xạ nguyên tử

9.3 Phổ hấp thụ nguyên tử

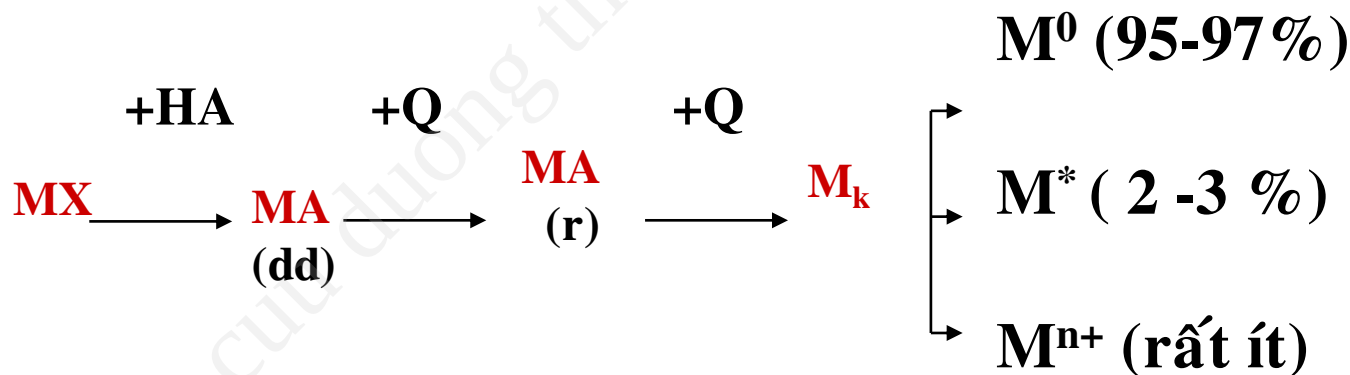
9.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến phổ nguyên tử

CHƯƠNG 9

PHỔ HẤP THU & PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

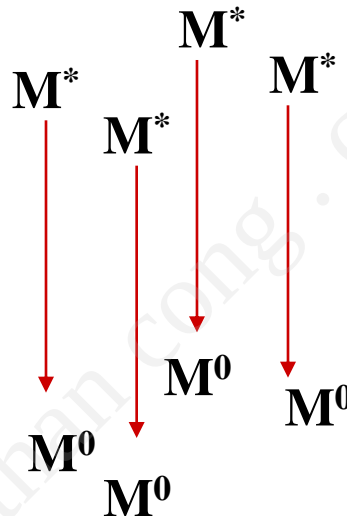
9.1 Nguyên tắc

Phun DDPT chứa chất khảo sát M ở trạng thái aeroson vào nguồn nhiệt độ cao:



NGUYÊN TẮC

Sau
khi
nguyên
tử
hóa



$$-h\nu = -hc\bar{\nu}$$

(QT phát xạ)

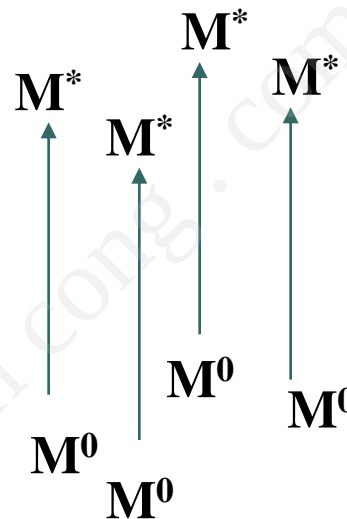
Cường độ phát xạ
 $I = f[M^*]$

PP QP phát xạ nguyên tử

NGUYÊN TẮC

Sau
khi
nguyên
tử
hóa

$+ h \nu$



(QT hấp thu)

Độ hấp thu
 $A = f[M^0]$

PP QP hấp thu nguyên tử

CHƯƠNG 9

PHỔ HẤP THU & PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

9.2 Phổ phát xạ nguyên tử

- Sự tạo thành quang phổ
- Các đặc trưng của vạch quang phổ
- Thiết bị phân tích quang phổ phát xạ
- Ứng dụng

SỰ TẠO THÀNH QUANG PHỔ

Số
sóng
Của
các
bức
xạ
phát
ra

Của nguyên tử đơn giản như hydro:

$$\bar{\nu} = \frac{R}{n_i^2} - \frac{R}{n_*^2} \quad (1)$$

R-hằng số Rydberg ; n_i , n_* - số lượng tử chính của điện tử ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích

Của nguyên tử /hạt mang điện nhiều điện tử:

$$\bar{\nu} = \frac{z^2 R}{(n_i + \Delta)^2} - \frac{z^2 R}{(n_* + \Delta)^2} \quad (2)$$

z- điện tích của hạt nhân; Δ - hệ số hiệu chỉnh quá trình tương tác giữa các hạt

CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA VẠCH QUANG PHỔ

THẾ KÍCH THÍCH VÀ THẾ ION HÓA

**Thế kích thích
(eV)**

NL cần thiết để kích thích nguyên tử chuyển từ TT cơ bản sang TT kích thích

**Thế ion hóa
(eV)**

NL cần thiết để tách đi một vài điện tử hóa trị ở tầng ngoài cùng

CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA VẠCH QUANG PHỔ

**THỂ
KÍCH
THÍCH
VÀ
THỂ
ION
HÓA**

**Nguồn kích thích:
hồ quang điện
/ngọn lửa đèn khí**



**Nguyên tử
trung hòa**



Phổ hồ quang

**Nguồn kích thích:
Tia lửa điện**



Ion



**Phổ vạch
tia lửa điện**

CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA VẠCH QUANG PHỔ

**CƯỜNG
ĐỘ
VÀ
ĐỘ
RỘNG
CỦA
VẠCH
PHỔ**

Độ chói sáng của vạch phổ được đặc trưng bởi cường độ xác định bằng PT Lomakin :

$$I = a C^b \quad \text{hay} \quad \lg I = \lg a + b \lg C$$

a, b – hằng số phụ thuộc vào điều kiện kích thích và TT vật lý của mẫu ; C – nồng độ của nguyên tố khảo sát

Đặc trưng của vạch quang phổ là độ rộng của vạch phổ, tỷ lệ với khe của quang phổ

CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA VẠCH QUANG PHỔ

**CƯỜNG
ĐỘ
VÀ
ĐỘ
RỘNG
CỦA
VẠCH
PHỔ**

Thực tế độ rộng của vạch phổ rất khác nhau:

-Do các bức xạ không hoàn toàn đơn sắc

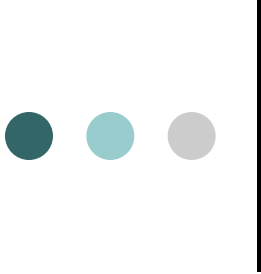
-Các vạch phổ bị giãn nở:

**Do hiệu ứng Dopler
(các nguyên tử phát
xạ ánh sáng chuyển
động theo chiều
quan sát)**

**Do tác
động của
từ trường
và điện
trường**

**Do tăng
nồng độ
chất
khảo sát**

Vạch phổ được chọn để phân tích quang phổ là vạch phổ có độ rộng trung bình



THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

**Hệ thống chiếu sáng
(nguyên tử hóa)**

**Hệ thống
tán sắc**

**Hệ thống
ghi phổ**

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

HỆ THỐNG CHIẾU SÁNG

**Nguồn phát ánh
sáng (kích thích
quang phổ)**

**chuyển mẫu khảo sát
từ TT rắn (lỏng) → TT hơi
và chuyển từ TT hơi
→ TT kích thích**

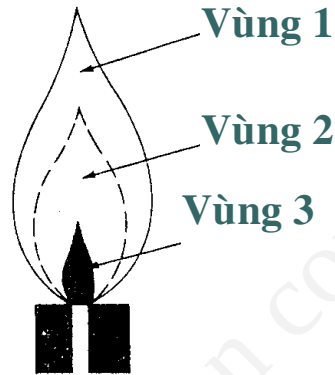
**Một / ba
thấu kính hội tụ**

**chuyển chùm ánh sáng
phân kỳ thành chùm
tia song song**

**Đa số các nguồn kích thích (ngọn lửa đèn
khí, nguồn hồ quang điện, tia lửa điện...)
đều có thể thực hiện đồng thời cả hai chức
năng trên**

