

BÀI 2. QUANG PHỔ HẤP THU NGUYÊN TỬ (AAS)

Mã bài. HD K2

Giới thiệu

Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử là một kỹ thuật phân tích hoá lý đã và đang được phát triển và phát triển rộng rãi trong nhiều ngành khoa học kỹ thuật, trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, y dược, địa chất, hoá học. Nhất là ở các nước phát triển, phương pháp phân tích theo phổ hấp thụ nguyên tử đã là một phương pháp tiêu chuẩn để phân tích lượng vết kim loại trong nhiều đối tượng mẫu khác nhau như: đất, nước, không khí, thực phẩm, v.v...

Ở nước ta kỹ thuật phân tích bằng phổ hấp thụ nguyên tử AAS cũng đã được chú ý và phát triển trong những năm gần đây đặc biệt là trong các trường đại học viện nghiên cứu hầu như được trang bị khá tốt những thiết bị này để phục vụ cho nghiên cứu giảng dạy và dịch vụ phân tích.

Hiện nay trong lĩnh vực bảo vệ môi trường, phương pháp này là một trong những công cụ đắc lực để xác định hàm lượng các kim loại nặng và những nguyên tố độc hại trong tự nhiên và trong các sản phẩm khác nhau

Mục tiêu thực hiện

Học xong bài này học sinh sẽ có khả năng

- Mô tả bản chất của phổ AAS, máy đo AAS.
- Xác định hàm lượng kim loại trong dầu nhờn bằng phổ hấp thụ nguyên tử.
- Tính toán định lượng hàm lượng kim loại
- Thực hiện thí nghiệm trong phòng thí nghiệm

Nội dung

1. Cơ sở của phương pháp hấp thụ nguyên tử
2. Ứng dụng của phổ hấp thụ nguyên tử để xác định hàm lượng kim loại có trong dầu.
3. Máy đo
4. Điều kiện để ghi phổ
5. Một số vạch AAS chuẩn

1. Cơ sở của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử

1.1. Nguyên tắc và lý thuyết của phổ AAS

Những vấn đề cơ bản của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử có thể được nhấn mạnh và tóm gọn trong ba ý chính sau:

- Tất cả các nguyên tử đều có thể hấp thụ ánh sáng
- Mỗi một nguyên tử hấp thụ ánh sáng với bước sóng đặc trưng.

Nguyên lý

Nguyên tử là phần tử cơ bản nhỏ nhất còn giữ được tính chất của nguyên tố hoá học. Ở trạng thái cơ bản nguyên tử không thu, cũng không phát ra các năng lượng dưới dạng bức xạ. Nhưng khi nguyên tử ở trạng thái hơi tự do nếu ta chiếu một chùm tia sáng có những bước sóng xác định vào đám hơi nguyên tử đó thì chúng sẽ bị hấp thụ bởi các nguyên tử tự do và chuyển lên trạng thái kích thích có năng lượng cao hơn. Trạng thái kích thích rất không bền nguyên tử sẽ mau chóng quay trở lại trạng thái cơ bản và phát ra các tia bức xạ có bước sóng đúng với tia chiếu. Quá trình đó gọi là quá trình hấp thụ năng lượng.

Phổ sinh ra gọi là phổ hấp thụ nguyên tử AAS.

Năng lượng E bị hấp thụ bởi nguyên tử thể hiện qua biểu thức sau:

$$\Delta E = h.c / \lambda \quad (2.1)$$

Trong đó h: hằng số Plank

C ; Vận tốc ánh sáng

λ : độ dài sóng của vạch phổ hấp thụ

Nếu: $\Delta E < 0$ quá trình phát xạ

$\Delta E > 0$ quá trình hấp thụ

Trong phương pháp phân tích phổ trước hết phải tạo ra được đám hơi nguyên tử tự do. Các nguyên tử tự do được tạo ra khi phun dung dịch phân tích chứa chất khảo sát M ở trạng thái aerosol ở nhiệt độ cao. Khi đó chất khảo sát M bị phân huỷ, chuyển thành các nguyên tử tự do.

Điều này có nghĩa là sau khi nguyên tử hóa, nếu đưa một chùm tia bức xạ điện từ có tần số bằng tần số cộng hưởng, các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng này và làm giảm cường độ của chùm bức xạ điện từ của chùm tia chiếu.

Phần cường độ của chùm bức xạ điện từ bị giảm là do bị hấp thụ tỷ lệ với số nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản.

Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử liên quan đến các nguyên tử ở trạng thái kích thích trong khi phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử lại liên quan đến các nguyên tử ở trạng thái cơ bản và đây chính là nguyên nhân làm cho phương pháp quang phổ hấp thụ có độ chính xác và độ nhạy cao hơn nhiều so với phương pháp quang phổ phát xạ

Đối với một số nguyên tố phương pháp hấp thụ nguyên tử có thể xác định đến 0,1-0,005ppm, trong khi độ nhạy của phương pháp phát xạ chỉ khoảng 1ppm.

Trong phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS tùy thuộc vào kỹ thuật nguyên tử hóa mẫu dùng ngọn lửa (F-AAS) hay không ngọn lửa (ETA-AAS) độ nhạy của phương pháp sẽ tăng lên rất nhiều. Kỹ thuật không ngọn lửa tuy ra đời sau nhưng đã được áp dụng rất hiệu quả trong phân tích và độ nhạy của nó cao hơn.

Bảng 2.1: Độ nhạy của các nguyên tố theo phép đo AAS

Số thứ tự	Nguyên tố	F-AAS		ETA-AAS
	λ (nm)	Ngọn lửa	Độ nhạy(μ g/mL)	Độ nhạy(ng/mL)
01	Ag-328,10	AA	0,05	0,10
02	Al-309,30	NA	0,10	0,50
03	Au-242,80	AA	0,05	0,05
04	Ba-553,50	NA	0,10	0,50
05	Be-234,90	NA	0,10	0,30
06	Bi-223,10	AA	0,10	1,00
07	Ca-422,70	AA	0,05	0,05
08	Cd-228,80	AA	0,03	0,04
09	Co-240,70	AA	0,10	1,00
10	Cr-357,50	AA	0,10	0,80
11	Cu-324,70	AA	0,04	0,05
12	Fe-248,30	AA	0,08	0,10
13	K-766,50	AA	0,05	0,10
14	Mg-285,20	AA	0,03	0,10
15	Mn-279,50	AA	0,05	0,06
16	Na-589,60	AA	0,03	0,05
17	Ni-232,00	AA	0,10	0,10
18	Pb-283,30	AA	0,10	0,20
19	Sr-466,70	AA	0,08	0,20
20	Si-251,60	NA	0,30	1,00
21	Zn-213,90	AA	0,03	0,10

