

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
GS. TS KH. TỪ VĂN MẶC

Phân tích hóa lý
**PHƯƠNG PHÁP
PHỔ NGHIỆM
NGHIÊN CỨU
CẤU TRÚC
PHÂN TỬ**



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
GS. TSKH. TỪ VĂN MẶC

PHÂN TÍCH HÓA LÝ
PHƯƠNG PHÁP PHỔ NGHIỆM
NGHIÊN CỨU
CẤU TRÚC PHÂN TỬ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Ngày nay việc sử dụng các phương pháp vật lý đặc biệt là các phương pháp quang phổ để nghiên cứu các hợp chất hữu cơ, vô cơ đã trở nên hết sức phổ biến. Với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, đặc biệt với sự phát triển của công nghệ tin học, đã xuất hiện các máy quang phổ có trình độ tự động hoá cao, phương pháp quang phổ đã trở thành công cụ hữu hiệu để nghiên cứu cấu trúc phân tử các chất, đặc biệt nghiên cứu các hợp chất hữu cơ.

Từ số liệu thực nghiệm của phương pháp phổ phân tử các nhà nghiên cứu có thể thu được các dữ liệu quý báu về cấu trúc bên trong phân tử cũng như các tương tác giữa các phân tử nhờ đó có thể tìm hiểu sâu thêm về bản chất vật chất.

Mục đích của cuốn sách này nhằm giúp bạn đọc các hiểu biết cơ bản về các phương pháp phổ nghiệm thường gặp, từ đó có thể giải thích các số liệu thực nghiệm của phương pháp quang phổ liên quan với cấu trúc nội tại của phân tử, nghĩa là từ các số liệu thực nghiệm quang phổ đưa ra các thông tin về cấu trúc phân tử. Nội dung của phần này sẽ nghiên cứu các vấn đề sau đây:

1. Các vấn đề chung của phương pháp phổ phân tử.
2. Phương pháp phổ điện tử.
3. Phương pháp phổ dao động và phổ quay.
4. Phương pháp phổ tán xạ tổ hợp.
5. Phương pháp phổ cộng hưởng từ.
6. Phương pháp khối phổ.
7. Nguyên tắc chung về các phương pháp giải phổ trong phổ phân tử.

Hai chương 8 và 9 thuộc phần II nhằm giới thiệu các phương pháp tách và làm giàu hoá học, là những quá trình hoá lý quan trọng giúp cho việc nghiên cứu đạt được kết quả có độ nhạy, độ chọn lọc cao hơn.

Mỗi vấn đề sẽ được trình bày thành một chương. Cuối mỗi chương sẽ có phần câu hỏi và bài tập nhằm giúp bạn đọc thuận lợi hơn cho việc nghiên cứu và sử dụng cuốn sách.

Tác giả

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Phần I. Phương pháp phổ phân tử và ứng dụng nghiên cứu cấu trúc phân tử	9
<i>Chương 1. Các vấn đề chung của phương pháp phổ phân tử</i>	<i>11</i>
§1.1. Bản chất bức xạ điện từ và các phương pháp phổ phân tử	11
§1.2. Hiện tượng hấp thụ bức xạ điện từ và trạng thái năng lượng phân tử	14
§1.3. Các phương pháp phổ hấp thụ phân tử	16
§1.4. Quy tắc chọn lọc trong phổ phân tử	17
§1.5. Cấu trúc đám phổ phân tử	17
Câu hỏi và bài tập	19
<i>Chương 2. Phương pháp phổ điện từ</i>	<i>21</i>
§2.1. Trạng thái năng lượng điện từ và sự tạo thành phổ điện từ	21
§2.2. Phổ điện từ của các hợp chất hữu cơ	24
§2.3. Phổ điện từ của các hợp chất vô cơ	26
§2.4. Ứng dụng phổ điện từ nghiên cứu cấu tạo phân tử	28
Câu hỏi và bài tập	34
<i>Chương 3. Phổ dao động và phổ quay</i>	<i>35</i>
§3.1. Trạng thái dao động và năng lượng dao động của phân tử có hai nguyên tử	35
§3.2. Bức xạ hồng ngoại và phổ dao động	38
§3.3. Dao động của phân tử có nhiều nguyên tử	39
§3.4. Phổ dao động và cấu tạo phân tử	41
§3.5. Phổ quay	46
§3.6. Ứng dụng của phương pháp phổ dao động	49
Câu hỏi và bài tập	59