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Ngọn lửa



Hình 1. Ngọn lửa

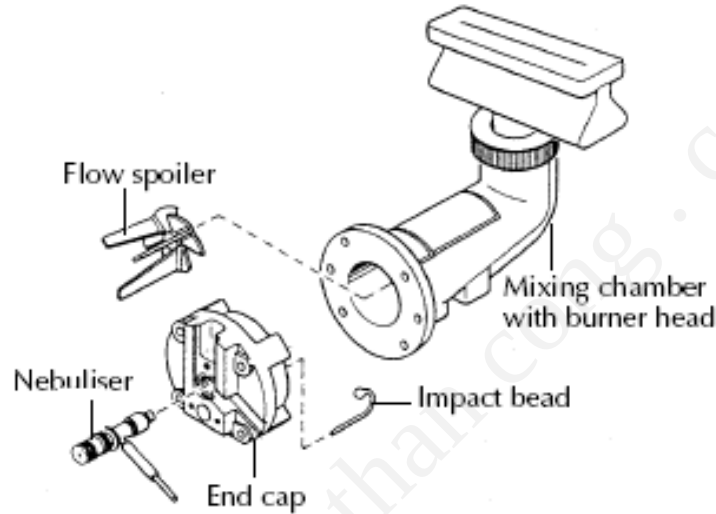
**HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG**

Ngọn lửa xuất hiện tại ngọn đèn khí:

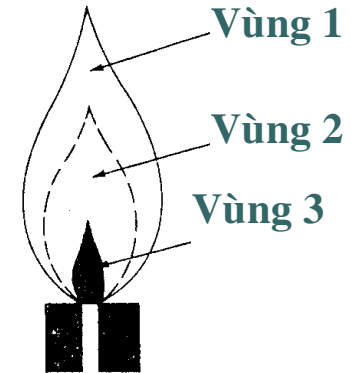
- khoảng 900°C (đèn khí thường);
- 2100°C (hỗn hợp hydro – không khí);
- 2800°C (hydro – oxy)
- khoảng 3000°C (acetylene – oxy)

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

HỆ THỐNG CHIẾU SÁNG



Ngọn lửa



Hình 1. Ngọn lửa

Trong ngọn lửa thường tồn tại ba vùng, vùng (2) có nhiệt độ cao nhất (vùng phản ứng), cung cấp điều kiện tốt nhất cho việc nguyên tử hóa mẫu

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

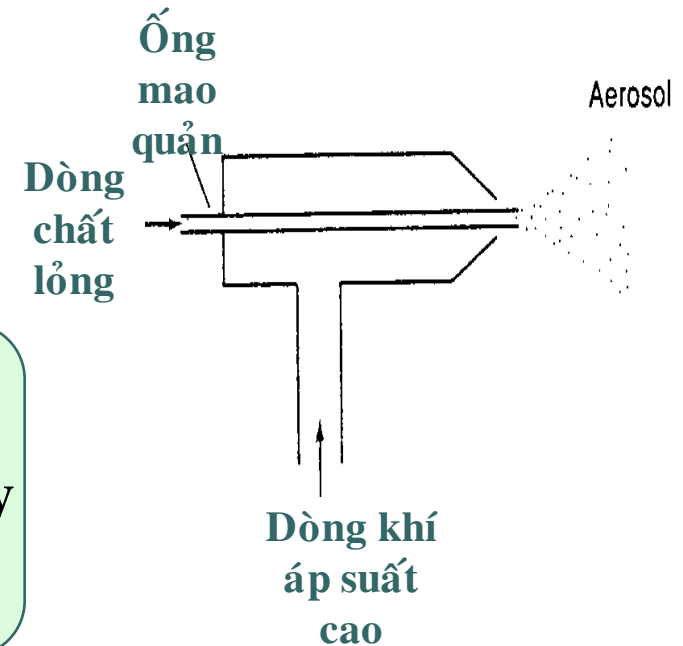
Ngon lửa

HỆ THỐNG CHIẾU SÁNG

Để đưa chất khảo sát (dạng bột hoặc dd) vào ngọn lửa, dùng thiết bị tạo aerosol đặc biệt:

-phun trực tiếp vào ngọn lửa (đèn đốt toàn diện)

-được trộn trước với nhiên liệu và chất oxy hóa trong buồng trộn



THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Ngọn lửa

**HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG**

Sau khi nguyên tử hóa, các nguyên tử tồn tại phần lớn ở TT cơ bản (N^0 nguyên tử) và chỉ có một phần nhỏ ở TT kích thích (N^* nguyên tử)

Theo ĐL phân bố Boltzmann: tỷ số N^* / N^0 tăng theo nhiệt độ
→ cần chọn hỗn hợp nhiên liệu cung cấp nhiệt độ cao trong PP phát xạ (**lưu ý** : mẫu có thể bị ion hóa khi nhiệt độ quá cao)

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Ngọn lửa

Máy quang phổ ngọn lửa:

Khá ổn định

Cấu tạo đơn giản

**Kết quả
khá tin cậy**

Do NL của nguồn không cao nên chỉ kích thích được các nguyên tố dễ kích thích (kim loại kiềm, kiềm thổ và Cu, Mn, Tl ...)

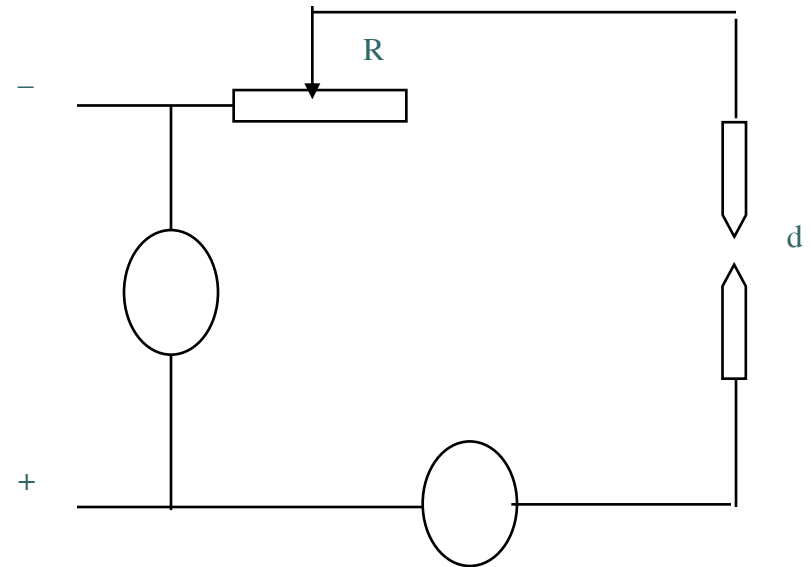
**HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG**

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Nguồn hồ quang

Sử dụng sự phóng điện giữa hai cực chế tạo từ mẫu phân tích hoặc một trong hai cực là chất phân tích

HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG



THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Nguồn tia lửa điện

HỆ THỐNG CHIẾU SÁNG

Gồm một máy biến áp tăng thế 220V/ 10000 – 18000 V, một biến trở R và các tụ điện có điện dung 0,001 – 0,020 μF cùng với các cuộn cảm và khoảng cách phân tích d