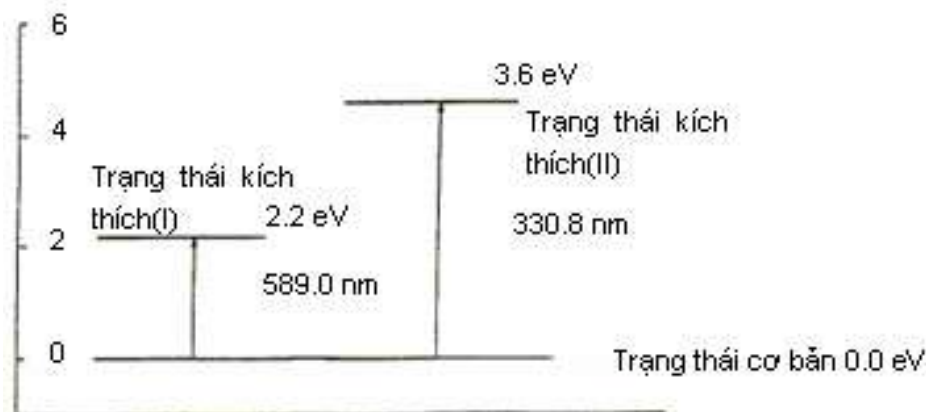
Ghi chú: AA: Ngọn lửa(Không khí + Acetylen)

NA: Ngọn lửa(Khí N_2O + Acetylen)

Tất cả các nguyên tử có thể hấp thụ ánh sáng tại một bước sóng riêng biệt tương ứng với một năng lượng theo yêu cầu của từng nguyên tử cụ thể.

Những nguyên tử của các nguyên tố khác nhau có năng lượng yêu cầu cho chúng cũng khác nhau.

Dưới đây là một vài trạng thái năng lượng có thể có của nguyên tử Natri khi bị kích thích.

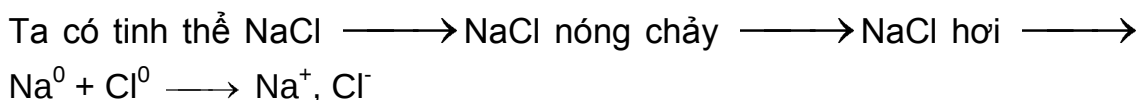


Hình 2.1: Trạng thái năng lượng có thể có của nguyên tử Natri

1.2. Sự nguyên tử hóa

Quá trình chuyển từ nguyên tử liên kết sang nguyên tử không liên kết được gọi là quá trình nguyên tử hóa.

Ví dụ:



Để nguyên tử hóa người ta dùng nhiệt độ cao của ngọn lửa đèn khí.

Có rất nhiều hỗn hợp khí nhiên liệu có thể cho nhiệt độ cao khi cháy, nhưng trong phương pháp phổ AAS hỗn hợp khí cháy được dùng phổ biến nhất là khí axetylen, nito dioxit N₂O, hydro H₂ với không khí ở các tỷ lệ khác nhau.

Tùy thuộc vào mục đích phân tích và nguyên tố cần xác định mà chọn hỗn hợp khí cháy đạt yêu cầu về nhiệt độ.

Ví dụ: Ngọn lửa của hỗn hợp không khí-Axetylen có nhiệt độ đến 2000⁰C;

Còn hỗn hợp N₂O + Axetylen cho nhiệt độ đến 3000⁰C

Nguyên tử hóa mẫu phân tích là một công việc hết sức quan trọng của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Bởi vì chỉ có các nguyên tử tự do ở trạng thái hơi là yếu tố quyết định cường độ vạch phổ hấp thụ và quá trình nguyên tử hóa mẫu

thực hiện tốt hay không tốt đều có ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả phân tích một nguyên tố.

2.2.1. Nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa

Theo kỹ thuật này người ta dùng năng lượng nhiệt của ngọn lửa đèn khí để hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích. Vì thế mọi quá trình xảy ra trong khi nguyên tử hóa mẫu là phụ thuộc vào các đặc trưng và tính chất của ngọn lửa đèn khí. Nhưng chủ yếu là nhiệt độ của ngọn lửa. Nó là yếu tố quyết định hiệu suất nguyên tử hóa mẫu phân tích,

Ngọn lửa đèn khí muốn dùng vào mục đích hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu phân tích nó cần phải thỏa mãn một số yêu cầu nhất định sau đây:

- Ngọn lửa đèn khí phải bao quát và cấp nhiệt đều được mẫu phân tích
- Năng lượng(nhiệt độ) của ngọn lửa phải đủ lớn và có thể điều chỉnh được tùy theo từng mục đích phân tích mỗi nguyên tố. Đồng thời lại phải ổn định theo thời gian và có thể lập lại được trong các lần phân tích khác nhau để đảm bảo cho phép phân tích đạt kết quả đúng đắn.
- Ngọn lửa phải thuần khiết. Nghĩa là không sinh ra các vạch phổ phụ làm khó khăn cho phép đo hay tạo ra phổ nền quá lớn gây nhiễu cho phép đo.
- Quá trình ion hóa và phát xạ phải không đáng kể.
- Ngọn lửa phải có bề dày đủ lớn làm tăng độ nhạy của phép đo.. Trong các máy hiện nay, bề dày này có thể thay đổi được từ 2cm đến 10 cm.
- Tiêu tốn ít mẫu phân tích.

Để tạo ra ngọn lửa, người ta có thể đốt cháy nhiều hỗn hợp khí khác nhau, bao gồm một khí oxy hoá và một khí cháy, Một số ví dụ về nhiệt độ của ngọn lửa của một số đèn khí được dùng trong phép đo AAS(Ox: Chất oxy hóa; Ch: Chất cháy; kk: Không khí).