Chương 4. Phổ tán xạ tổ hợp	61
§4.1. Hiện tượng tán xạ tổ hợp	61
§4.2. Lý thuyết cổ điển về hiện tượng tán xạ tổ hợp	62
§4.3. Lý thuyết lượng tử về hiện tượng tán xạ tổ hợp	64
§4.4. Quy tắc chọn lọc của phổ tán xạ tổ hợp	65
§4.5. Phổ tán xạ tổ hợp của phân tử nhiều nguyên tử	66
§4.6. Các ứng dụng của phương pháp phổ tán xạ tổ hợp	67
Câu hỏi và bài tập	71
Chương 5. Phương pháp phổ cộng hưởng từ	73
§5.1. Điều kiện cộng hưởng từ hạt nhân	73
§5.2. Điều kiện nhận tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân	77
§5.3. Sự dịch chuyển hoá học	80
§5.4. Tín hiệu PMR và cấu tạo hợp chất hữu cơ	83
§5.5. Ứng dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân	87
§5.6. Phổ cộng hưởng từ điện tử	91
Câu hỏi và bài tập	96
Chương 6. Phương pháp khối phổ	97
§6.1. Đặc điểm của phương pháp khối phổ	97
§6.2. Sự hình thành khối phổ	97
§6.3. Bản chất quá trình hình thành khối phổ	100
§6.4. Ứng dụng phương pháp khối phổ	105
Câu hỏi và bài tập	110
Chương 7. Nguyên tắc giải phổ trong kỹ thuật phương pháp phổ nghiệm	111
§7.1. Đặc điểm chung	111
§7.2. Nguyên tắc chung của phương pháp giải phổ	111
§7.3. Một số ví dụ tính toán phân tích cấu trúc phân tử	112
§7.4. Xác định cấu trúc phân tử	115
Câu hỏi và bài tập	120

Phần II.	Các phương pháp tách và làm giàu hoá học	123
<i>Chương 8.</i>	Phương pháp chiết	125
§8.1.	Đặc điểm của quá trình chiết	125
§8.2.	Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết	126
§8.3.	Chiết hợp chất nội phức	131
§8.4.	Chiết các tập hợp ion	133
§8.5.	Tốc độ quá trình chiết	135
§8.6.	Ứng dụng quá trình chiết	135
	Câu hỏi và bài tập	136
<i>Chương 9.</i>	Phương pháp sắc ký	137
§9.1.	Các vấn đề chung của phương pháp sắc ký	137
§9.2.	Pic sắc ký và các đặc trưng của quá trình rửa giải	140
§9.3.	Cơ sở lý thuyết của phương pháp sắc ký	143
§9.4.	Các thiết bị dùng trong phương pháp sắc ký	146
§9.5.	Sắc ký lỏng dạng cột	147
§9.6.	Sắc ký trao đổi ion	150
§9.7.	Các vấn đề chung của phương pháp sắc ký lỏng - lỏng	157
§9.8.	Sắc ký lớp mỏng	159
§9.9.	Phương pháp sắc ký giấy	163
§9.10.	Sắc ký gel	165
§9.11.	Phương pháp sắc ký khí	166
§9.12.	Ứng dụng chung của phương pháp sắc ký	172
	Câu hỏi và bài tập	174
	Tài liệu tham khảo	175

PHẦN I

PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÂN TỬ VÀ ỨNG DỤNG NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHÂN TỬ

CHƯƠNG 1

CÁC VẤN ĐỀ CHUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÂN TỬ

§1.1. Bản chất của bức xạ điện từ và các phương pháp phổ phân tử

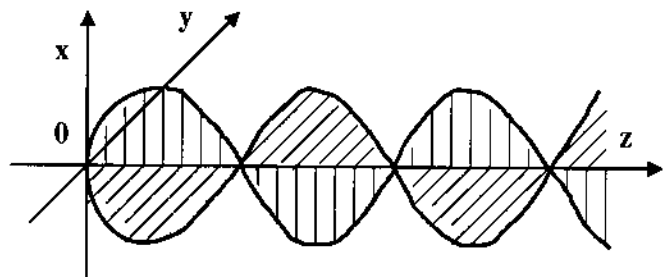
1.1.1. Bản chất bức xạ điện từ

Bức xạ điện từ bao gồm: ánh sáng nhìn thấy, các tia tử ngoại, hồng ngoại, tia Röntgen (tia X), tia γ , sóng radio, v.v... có bản chất hai mặt vừa có tính chất sóng vừa có tính chất hạt.