Khi đánh tia lửa điện, nhiệt độ có thể đạt 7000 – 11000 $^{\circ}\text{C}$ hoặc cao hơn nữa

Nguồn tia lửa điện làm việc rất ổn định, có năng lượng lớn nên có thể kích thích được tất cả các nguyên tố và thường được sử dụng để phân tích định lượng

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Nguồn plasmatron

HỆ THỐNG CHIẾU SÁNG

Được sử dụng khá phổ biến là buồng đốt đặc biệt với hai điện cực graphite

DD phân tích được đưa vào plasma bằng thiết bị phun đặc biệt

Mẫu PT là chất rắn được đặt trực tiếp lên cathode hoặc có thể đưa vào plasma bằng thiết bị phun

Do có nhiệt độ cao ($5000 - 10000^{\circ}\text{C}$) và độ chói sáng rất lớn nên nguồn plasmatron có khả năng kích thích các chất khó bay hơi và khó kích thích

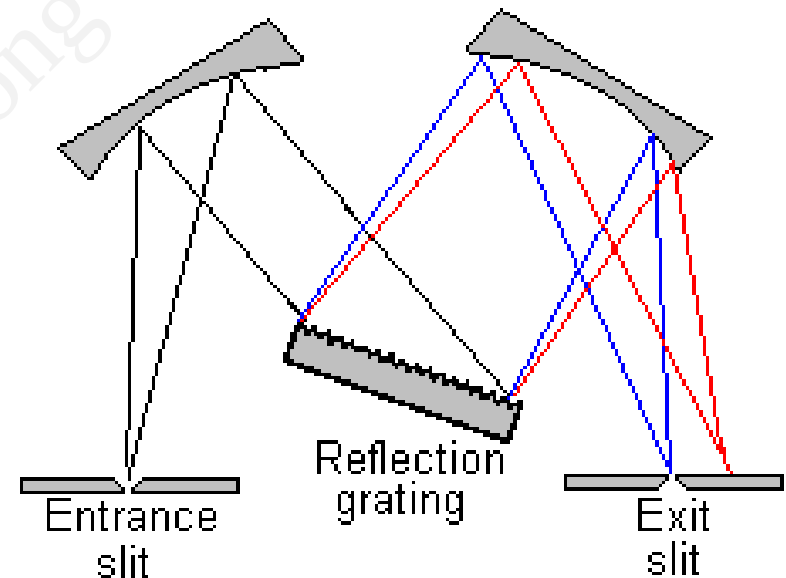
THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

**HỆ
THỐNG
TÁN
SẮC**

**Khe
quang phổ**

**Bộ phận
tán sắc**

**Vật kính
chuẩn trực
–buồng ảnh**



THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Thị kính

HỆ
THỐNG
GHI
PHỔ

Ghi nhận phổ bằng mắt

Thực hiện bằng các thị kính hoặc thị kính có lắp thêm quang kế để so sánh, đánh giá về độ sáng của hai vạch phổ

Được sử dụng cho miền phổ từ 400 – 650 nm

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Kính ảnh

HỆ THỐNG GHI PHỔ

Ánh sáng chiếu lên lớp cảm quang tráng mỏng lên mặt kính sẽ tạo thành lớp hình ảnh do tác dụng của phản ứng quang hóa

Sử dụng các DD hiện hình và định hình để chế hóa kính ảnh sẽ thu được hình ảnh quang phổ là các vạch phổ màu đen

Độ đen (hay mật độ đen) S của vạch phổ:

$$S = \lg \frac{I_0}{I}$$

I_0 – cường độ của ánh sáng xuyên qua phần không bị lộ sáng; I – cường độ của ánh sáng xuyên qua phần bị lộ sáng

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Kính ảnh

HỆ
THỐNG
GHI
PHỔ

Độ đen của vạch phổ phụ thuộc vào độ lộ sáng hay lượng ánh sáng chiếu H:

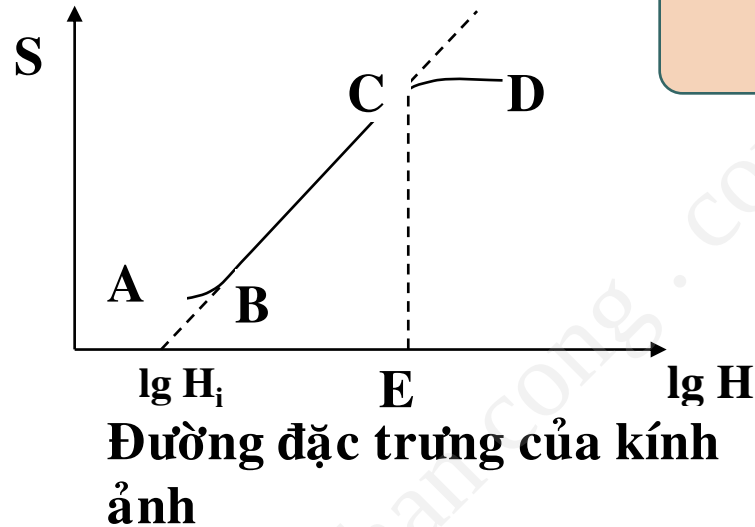
$$H = Et$$

E– độ chiếu sáng (độ rọi)
t– thời gian lộ sáng

Sự phụ thuộc giữa độ đen vào lượng ánh sáng chiếu được gọi là đặc trưng của kính ảnh

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

HỆ
THỐNG
GHI
PHỔ



Kính ảnh

Trên đoạn BC có sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ đen và $\lg H$:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{CE}{EF} = \frac{S}{\lg H - \lg H_1}$$

$\operatorname{tg} \alpha$ —hệ số tương phản của kính ảnh

Suy ra

$$S = \operatorname{tg} \alpha (\lg H - \lg H_1)$$

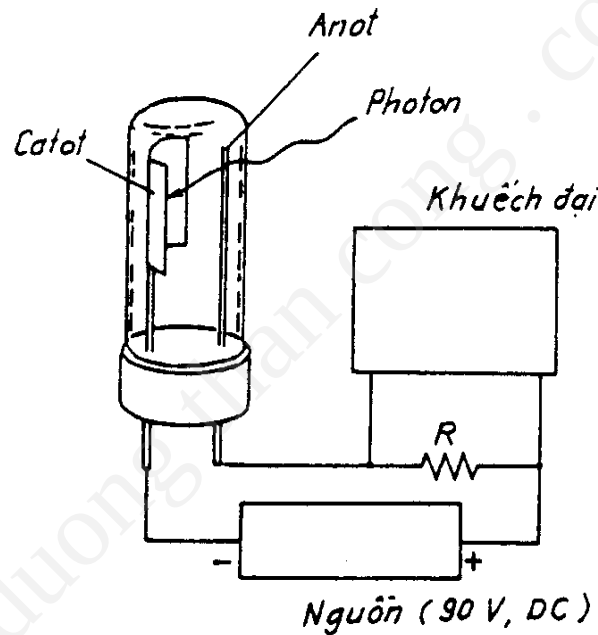
Với một loại kính ảnh xác định, $\operatorname{tg} \alpha$ và H_1 không đổi; đặt $(\operatorname{tg} \alpha \cdot \lg H_1) = J$, ta có:

$$S = \operatorname{tg} \alpha \cdot \lg H - J = \operatorname{tg} \alpha \cdot \lg Et - J \quad (1)$$

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Tế bào quang điện

HỆ
THỐNG
GHI
PHỔ



ỐNG PHÁT QUANG

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Tế bào quang điện

HỆ THỐNG GHI PHỔ

Để ghi nhận ánh sáng nhạy hơn, thường sử dụng các **NHÂN QUANG** điện tử hoạt động theo hiệu ứng quang điện tử ngoài và hiệu ứng phát quang điện tử thứ cấp