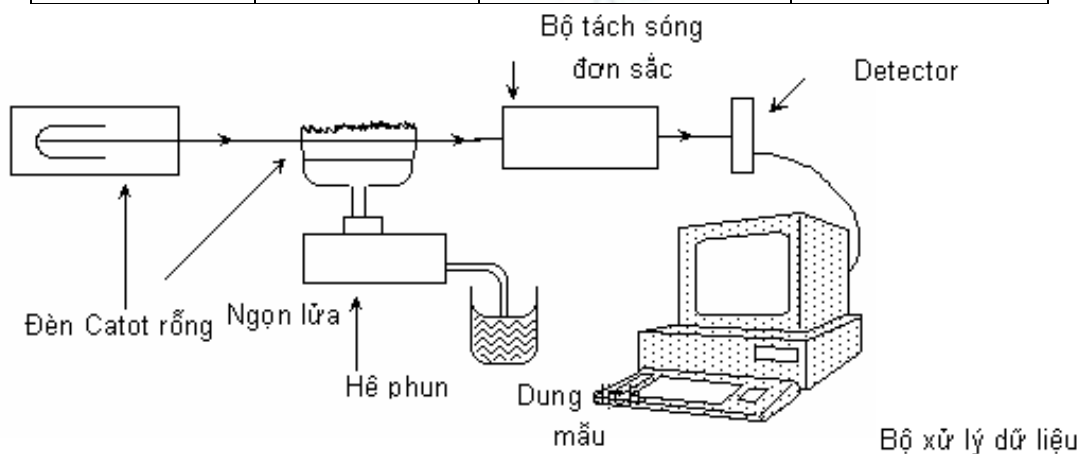
Bảng 2.2: Quan hệ giữa nhiệt độ và loại khí đốt

Loại khí		Tỷ lệ khí	Nhiệt độ(°C)
Không khí	Propan	6/1,4	2200
Không khí	Axetylen	4,2/1,2	2450
Không khí	Hydrogen	4/3	2050
Oxy	Axetylen	1/1	2900

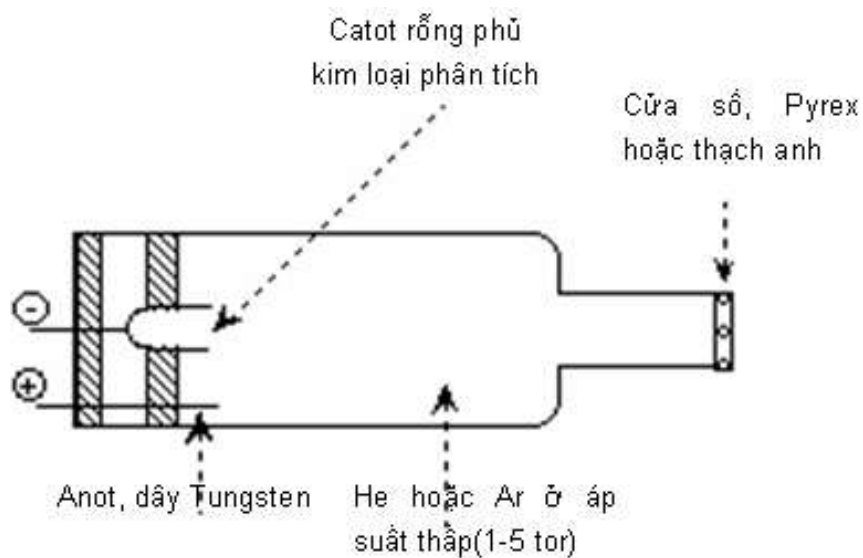
N ₂ O	Axetylen	2/1,8	3000
------------------	----------	-------	------

Bảng 2.3: Thành phần khí và nhiệt độ ngọn lửa

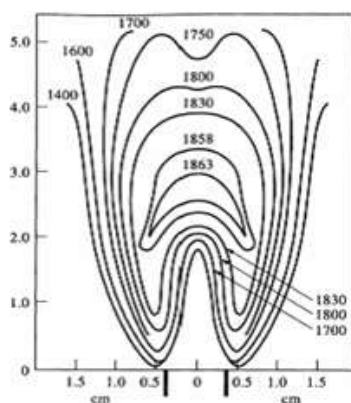
Loại khí		Thành phần(V/V)(lít/phút)	Nhiệt độ(°C)
Không khí	Axetylen	4,2/0,7	1800
Không khí	Axetylen	4,2/0,9	2000
Không khí	Axetylen	4,2/1,1	2300
Không khí	Axetylen	4,2/1,2	2450
Không khí	Axetylen	4,2/1,5	2400
Không khí	Axetylen	4,2/1,6	2300



Hình 2.2: Sơ đồ khối của một máy phổ hấp thụ nguyên tử



Hình 2.3: Cấu tạo của một đèn catot rỗng(HCL)



Hình 2.4. Phân bố nhiệt độ của ngọn lửa

Trong hệ thống nguyên tử hoá mẫu có hai bộ phận chính là đầu đốt (Burner head) và buồng phun sương áp lực aerosol hóa (nebulizer)

Để tạo các hạt sol khí từ dung dịch mẫu người ta dùng các kỹ thuật khác nhau như kỹ thuật phun khí mao dẫn (pneumatic) và kỹ thuật siêu âm (ultrasonic). Thường chỉ khoảng 10% dung dịch mẫu được tạo thành bụi khí với kích thước đạt yêu cầu khoảng từ 5-7 μm , tối đa là 20 μm . Trong kỹ thuật phun khí dung dịch mẫu được đánh mạnh tạo thành các hạt bụi nhỏ li ti bởi một quả bi và cánh quạt rồi trộn đều với hỗn hợp khí đốt và đưa lên buồng đốt để nguyên tử hóa.

Trong kỹ thuật này tốc độ dẫn mẫu ảnh hưởng nhiều đến cường độ của vạch phổ và phụ thuộc vào độ nhớt của dung dịch mẫu.

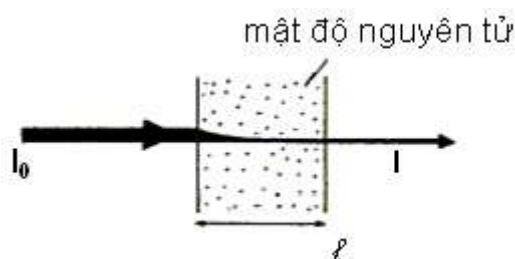
Bảng 2.4. Ảnh hưởng của tốc độ dẫn mẫu đến cường độ vạch phổ.

Tốc độ dẫn mẫu l/ph	Cường độ vạch phổ
1,00	0,15
2,00	0,18
3,00	0,206
4,00	0,225
5,00	0,235
6,00	0,230

Tuy vậy thông thường nếu tăng tốc độ dẫn đến quá giới hạn >6ml/ph thì cường độ vạch phổ sẽ không tăng tuyến tính nữa có thể dẫn đến hiện tượng nhiễu hóa học.