Trong nhân quang điện tử, cường độ của dòng ra được khuếch đại theo cấp số nhân:

$$I = I_0 \sigma^m$$

I —cường độ dòng ra của máy; I_0 —cường độ dòng ban đầu; σ —hệ số phát xạ điện tử thứ cấp; m —số tầng khuếch đại

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

Tế bào quang điện

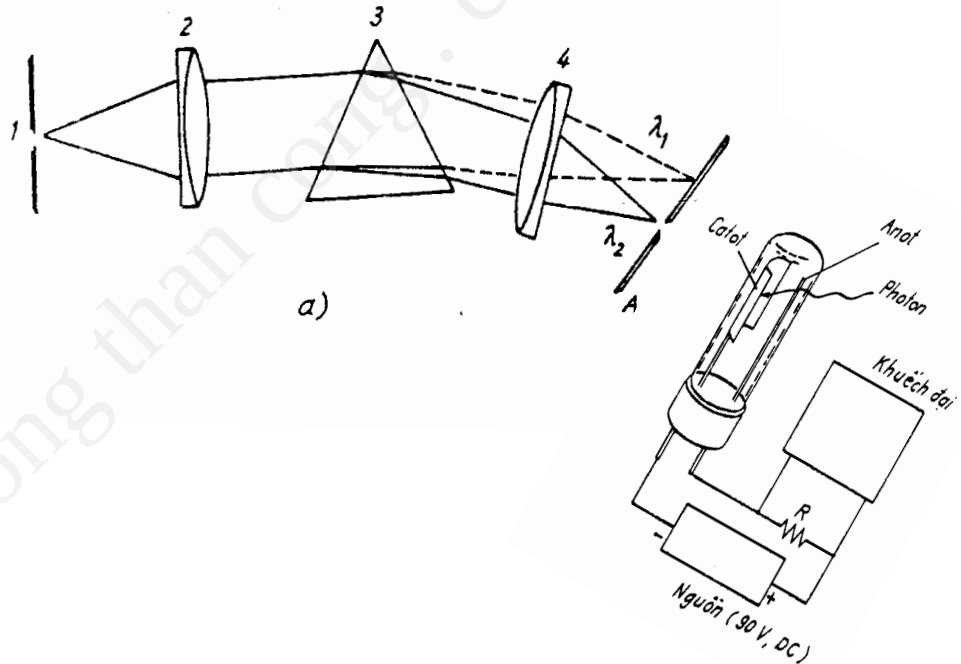
HỆ
THỐNG
GHI
PHỔ

Nhân quang điện tử thường cho hệ số khuếch đại $10^5 - 10^6$ lần

Dòng quang điện được đo bằng cách đặt ống phát quang hoặc nhân quang điện tử tại các khe ra của máy quang phổ

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ PHÁT XẠ

NGUYÊN
TẮC
HOẠT
ĐỘNG



ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

ĐỊNH TÍNH

Mỗi nguyên tố hóa học có hệ thống vạch quang phổ với độ dài sóng và cường độ vạch phổ rất đặc trưng

Để phân tích định tính, chỉ cần dựa vào sự có mặt hay vắng mặt của các vạch phổ có giá trị λ_x được gọi là *vạch phân tích* hay *vạch cuối cùng*

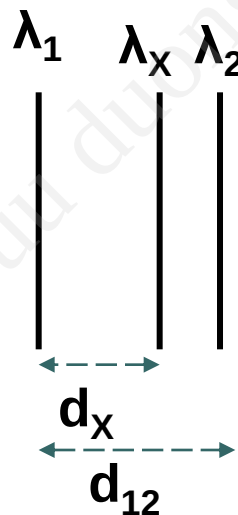
Việc xác định giá trị λ_x thường dựa vào *PP nội suy*

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

ĐỊNH TÍNH

- Chọn một nguyên tố mà các vạch của quang phổ đó được biết rõ (thường là Fe)

- Chọn hai vạch phổ của quang phổ Fe có bước sóng λ_1 và λ_2 sao cho $\lambda_1 < \lambda_X < \lambda_2$:



Đo các khoảng cách d_{12} giữa hai vạch λ_1 và λ_2

Khoảng cách d_X giữa hai vạch λ_X và λ_1

Suy ra λ_X :

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_{12}} d_X$$

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

ĐỊNH TÍNH

Tra bảng để xem vạch λ_x thuộc vạch cuối cùng của nguyên tố nào

Sự vắng mặt của vạch cuối cùng của một nguyên tố trong mẫu đồng nghĩa với sự vắng mặt các vạch khác của nguyên tố đó

(Sự vắng mặt của vạch cuối cùng của nguyên tố nào đó chỉ có nghĩa là nồng độ của nguyên tố đó $<$ giới hạn phát hiện)

Bằng PP Q/P định tính có thể xác định hơn 80 nguyên tố với giới hạn phát hiện từ $10^{-2}\%$ (Hg, U...) đến $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi...)

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Dùng thị kính hay kính ảnh

Đo cường độ của vạch phổ

**BÁN
ĐỊNH
LƯỢNG**

Thường áp dụng để bán định lượng nhanh (sai số $\approx 10\%$) các nguyên tố như Cr, Ni, W... trong kim loại, hợp kim:

Ghi phổ của tối thiểu 3 mẫu chuẩn (etalon) và mẫu phân tích trên cùng một kính ảnh

So sánh độ đen của vạch phổ nghiên cứu trong các mẫu chuẩn và mẫu phân tích



ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Dùng thị kính hay kính ảnh

Phương pháp hiện vạch

Dựa vào sự xuất hiện hoặc biến mất các *vạch nhạy* của nguyên tố nghiên cứu để đánh giá hàm lượng của chúng

**BÁN
ĐỊNH
LƯỢNG**

VD c c v ch nh y c a Pb :

283,30nm (0,001%)

280,20nm (0,003%)

266,31nm (0,01%)

247,63nm ($\leq 0,1\%$)

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

ĐỊNH LƯỢNG

Phương pháp trực tiếp

Tính C bằng cách suy trực tiếp từ PT
Lomakin :

$$I = a C^b$$

PP kém chính xác vì a,b phụ thuộc rất lớn vào điều kiện kích thích phổ, quá trình chuyển chất nghiên cứu từ trạng thái rắn sang trạng thái hơi và điều kiện ghi phổ

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp so sánh

ĐỊNH LƯỢNG

Đo tỉ lệ cường độ của 2 vạch phổ (được gọi là *cặp vạch phân tích*), 1 của nguyên tố nghiên cứu, 1 của nguyên tố khác (hoặc có sẵn trong mẫu, hoặc đưa thêm vào mẫu gọi là *chất nội chuẩn*)

Áp dụng PT Lomakin cho vạch nghiên cứu và vạch so sánh:

$$I_{nc} = a' C_{nc}^b \quad \text{và} \quad I_{ss} = a'' C_{ss}^b$$

$$\frac{I_{nc}}{I_{ss}} = \frac{a'}{a'' C_{ss}^b} C_{nc}^b = a C_{nc}^b$$

$$\lg \frac{I_{nc}}{I_{ss}} = \lg a + b \lg C_{nc} \quad (2)$$

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp so sánh

ĐỊNH LƯỢNG

Để tỉ số cường độ các vạch phổ phụ thuộc không đáng kể vào nhiệt độ nguồn kích thích, các vạch phổ được chọn phải thuộc các nguyên tố có tính chất hóa lý rất gần nhau:

$$\Delta E \leq 1 \text{ eV}$$
$$|\lambda_{nc} - \lambda_{ss}| \leq 10 \text{ nm}$$

$$0.10 \leq \frac{I_{nc}}{I_{ss}} \leq 10$$

(Các cặp vạch quang phổ thoả mãn các điều kiện nói trên được gọi là các *cặp vạch đồng đẳng*)

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp chụp ảnh

ĐỊNH LƯỢNG

PT $S = t\alpha \cdot \lg H - J = t\alpha \cdot \lg E t - J$ (1)
mô tả sự phụ thuộc giữa độ đen của
vạch phổ với độ chiếu sáng E , trong
trường hợp phân tích quang phổ thì E
chính là cường độ I của vạch:

$$S = t\alpha \cdot \lg I + t\alpha \cdot \lg t - J$$

Với chế độ sáng xác định thì $t\alpha \cdot \lg t$
và J không đổi nên

$$S = t\alpha \cdot \lg I + \text{const}$$

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp chụp ảnh

Áp dụng PT trên cho cặp vạch nghiên cứu và so sánh , ta có:

$$S_{nc} = \operatorname{tg} \alpha \cdot \lg I_{nc} + \operatorname{const}$$

$$S_{ss} = \operatorname{tg} \alpha \cdot \lg I_{ss} + \operatorname{const}$$

**ĐỊNH
LƯỢNG**

Suy ra

$$S_{nc} - S_{ss} = \Delta S = \operatorname{tg} \alpha \cdot \lg \frac{I_{nc}}{I_{ss}} \quad (3)$$

Vì đã có

$$\lg \frac{I_{nc}}{I_{ss}} = \lg a + b \lg C_{nc} \quad (2)$$

Nên

$$\Delta S = \operatorname{tg} \alpha (\lg a + b \lg C_{nc}) (4)$$

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp chụp ảnh

ĐỊNH LƯỢNG

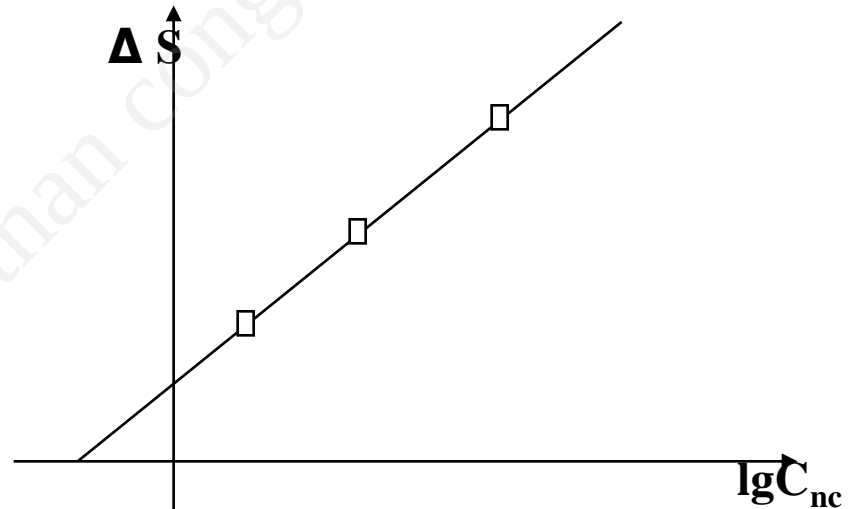
PT $\Delta S = \lg a(\lg a + \lg C_{nc})$ được sử dụng để PTĐL theo nhiều cách khác nhau, phổ biến nhất là PP ETALON (3 mẫu chuẩn):

- Ghi phổ của mẫu phân tích và ba mẫu chuẩn cùng với nguyên tố so sánh trên cùng một kính ảnh với chế độ nguồn kích thích như nhau
- Đo độ đen và XD hiệu độ đen ΔS của các cặp vạch phân tích ($S_{\text{mẫu chuẩn}} - S_{\text{so sánh}}$)

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp chụp ảnh

- Xây dựng đồ thị chuẩn $\Delta S = f(\lg C_{nc})$



**ĐỊNH
LƯỢNG**

- Từ $\Delta S = (S_{\text{mẫu phân tích}} - S_{\text{sosánh}})$ suy ra log nồng độ của nguyên tố nghiên cứu $\lg C_{nc}$ (từ đồ thị hoặc PP bình phương cực tiểu)

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp quang điện

ĐỊNH LƯỢNG

Đo cường độ vạch phổ trong thời gian kích thích phổ bằng tế bào quang điện đặt tại các khe ra của máy quang phổ cùng với các bộ phận nhận, ghi phổ

Sau khi được khuếch đại theo cấp số nhân, cường độ dòng ra I sẽ tuyến tính với nồng độ C trong một số điều kiện nhất định. Định lượng cấu tử quan tâm bằng PP so sánh, đường chuẩn, thêm chuẩn vào mẫu...

PP quang điện tốn ít thời gian hơn và chính xác hơn nhiều so với PP chụp ảnh

ỨNG DỤNG PP Q/P PHÁT XẠ

Phương pháp hóa quang phổ

ĐỊNH LƯỢNG

Chế hóa mẫu bằng PP hóa học nhằm làm tăng độ nhạy và đơn giản hóa quá trình PT, đặc biệt là khâu mẫu chuẩn vì có thể điều chỉnh được giới hạn nồng độ mẫu chuẩn

Xác định được nồng độ tạp chất trong mẫu phân tích khi hàm lượng 10^{-5} - 10^{-7} %

CHƯƠNG 9

PHỔ HẤP THU & PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

9.3 Phổ hấp thu nguyên tử

- Điều kiện tạo thành phổ HTNT
- Thiết bị phân tích quang phổ hấp thu
- Ứng dụng

ĐIỀU KIỆN TẠO THÀNH PHỔ HTNT

Phun MX vào ngọn lửa đèn khí ở dạng aerosol:



Khi M^0 nhận một chùm bức xạ điện từ có tần số đúng bằng tần số cộng hưởng sẽ xảy ra hiện tượng hấp thụ cộng hưởng để chuyển lên mức năng lượng kích thích gần nhất theo định luật hấp thụ :



Khi nhiệt phân MX, ngoài M còn có thể tạo MO, MOH, MH làm giảm nồng độ M.