1.3. Mối liên hệ giữa sự hấp thụ ánh sáng và mật độ nguyên tử

Khi có nguồn sáng với cường độ biết trước cho các nguyên tử ở trạng thái năng lượng cơ bản, một phần nguồn sáng này bị hấp thụ bởi những nguyên tử. Tỷ lệ sự hấp thụ được xác định bởi mật độ của các nguyên tử.



Hình 2.5. Minh họa cơ bản về sự hấp thụ nguyên tử

Khi nguồn sáng có cường độ biết trước là I_0 đi qua lớp dung dịch có nồng độ là N và có bề dày l , Nguồn sáng sẽ bị hấp thụ và cường độ sẽ bị yếu đi thành I . khi đó công thức liên hệ giữa I và I_0 là:

$$I = I_0 e^{-(K \cdot N \cdot l)} \quad (2.2)$$

Trong đó k : hệ số hấp thụ nguyên tử của vạch phổ đặc trưng cho mỗi nguyên tố.

N : Nồng độ của nguyên tố trong đám hơi nguyên tử.

l : chiều dày của của lớp dung dịch.

Nếu gọi D là cường độ của vạch phổ AAS ta có:

$$D = \log I_0/I = 2.303 K \cdot N \cdot l \quad (2.3)$$

Trong đó: K là hệ số hấp thụ nguyên tử đặc trưng riêng cho từng nguyên tố (có thể tra cứu trong các bảng)

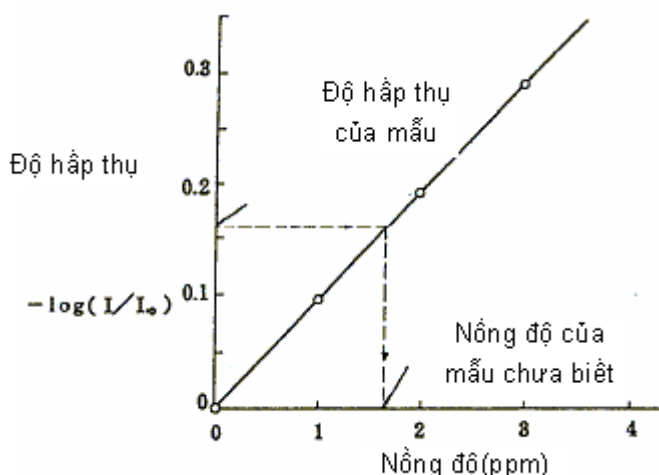
D là độ giảm cường độ của chùm tia khi qua môi trường hấp thụ và phụ thuộc vào nồng độ (N) của nguyên tử trong môi trường.

Khi đo độ hấp thụ của một mẫu không biết và dựa vào đồ thị chuẩn chúng ta có thể xác định được nồng độ của chúng.

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, mối quan hệ giữa cường độ của một vạch phổ hấp thụ của một nguyên tố phân tích và nồng độ của nó trong môi trường hấp thụ cũng tuân theo định luật hấp thụ quang Lambert-Beer. Nghĩa là nếu chùm tia sáng đơn sắc cường độ I_0 đi qua một môi trường chứa một loại nguyên tử tự do nồng độ N và có bề dày là l cm, thì mối quan hệ giữa I_0 và phần cường độ sáng I đi qua môi trường đó được tính theo công thức trên.

Ví dụ Khi độ hấp thụ được đo trên mẫu có nồng độ là 1, 2 và 3 ppm và đồ thị biểu diễn sự tương quan giữa độ hấp thụ và nồng độ là một đường thẳng.

Đồ thị này là đồ thị chuẩn.



Hình 2.6: Đồ thị chuẩn

Công thức này cho chúng ta biết mối quan hệ giữa cường độ của một vạch phổ hấp thụ và nồng độ của nguyên tố ở trạng thái hơi trong môi trường hấp thụ. Nhưng nó chưa cho biết mối quan hệ giữa cường độ của vạch phổ và nồng độ của nguyên tố ở trong mẫu phân tích.

Như vậy nếu gọi nồng độ của nguyên tố ở trong mẫu phân tích là C thì chúng ta cần phải tìm mối quan hệ giữa C và N và rồi từ đó sẽ suy ra được mối quan hệ giữa C và D .

Tuy có phức tạp, nhưng từ những kết quả thực nghiệm và trong một phạm vi nhất định của nồng độ C mối quan hệ giữa C và N được xác định theo công thức:

$$N = k \cdot C^b \quad (2.4)$$

Trong đó k là hằng số thực nghiệm,

Còn b là một hằng số, được gọi là hằng số bản chất, nó phụ thuộc vào nồng độ C , tính chất hấp thụ phổ của mỗi nguyên tố và từng vạch phổ của nguyên tố đó.

Hằng số b có giá trị $0 < b \leq 1$. khi nồng độ C của nguyên tố phân tích là nhỏ, thì b luôn luôn bằng 1.

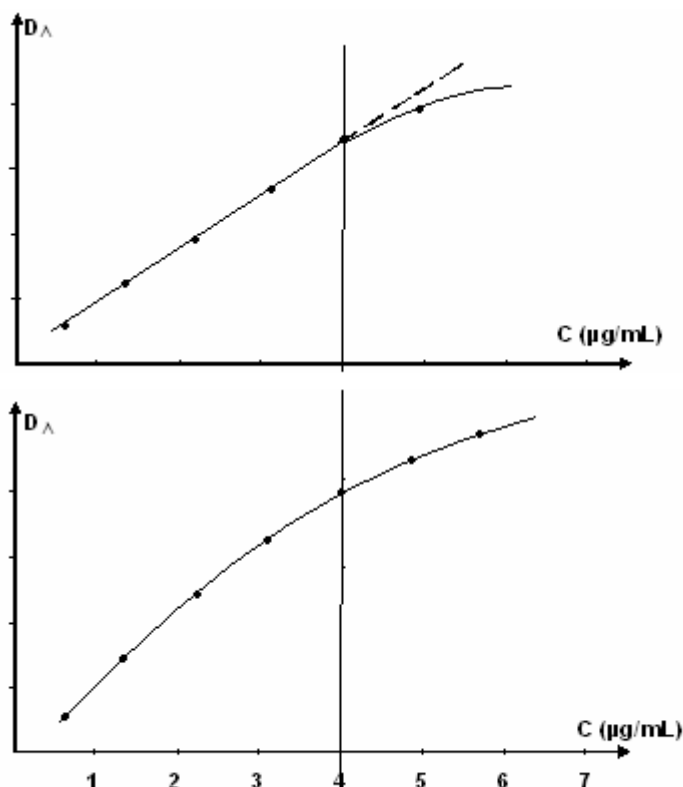
Khi C tăng thì b nhỏ dần xa giá trị 1, tiến về 0,

Từ công thức trên cho thấy, cường độ D của một vạch phổ hấp thụ là phụ thuộc vào 3 thông số K , l , C . Như trong một phép đo thì K luôn luôn là hằng số, L là chiều dài của ngọn lửa trong phép đo F-AAS hay chiều dài của cuvet cũng không đổi.