Để tạo thành MO, phải tạo điều kiện để bầu khí có tính khử mạnh

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

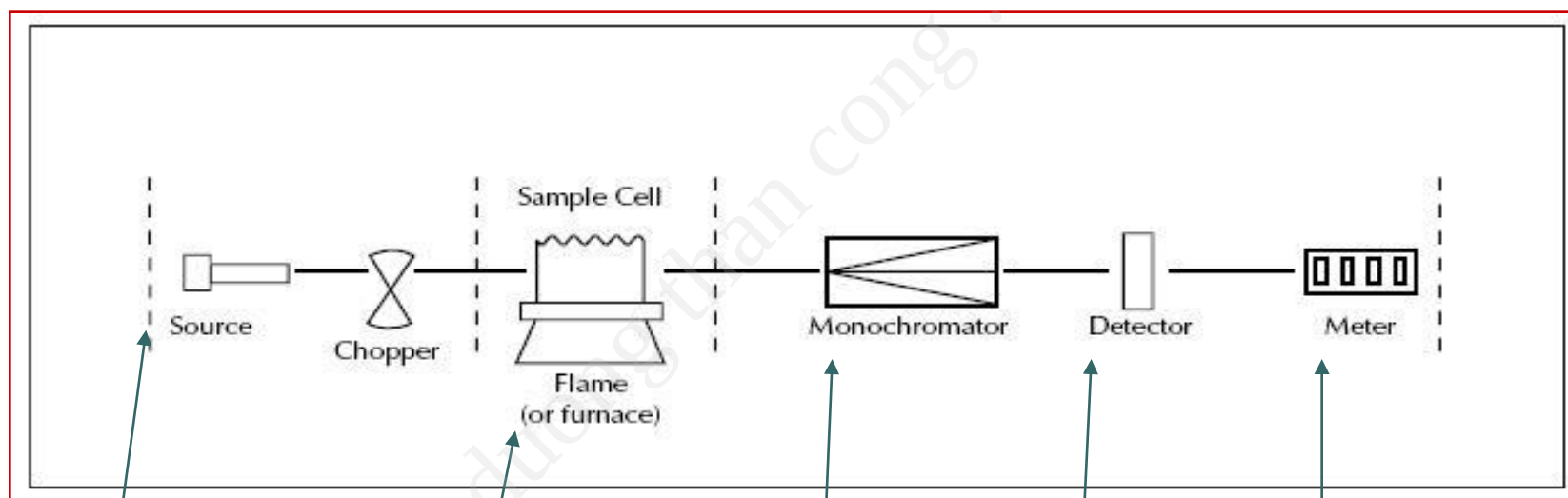
**Nguồn
phát
bức
xạ
cộng
hưởng**

**Hệ thống
chiếu sáng
(nguyên tử
hóa)**

**Hệ thống
tán sắc**

**Hệ thống
ghi phổ**

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU



Nguồn sáng

**Bộ phận
nguyên tử hóa**

Bộ đơn sắc

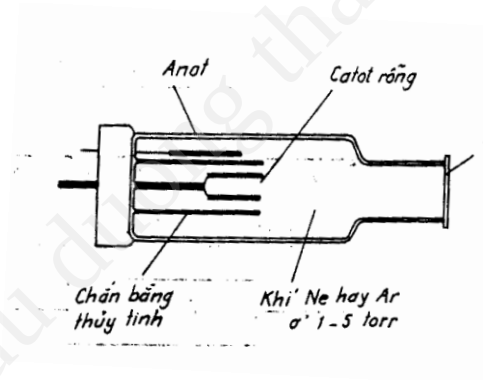
Detector

Bộ xử lý tín hiệu

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

NGUỒN
PHÁT
BỨC
XẠ
CỘNG
HƯỞNG

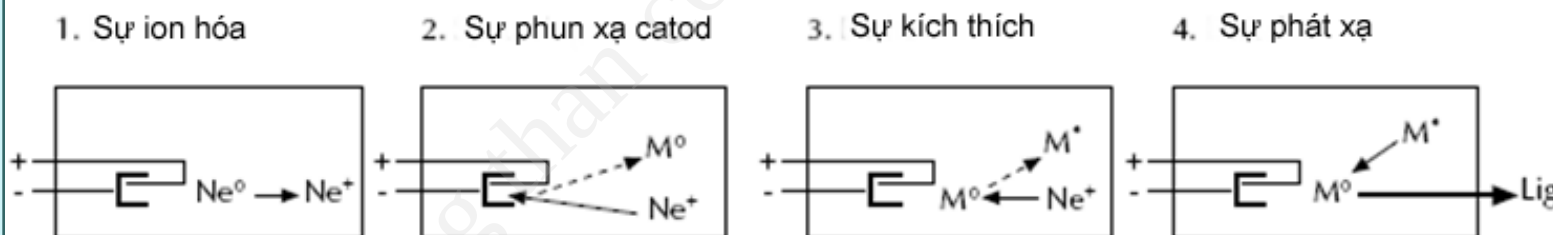
Phổ biến nhất là đèn cathode rỗng
(hollow cathode)



THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

NGUỒN
PHÁT
BỨC
XẠ
CỘNG
HƯỞNG

Phổ biến nhất là đèn cathode rỗng
(hollow cathode)



Ion hóa

Sự
phun xạ
cathod

Sự
kích thích

Sự
phát xạ

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

**HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG
(NGUỒN
NGUYÊN
TỬ
HÓA)**

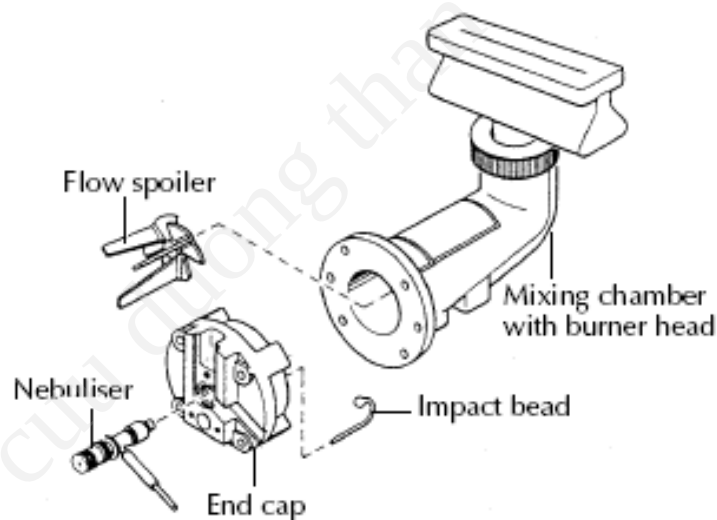
NGỌN LỬA

LÒ GRAPHITE

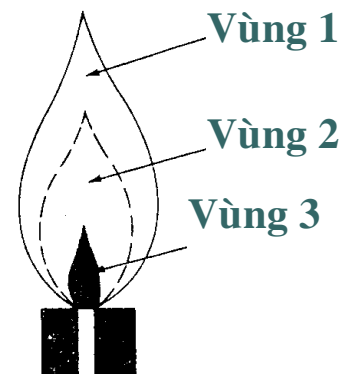
**HYDRIDE HÓA –
HẤP THU NGUỘI**

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG
(NGUỒN
NGUYÊN
TỬ
HÓA)



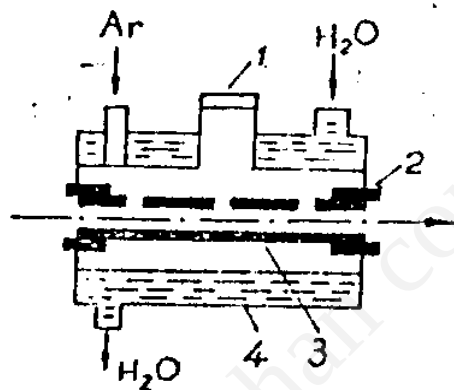
Ngọn lửa



Hình 1. Ngọn lửa

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG
(NGUỒN
NGUYÊN
TỬ
HÓA)



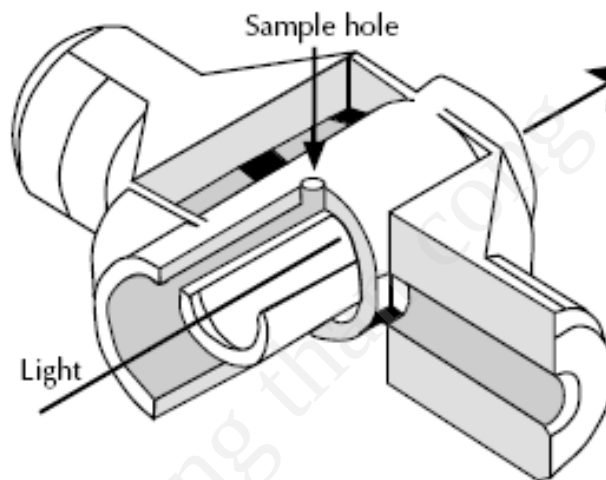
Lò graphite

Hình 3.5. 1- cửa số kiểm tra nhiệt độ ;
2- tiếp điểm ; 3- ống graphit ; 4- vỏ lò
bằng thép