Do đó D chỉ còn phụ thuộc vào nồng độ C của nguyên tố cần xác định ở trong mẫu phân tích. Do vậy, một cách tổng quát chúng ta có:

$$D_{\lambda} = a \cdot C^b \quad (2.5)$$

Đây chính là phương trình cơ sở của phương pháp phân tích định lượng dựa theo việc đo phổ hấp thụ của một nguyên tố để xác định nồng độ (hàm lượng) của nó và mối quan hệ này được minh họa trong hình sau.



Hình 2.7: Mối quan hệ của D với C
a: Dạng bình thường; b: Dạng đặc biệt

Nếu b bằng 1 thì mối quan hệ giữa D và C là tuyến tính theo phương trình có dạng $y = a \cdot x$. Khi đó đường biểu diễn mối quan hệ này là một đường thẳng đi qua gốc tọa độ.

Như thực nghiệm cho thấy rằng trường hợp này là chỉ có trong một vùng nồng độ nhỏ. Đây là trường hợp lý tưởng

Phổ biến nhất là trường hợp trong hình 2.7a. Đó là trường hợp chung cho hầu hết các vạch phổ hấp thụ của các nguyên tố. Nó gồm một đoạn tuyến tính ($b=1$) và một đoạn không tuyến tính ($b<1$).

Nói chung trong trường hợp này thường luôn luôn có một đoạn thẳng của đường biểu diễn mối quan hệ giữa D và C ở vùng nồng độ nhỏ của nguyên tố phân tích, Đó là đoạn OA. Với các vạch phổ nhạy thì đoạn OA này càng ngắn.

Tức là vùng nồng độ ứng với đoạn tuyến tính là hẹp. Vùng nồng độ ứng với đoạn OA được gọi là vùng tuyến tính của phép đo AAS.

Trường hợp thứ ba còn lại là một dạng phức tạp. Trong trường hợp này mối quan hệ giữa D và C là không tuyến tính bậc nhất trong bất kỳ vùng nồng độ nào.

Trong phân tích, nếu gặp phải trường hợp này cần phải hết sức chú ý khi lập đường chuẩn. Nghĩa là dùng nhiều mẫu đầu có nồng độ gần nhau để dựng đường chuẩn và chỉ có như thế chúng ta mới xác định được chính xác vị trí của đường chuẩn. Vạch phổ hấp thụ Na-589,0 nm là đại diện trong trường hợp này.

1.4.Các loại nồng độ trong phép đo AAS

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, người ta thường biểu diễn nồng độ của nguyên tố phân tích theo mấy cách sau đây:

1.4.1. Nồng độ phần trăm(%)

Đây là khái niệm thông thường, nó được biểu thị bằng số gam của chất phân tích có trong 100g mẫu đem phân tích. Nồng độ này được tính theo công thức:

$$C \% = \frac{m_x}{m} \times 100 \quad (2.6)$$

Trong đó m_x là số gam chất phân tích có trong mẫu lấy để phân tích, còn m là số gam mẫu phân tích. Ví dụ, nếu viết dung dịch NaOH 0,1% nghĩa là trong 100 gam dung dịch có 0,1 gam NaOH.

1.4.2. Nồng độ microgam/lít.(ppb), hoặc mg/ml(ppm)

Loại nồng độ này được dùng phổ biến trong phân tích lượng vết và thường được biểu thị theo hai cách:

- Số microgam của chất phân tích có trong một lít dung dịch mẫu ($\mu\text{g/l}$)
Hay (ppb) hoặc microgam chất phân tích có trong một mililit dung dịch mẫu ($\mu\text{g/ml}$) hay (ppm).
Ví dụ, nếu viết $C_{\text{Pb}} = 1,2 (\mu\text{g/l})$ thì có nghĩa là cứ trong 1 lít dung dịch mẫu sẽ có 1,2 microgam của Pb.
- Số microgam của chất phân tích có trong một gam mẫu ($\mu\text{g/g}$), hay số microgam của chất phân tích có trong một kg mẫu ($\mu\text{g/kg}$). (ppb)
Ví dụ nếu $C_{\text{Pb}} = 2,5 (\mu\text{g/g})$ thì có nghĩa là cứ trong 1 gam mẫu sẽ có 2,5 microgam của Pb (ppm)

Cũng hoàn toàn tương tự, người ta còn dùng các đơn vị ước số của μg . Đó là nanogam (ng), picrôgam (pg). Do đó cũng có các khái niệm nồng độ ng/l, ng/ml, ng/g, pg/l, pg/ml, pg/g. Các đơn vị μg , ng và pg đều kém nhau 1000 lần và mối tương quan của chúng được chỉ ra trong bảng sau.

Bảng 2.5: Mối quan hệ giữa các loại đơn vị nồng độ (với $l=1$)

Đơn vị gốc	Tương đương với			Tương đương với		
1000 ppm	1mg/ml			10^{-3} g/ml		
1 ppm	1 μ g/ml			10^{-6} g/ml		
1 ppb	1ng/ml			10^{-9} g/ml		
1 ppt	1pg/ml			10^{-12} g/ml		
1 ppf	1fg/ml			10^{-15} g/ml		
1 ppa	1ag/ml			10^{-18} g/ml		
Đơn vị gốc	Tương đương với các đơn vị sau					
	g	mg	μ g	ng	pg	fg
1 mg	10^{-3}					
1 μ g	10^{-6}	10^{-3}				
1 ng	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}			
1 pg	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}		
1 fg	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	
1 ag	10^{-18}	10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}

1.5. Một số ảnh hưởng trong phép đo AAS

Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích trong phép đo phổ hấp phụ nguyên tử là rất đa dạng và phức tạp. Các yếu tố đó có thể được chia thành 6 nhóm như sau:

- Nhóm 1: Là các thông số của hệ máy đo phổ. Các thông số này cần được khảo sát và chọn cho từng trường hợp cụ thể.
- Nhóm 2: Là các điều kiện nguyên tử hoá mẫu. Các yếu tố này thể hiện rất khác nhau tùy thuộc vào kỹ thuật được chọn để thực hiện quá trình nguyên tử hoá mẫu
- Nhóm 3: Là kỹ thuật và phương pháp được chọn để xử lý mẫu. Trong công việc này nếu không làm cẩn thận sẽ có thể làm thất thoát hoặc làm nhiễm bẩn thêm nguyên tố phân tích vào mẫu. Do đó, dẫn đến sai số trong kết quả phân tích mẫu. Vì thế với mỗi loại mẫu ta phải nghiên cứu và chọn ra một quy trình xử lý phù hợp nhất.
- Nhóm 4: Các ảnh hưởng về phổ.
- Nhóm 5: Các ảnh hưởng của yếu tố vật lý.
- Nhóm 6: Các yếu tố hoá học.