DD mẫu được đưa vào lò 5–100 μ l bằng micropipet qua lỗ mở ở giữa lò. Sau khi sấy mẫu, lò được đốt nóng đến nhiệt độ không quá 3000 $^{\circ}$ K

THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

**HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG**



Lò graphite

Nhiệt độ của lò được điều khiển theo thời gian bằng thiết bị điện tử, thường bao gồm ba giai đoạn:

- 1) Sấy mẫu**
- 2) Nhiệt phân các cấu tử hữu cơ**
- 3) Bay hơi nguyên tố xác định và chuyển nguyên tử xác định về TT nguyên tử hơi**

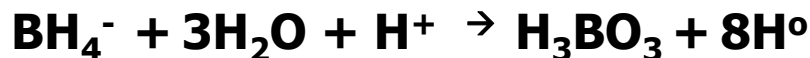
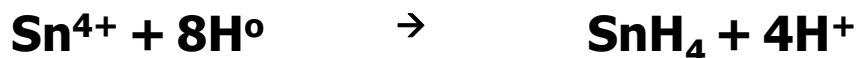
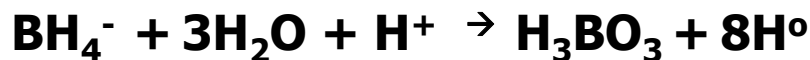
THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

Kỹ thuật hydride hóa –
Hấp thu nguội

HỆ
THỐNG
CHIẾU
SÁNG
(NGUỒN
NGUYÊN
TỬ
HÓA)

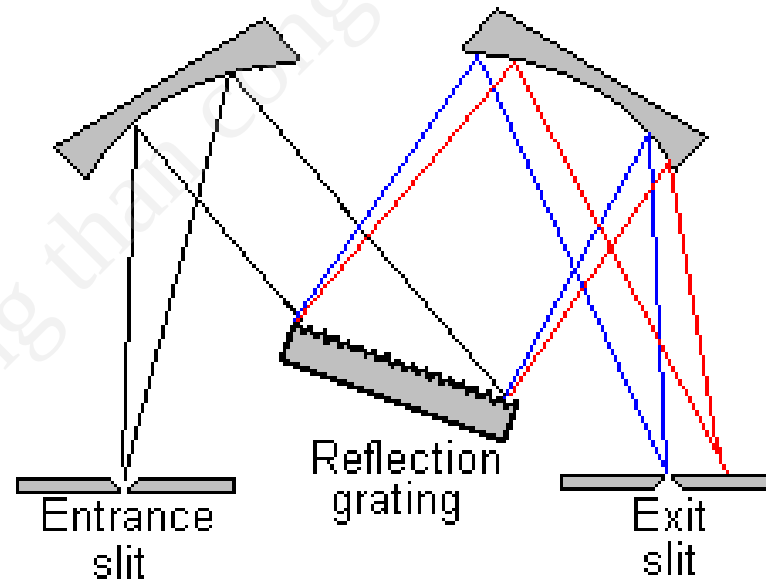
Để định lượng các nguyên tố dễ bị thăng hoa như As, Sn, Hg... phải dùng kỹ thuật hấp thu nguội (không có ngọn lửa – flameless)

Cấu tử khảo sát được nguyên tử hóa bằng cách chuyển sang dạng dễ bay hơi như AsH_3 , Hg^0 và vẫn sử dụng năng lượng của đèn cathode lôm để kích thích nguyên tố khảo sát



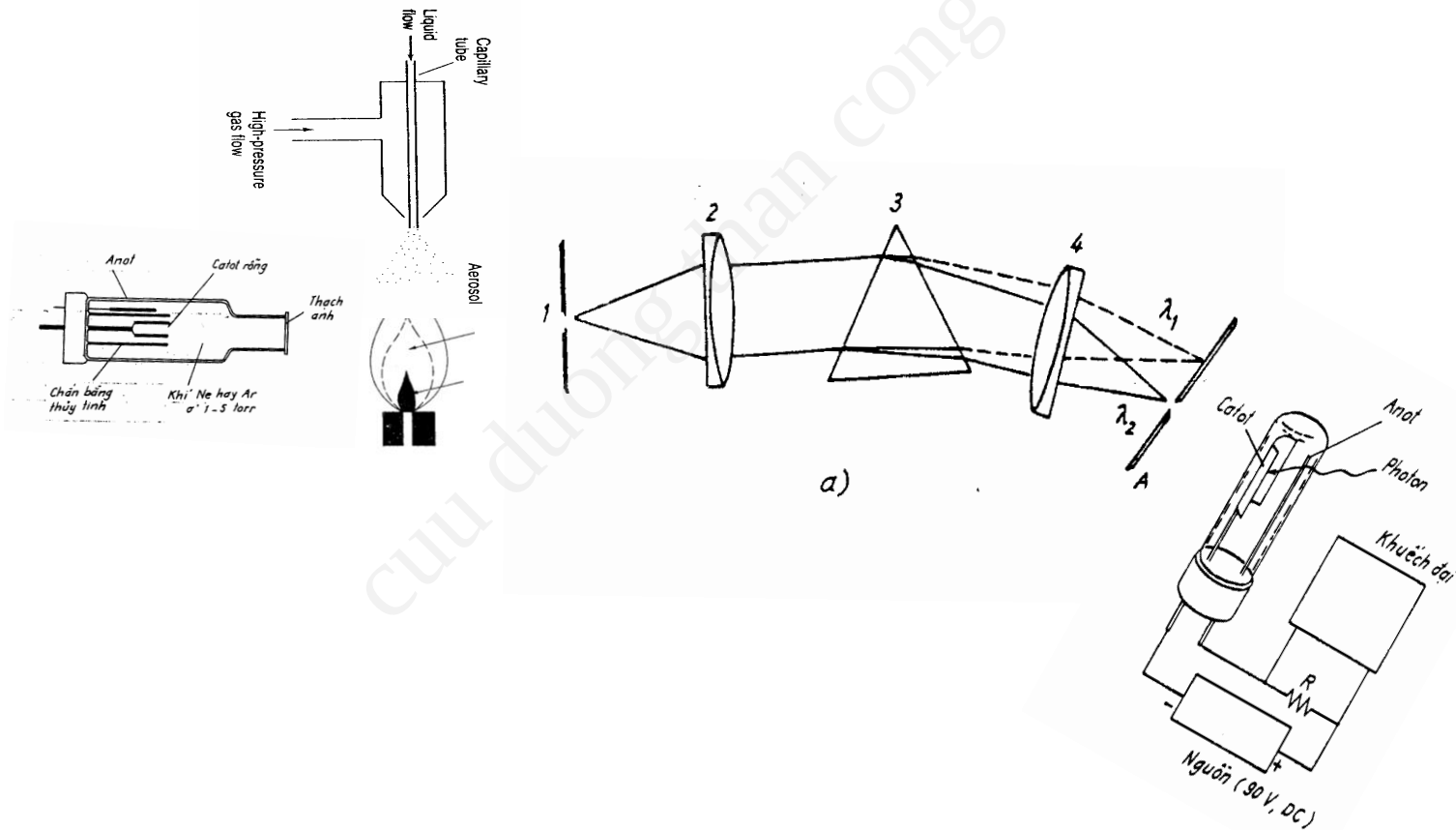
THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

HỆ
THỐNG
TÁN
SẮC



THIẾT BỊ PT QUANG PHỔ HẤP THU

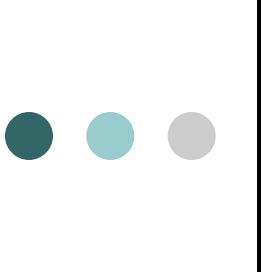
NGUYÊN TẮC HOẠT ĐỘNG



ỨNG DỤNG PHỔ HẤP THU NT

Được sử dụng để xác định hơn 70 nguyên tố (Mg, Zn, Cu, Pb, Fe, Ni, Hg, Cd, Au...) trong nhiều đối tượng phân tích khác nhau (hợp kim, kim loại, khoáng vật, sản phẩm sinh học...) với hàm lượng rất bé