1.5.1. Độ nhạy của phép đo

Độ nhạy là một đại lượng chỉ ra khả năng của một phương pháp phân tích theo một kỹ thuật đo nào đó được áp dụng cho phương pháp phân tích đó. Phương pháp phân tích có độ nhạy cao tức là nồng độ giới hạn dưới có thể phân tích được là nhỏ.

a. Độ nhạy tuyệt đối

Trong phép đo AAS, độ nhạy tuyệt đối là lượng gam(khối lượng) nhỏ nhất của nguyên tố cần phân tích phải có trong môi trường hấp thụ để còn thu được cường độ của vạch phổ hấp thụ đã chọn chiếm 1% toàn băng hấp thụ, hay bằng 3 lần tín hiệu nền

b. Độ nhạy tương đối

Độ nhạy tương đối còn được gọi là độ nhạy nồng độ. Độ nhạy này được định nghĩa là nồng độ nhỏ nhất của nguyên tố phân tích có trong mẫu để còn có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó theo một vạch phổ nhất định đã chọn và tín hiệu này phải bằng 1% của băng hấp toàn phần hoặc bằng 3 lần dao động của giá trị nền. Loại độ nhạy này được dùng phổ biến trong phép đo AAS hơn khái niệm về độ nhạy tuyệt đối

Bảng 2.6: Độ nhạy của một số nguyên tố.

Nguyên tố		Độ nhạy theo ETA-AAS	
Vạch phổ(nm)		($\mu\text{g/l}$)	(pg/l)
Al	309,30	0,04	45,0
	396,20	0,07	60,0
	308,20	0,10	80,0
	394,40	1,20	120,0
Cr	357,90	0,05	15,0
	359,40	0,10	23,0
	425,40	0,20	45,0
Cu	324,80	0,008	27,0
	327,40	0,015	54,0
	216,50	0,050	162,0
Fe	248,30	0,005	20,0
	248,80	0,007	35,0
	302,10	0,025	72,0
	252,30	0,030	100,0

Bảng 2.7: Độ nhạy, giới hạn phát hiện và khoảng xác định của các nguyên tố theo AAS

Các đặc trưng của AAS				
Nguyên tố vạch đo(nm)	Đèn khí để nguyên tử	Độ nhạy($\mu\text{g/mL}$)	Giới hạn phát hiện($\mu\text{g/mL}$)	Khoảng xác định($\mu\text{g/mL}$)
1	2	3	4	5
Al-309,3	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	1,0	0,2	2-200
Sb-217,6	KK - C_2H_2	0,4	0,1	1-60
As-193,7	Ar – H_2	0,5	0,2	1-50
As – 193,7	KK - C_2H_2	1-2	2,0	10-100
Ba-553,6	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	0,3	0,2	0,6-60
Be-234,9	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	0,02	0,01	0-04-4
Bi-223,1	KK - C_2H_2	0,3	0,2	1-50
B - 249,7	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	12,0	10,0	25-1500
Cd – 228,8	KK - C_2H_2	0,01	0,003	0,02-2
Cs – 852,1	KK - C_2H_2	0,1	0,03	0,2-10
Ca – 422,7	KK - C_2H_2	0,05	0,006	0,1-8
Ca – 422,7	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	0,03	0,008	0,05-4
Cr – 357,9	KK - C_2H_2	0,08	0,02	0,2-15
Cr – 357,9	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	0,15	0,15	0,4-25
Co – 240,7	KK - C_2H_2	0,1	0,02	0,2-20
Cu - 324,8	KK - C_2H_2	0,04	0,01	0,1-10
Ga – 287,4	KK - C_2H_2	1,0	0,1	2-150
Ge - 265,2	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	1,5	0,4	3-200
Au - 242,8	KK - C_2H_2	0,2	0,5	0,5-20
Hf – 307,3	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	15,0	10,0	30-2000
In – 303,9	KK - C_2H_2	0,4	0,2	1-100
Ir – 208,9	KK - C_2H_2	1,0	0,6	2,5-200
Ir – 208,9	$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$	8,0	3,0	20-1500
Fe - 248,3	KK - C_2H_2	0,1	0,02	0,2-20
Pb - 217,0	KK - C_2H_2	0,15	0,05	0,3-25
Pb - 283,3	KK - C_2H_2	0,3	0,07	0,75-50
Li – 670,8	KK - C_2H_2	0,02	0,005	0,05-4

1.5.2. Giới hạn phát hiện

Bên cạnh khái niệm về độ nhạy, người ta còn sử dụng về giới hạn phát hiện đối với một nguyên tố khi dùng một vạch phổ để chứng minh nó. Giới hạn phát hiện cũng có hai khái niệm tương tự như độ nhạy. Đó là giới hạn phát hiện tuyệt đối và tương đối.

a. Giới hạn phát hiện tương đối của một nguyên tố theo một vạch phổ nhất định có thể xem là nồng độ nhỏ nhất của nguyên tố đó ở trong mẫu phân tích để còn có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó theo vạch phổ đó ở trong một điều kiện nhất định đã chọn.

b. Giới hạn phát hiện tuyệt đối của một nguyên tố là khối lượng tối thiểu của nguyên tố đó cần có trong môi trường hấp thụ để còn có thể phát hiện được tín hiệu hấp thụ của nó cũng trong một điều kiện nhất định đã chọn.

Bảng 3.8: Giới hạn phát hiện của một số nguyên tố.

Nguyên tố	F-AAS		ETA-AAS	
Vạch đo(nm)	Tương đối(μg/mL)	Tuyệt đối(pg)	Tương đối(μg/mL)	Tuyệt đối(pg)
Ag – 328,10	0,002	5.000	0,000001	1
Al – 309,30	0,02	20.000	0,00002	2
AS – 193,70	0,15	25.000	0,0001	20
Au - 242,80	0,01	100.000	0,0001	10
Ba – 553,50	0,01	20.000	0,0005	50
Be – 234,90	0,002	1.000	0,00003	3
Bi – 223,10	0,003	500.000	0,0002	20
Ca – 422,70	0,003	1.000	0,00001	1
Cd – 228,80	0,001	1.000	0,000001	0,1
Co – 240,70	0,01	10.000	0,00005	5
C – 357,90	0,003	3.000	0,0001	10
Cu – 324,70	0,001	2.000	0,00002	2
Fe – 248,30	0,01	10.000	0,00003	3
K – 766,50	0,001	5.000	0,000001	0,1
Li – 670,80	0,0003	10.000	0,0001	10
Mg – 285,20	0,001	100	0,00001	1
Mn – 279,50	0,002	2.000	0,000002	0,2
Mo – 313,30	0,02	200.000	0,00003	3
Na – 589,00	0,0002	2.000	0,000005	0,3

Ni – 232,00	0,002	10.000	0,0001	10
Pb – 217,00	0,01	20.000	0,00002	2
Pt – 265,90	0,1	100.000	0,002	200
Sb – 217,60	0,04	250.000	0,0001	10
Se – 196,00	0,2	250.000	0,0005	50
Si – 251,60	0,05	80.000	0,0005	50
Sn – 235,50	0,02	100.000	0,0001	10
Sr – 460,70	0,002	10.000	0,00005	5
Ti – 364,30	0,05	100.000	0,002	2000
V - 318,50	0,05	20.000	0,001	100
W – 255,10	0,5	10000.000	0,01	10000

Như vậy, với mỗi một nguyên tố và mỗi vạch phổ cũng có giới hạn phát hiện khác nhau. Trong một nguyên tố, thì vạch phổ nào có khả năng hấp thụ mạnh sẽ có giới hạn phát hiện ở lượng nhỏ hay nồng độ nhỏ.

1.5.3. Khoảng xác định

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, việc định lượng một nguyên tố là dựa vào phương trình cơ bản sau:

$$D_{\lambda} = K.C^b \quad (3.7)$$

Như chúng ta đã nghiên cứu ở trên (mục 1.1), trong mối quan hệ này, D chỉ phụ thuộc tuyến tính vào C khi $b=1$. Nghĩa là khi nồng độ C rất nhỏ.

$$D_{\lambda} = K.C \quad (3.8)$$

Nghĩa là chỉ trong một khoảng nồng độ C nhất định và nhỏ, thì mối quan hệ giữa D và C là tuyến tính, ứng đúng với phương trình (5.8). Khoảng nồng độ C của nguyên tố phân tích ứng đúng với phương trình (5.8) này được gọi là khoảng xác định (hay là khoảng tuyến tính) của nguyên tố đó theo phương pháp đã nêu. Trong khoảng nồng độ này thì quan hệ giữa D và C là có dạng của phương trình toán học $y = ax$. Thực nghiệm cho thấy rằng khoảng xác định đối với mỗi nguyên tố là khác nhau, mỗi vạch phổ khác nhau là rất khác nhau.

Bảng sau là một ví dụ về khoảng xác định của một số nguyên tố theo các vạch phổ của nó trong phép đo AAS.

Bảng 2.9.Vùng tuyến tính của phép đo

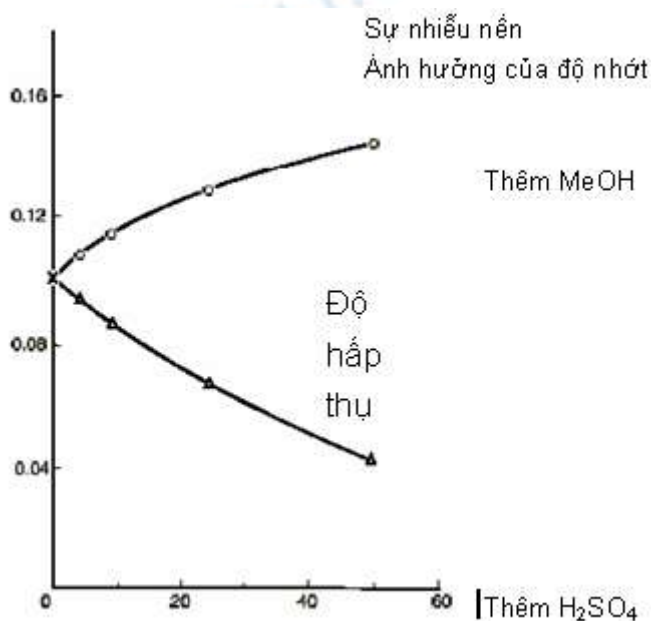
Nguyên tố Vạch(nm)		Độ nhạy ($\mu\text{g/ml}$)	Vùng tuyến tính($\mu\text{g/ml}$)
Al	309,3	0,2	0,5-15,
	396,2	0,5	1,-20,
	237,3	1,2	2,-30,
	257,4	2,5	4,-50,
Ba	553,6	0,08	0,1-10,
	455,4	0,1	0,5-15,
	350,1	48,0	50,-500,
Cr	357,9	0,03	0,1-10,
	359,4	0,06	0,2-15,
	425,4	0,3	1,-25,
	429,0	0,6	1,2-30,
Fe	248,3	0,05	0,1-10,
	252,3	0,15	0,3-15,
	271,9	0,25	0,5-25,
	372,0	0,5	0,8-30,
Mn	279,5	0,02	0,1-10,
	279,8	0,04	0,2-8,
	280,1	0,1	0,4-15,
	403,1	0,3	0,8-30,
Ni	230,0	0,04	0,1-10,
	331,1	0,1	0,2-16,
	234,6	0,25	0,5-25,
	341,5	0,3	0,6-30,
Cu	324,7	0,01	0,1-5,
	327,4	0,02	0,3-8,
	217,9	0,5	0,8-20,
	216,5	0,7	1,-25,
Si	251,6	0,06	0,2-12,
	250,7	1,2	2,-12,
	288,2	8,0	10,-80,

1.6. Sự hấp thụ nền

Sự nhiễu nền có thể gây ra sự giảm và cũng có thể làm tăng tín hiệu phân tích. Sự nhiễu nền xảy ra khi các tính chất vật lý (độ nhớt, đặc tính cháy, sức căng bề mặt) của mẫu phân tích và chất chuẩn khác nhau. Điều này có thể xảy ra khi dung dịch mẫu có chứa muối hòa tan hoặc axit với nồng độ cao, dung môi được dùng cho mẫu phân tích và chất chuẩn không giống nhau. nhiệt độ ban đầu của các dung dịch không giống nhau.