PP có nhiều ưu điểm: điều kiện kích thích phổ tương đối dễ dàng, độ chọn lọc cao do số vạch cộng hưởng không lớn. Giới hạn phát hiện của nhiều nguyên tố rất cao (khoảng 10^{-5} – 10^{-6} %). Tùy thuộc điều kiện tiến hành, sai số phân tích khoảng 3 – 10%



ỨNG DỤNG PHỔ HẤP THU NT

Định tính bằng cách sử dụng đèn cathode lôm

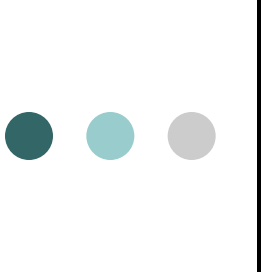
Định lượng bằng cách sử dụng định luật Lambert – Beer (so sánh, đường chuẩn, thêm chuẩn vào mẫu...)

CHƯƠNG 9

PHỔ HẤP THU & PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

9.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến PP phổ nguyên tử

- Ảnh hưởng của dung môi
- Ảnh hưởng của dạng anion liên kết
- Ảnh hưởng của sự ion hóa
- Ảnh hưởng của sự cộng hưởng
- Ảnh hưởng của hiện tượng tự hấp thu

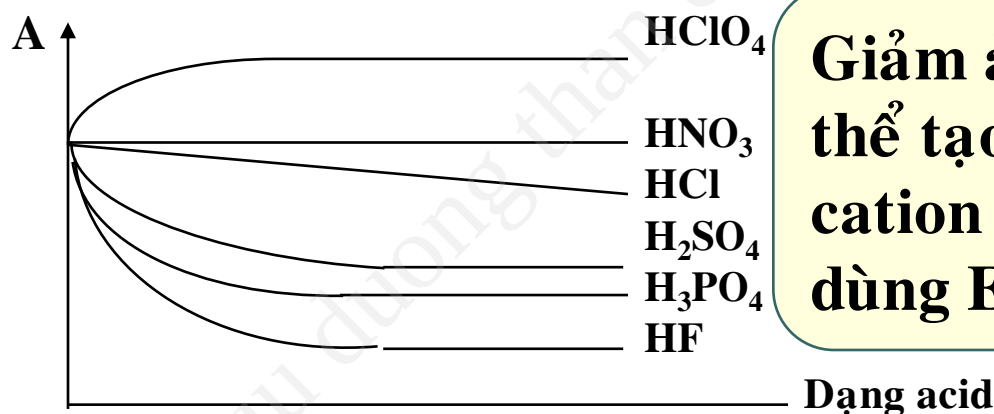


ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI

Dung môi thường dùng trong PP hấp thu nguyên tử là Methyl Isobuthyl Ketone (MIBK) cho phép tăng tín hiệu từ 2 đến 6 lần so với nước

NH H T

Các acid dùng hòa tan mẫu sẽ tạo nên những dạng liên kết tương ứng với cấu tử khảo sát và sẽ gây ảnh hưởng đến độ hấp thu



Giảm ảnh hưởng này có thể tạo phức bền với cation khảo sát (thường dùng EDTA)

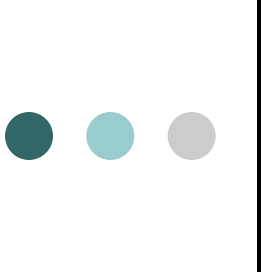
Ví dụ, % hấp thu của $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ và PbCO_3 là 15,0; 19,9 và 12,8 %, khi thêm EDTA vào để chuyển thành PbY^{2-} có độ hấp thu chung là 23,0%

ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ ION HÓA

Để hạn chế quá trình ion hóa nguyên tử, người ta thường đưa vào trong DD phân tích các chất dễ bị ion hóa để các chất này sẽ bị ion hóa trước

VD khi đo độ hấp thu của Ca, nếu dùng hỗn hợp C_2H_2 và N_2O sẽ nguyên tử hóa mẫu tốt hơn hỗn hợp khí đốt C_2H_2 và không khí, nhưng Ca lại có thể bị ion hóa

Để tránh hiện tượng này người ta thường thêm vào mẫu một lượng K để K bị ion hóa trước. Ngọn lửa bão hòa electron sẽ giúp giảm hiện tượng ion hóa Ca



ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ CỘNG HƯỞNG

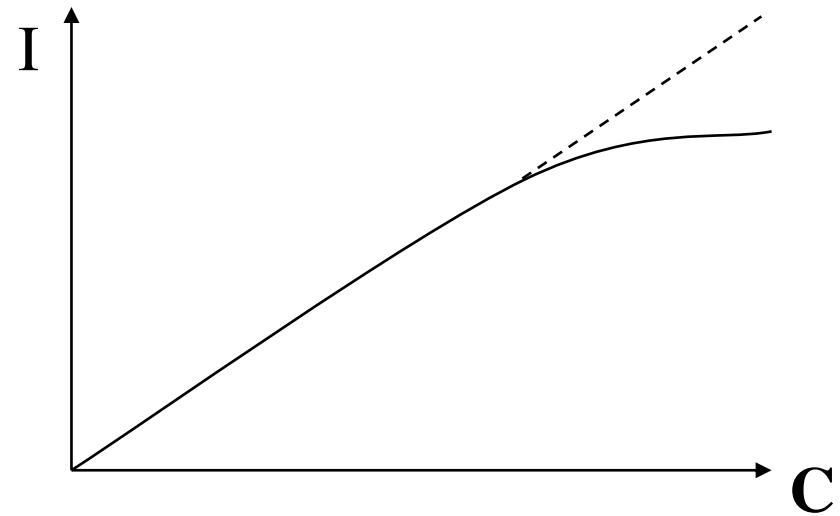
Những nguyên tố phát ra các bức xạ có λ quá gần nhau như Ca, Na có thể gây ảnh hưởng lên nhau

Khắc phục ảnh hưởng này bằng cách thêm vào các dung dịch chuẩn một lượng cấu tử gây ảnh hưởng như tương tự trong mẫu

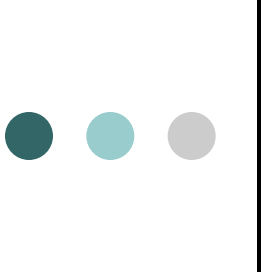
ẢNH HƯỞNG CỦA HIỆN TƯỢNG TỰ HẤP THU

Khi DD đo có nồng độ cao, bức xạ phát ra khi M^* trở về trạng thái cơ bản có thể bị hấp thu bởi những nguyên tử M^0 , kết quả là cường độ phát xạ hay hấp thu sẽ bị giảm

Do đó, cần thiết phải khảo sát khoảng nồng độ thích hợp để quan hệ $A = f(C)$ hay $I = f(C)$ tuyến tính



Hiện tượng tự hấp thu



MỘT SỐ PP QUANG PHỔ NGUYÊN TỬ

*AAS - Atomic Absorption Spectrometric Method
(phương pháp hấp thu nguyên tử)*

*FAA - Flame Atomic Absorption (hấp thu nguyên tử
ngọn lửa)*

*GFAA – Graphite Flame Atomic Absorption (hấp thu
nguyên tử ngọn lửa lò graphite)*

*AES – Atomic Emission Spectrometry (quang phổ
phát xạ nguyên tử)*

*ICP – AES (tạm dịch : phương pháp quang phổ phát
xạ plasma ; ICP – Inductively Coupled Plasma).*