Ví dụ khi xác định Pb trong mẫu sinh học thì sự hấp thụ nền là không đáng kể. Nhưng khi xác định Pb trong nước biển (nền 2.9% NaCl) thì ảnh hưởng này là rất lớn. Do đó trong mỗi trường hợp cụ thể phải xem xét để tìm biện pháp loại trừ.

Để loại trừ phổ nền, ngày nay người ta lắp thêm vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử hệ thống bổ chính nền.



Hình 2.8: Minh họa sự nhiễu nền do ảnh hưởng của độ nhớt.

1.7. Sự chen lấn của vạch phổ

Yếu tố này thường thấy khi các nguyên tố thứ ba ở trong mẫu phân tích có nồng độ cao và đó thường là nguyên tố cơ sở của mẫu.

Vì thế trong mỗi mục đích phân tích cụ thể cần phải nghiên cứu và chọn những vạch phân tích phù hợp để loại trừ sự chen lấn của các vạch phổ của nguyên tố khác. Mặc dù phổ hấp thụ nguyên tử là rất đơn giản nhưng cũng có những trường hợp bị trùng lặp vạch phổ, một vài trường hợp cụ thể được cho trong bảng sau:

Bảng 2.10: Sự chen lấn và sự trùng vạch phổ của các nguyên tố

Nguyên tố	Bước sóng hấp thụ	Nguyên tố cản trở	Bước sóng hấp thụ
Al	308.33	V	308.21
Cu	324.75	Eu	324.76
Fe	271.90	Pt	271.90
Ga	403.30	Mn	403.31
Hg	253.65	Co	253.65
Mn	403.31	Ga	403.30
Si	250.69	V	250.69

Trong môi trường hấp thụ, đặc biệt là trong ngọn lửa đèn khí, nhiều khi còn có chứa cả các hạt rắn rất nhỏ li ti của vật chất mẫu chưa bị hoá hơi và nguyên tử hóa, hay các hạt muội cacbon của nhiên liệu chưa được đốt cháy hoàn toàn.

Các hạt loại này thường có thể có ở lớp vỏ ngọn lửa. Các hạt này hoặc hấp thụ hoặc chắn đường đi của chùm sáng từ đèn chiếu vào môi trường hấp thụ. Do đó cũng gây ra những sai số cho kết quả đo cường độ vạch phổ thực.

Yếu tố này thể hiện rất rõ khi chọn không đúng chiều cao của đèn nguyên tử hoá mẫu và khi hỗn hợp khí cháy không được đốt cháy tốt, hay do thành phần của hỗn hợp khí cháy không được chọn phù hợp (thường là quá dư Acetylen).

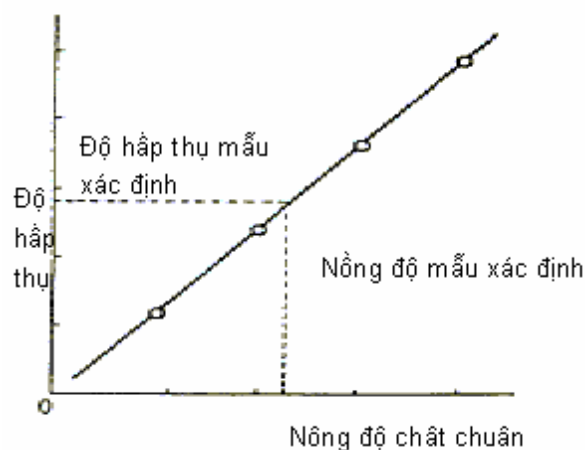
2. Phương pháp định lượng bằng phổ AAS

Để xác định nồng độ (hàm lượng của một nguyên tố) trong mẫu phân tích theo phép đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta thường thực hiện theo các phương pháp sau đây,

1. Phương pháp đường chuẩn.
2. Phương pháp thêm chất chuẩn.

2.1. Phương pháp đồ thị chuẩn

Trước hết người ta phải chuẩn bị một dãy mẫu đầu, dãy mẫu chuẩn (thông thường là 5 mẫu đầu) và các mẫu phân tích trong cùng một điều kiện. Ví dụ các mẫu đầu có nồng độ của nguyên tố X cần xác định là C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 , và mẫu phân tích là $C_{1x}, C_{2x}, \dots$. Sau đó chọn các điều kiện phù hợp và đo cường độ của một vạch phổ hấp thụ của nguyên tố phân tích trong tất cả các mẫu đầu và mẫu phân tích đã được chuẩn bị ở trên.



Hình 2.9: phương pháp đồ thị chuẩn

Phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện và rất thích hợp với mục đích phân tích hàng loạt mẫu của cùng một nguyên tố, như trong kiểm tra chất lượng thành phẩm, kiểm tra nguyên liệu sản xuất.

Vì mỗi khi dựng một đường chuẩn chúng ta có thể xác định được nồng độ của một nguyên tố trong hàng trăm mẫu phân tích.

2.2. Phương pháp thêm chất chuẩn

Trong thực tế phân tích, đặc biệt là xác định lượng vết kim loại, khi gặp phải các đối tượng phân tích có thành phần phức tạp và không thể chuẩn bị được một dãy mẫu đầu(mẫu chuẩn) phù hợp về thành phần với mẫu phân tích, thì tốt nhất là dùng phương pháp thêm chất chuẩn. Chỉ như thế mới loại trừ được yếu tố ảnh hưởng về thành phần của mẫu(Matrix effect).

Nguyên tắc của phương pháp này là người ta dùng ngay mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị một dãy mẫu đầu, bằng cách lấy một lượng mẫu phân tích nhất định và cho thêm vào đó những lượng nhất định của nguyên tố cần xác định theo từng bậc nồng độ(theo cấp số cộng).

Ví dụ lượng thêm vào là $\Delta C_1, \Delta C_2, \Delta C_3, \Delta C_4, \dots$ như thế chúng ta sẽ có một dãy mẫu chuẩn là:

$$C_0 = C_x$$

$$C_1 = (C_x + \Delta C_1)$$

$$C_2 = (C_x + \Delta C_2)$$

$$C_3 = (C_x + \Delta C_3)$$

$$C_4 = (C_x + \Delta C_4)$$

Trong đó C_x là nồng độ của nguyên tố cần xác định trong mẫu phân tích.