Theo mô hình sóng, *bức xạ điện từ* là những dao động có hai thành phần điện trường và từ trường, với dải tần rất rộng lan truyền theo một phương, ví dụ phương z với vận tốc ánh sáng c ($c=3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$). Các thành phần điện trường và từ trường vuông góc với nhau và vuông góc với trục z . Trên hình 1-1 các trường này được biểu diễn bằng các sóng phân cực phẳng. Trên hình vẽ các dao động theo các phương khác đều đã được lọc hết trừ các dao động dọc theo các mặt phẳng toạ độ xOz và yOz . Theo hình 1-1, rõ ràng các dao động có biên độ biến đổi theo thời gian khi lan truyền theo phương z .

Cường độ của bức xạ điện từ tỉ lệ với biên độ của dao động tức tỉ lệ với hình chiếu các vector điện và từ trên trục x và trục y .

Các dao động được đặc trưng bằng bước sóng λ hay tần số ν . Chính thành phần vector điện trường của bức xạ điện từ tương tác với các nguyên tử hay phân tử gây nên các hiệu ứng quang phổ cũng như một số hiệu ứng thứ cấp khác với nguyên tử hay phân tử.



Hình 1-1. Thành phần điện trường và từ trường của bức xạ điện từ.

Theo quan điểm hạt, bức xạ điện từ là những phần nhỏ năng lượng được gọi là photon lan truyền theo phương z với vận tốc ánh sáng. Các dạng bức xạ điện từ khác nhau sẽ có các năng lượng khác nhau.

Để có thể gây ra hiệu ứng quang phổ, năng lượng của bức xạ điện từ phải phù hợp với hiệu số mức năng lượng ΔE tương ứng với các trạng thái năng lượng của nguyên tử hay phân tử. Nghĩa là bước sóng λ của bức xạ điện từ phải phù hợp với hệ thức:

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} = h\nu; \quad (1-1)$$

hay $\lambda = \frac{hc}{\Delta E},$

trong đó: h là hằng số Planck;

$$h = 6,627.10^{-27} \text{ ec.s/phân tử} = 6,627.10^{-34} \text{ J.s/phân tử};$$

$$c - \text{vận tốc ánh sáng, } c = 3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1};$$

Phương trình (1-1) thống nhất bản chất sóng và bản chất hạt của bức xạ điện từ.

Từ (1-1) cho thấy các dạng bức xạ điện từ khác nhau (λ khác nhau) sẽ có năng lượng khác nhau.

1.1.2. Đơn vị đo và thứ nguyên của một số đại lượng thường gặp trong phương pháp phổ nghiệm

Đặc trưng đầu tiên của bức xạ điện từ là bước sóng λ . Bước sóng λ có thứ nguyên là độ dài. Để đo λ người ta hay dùng các đơn vị đo chiều dài là mét (m) cùng các bội số và ước số của mét.

Để đo bước sóng λ của ánh sáng (nhìn thấy, tử ngoại, hồng ngoại,...) và các bức xạ có năng lượng lớn người ta hay dùng các ước số của mét là micromet ($1 \mu m = 10^{-6} m$, ký hiệu là μm), nanomet ($1 nm = 10^{-9} m$, ký hiệu là nm).

Người ta cũng hay dùng đơn vị angstrom để đo bước sóng λ (Angstrom được ký hiệu là $\text{\AA}$, $1 \text{\AA} = 10^{-10} m$). Angstrom là đơn vị ngoài hệ đo quốc tế SI.

Một đặc trưng khác của bản chất sóng của bức xạ điện từ là tần số ν (là số dao động mà bức xạ điện từ thực hiện trong một giây). Theo định nghĩa:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1-2)$$

$$\text{và thứ nguyên của } \nu \text{ sẽ là } [\nu] = \frac{c(\text{cm.s}^{-1})}{\lambda (\text{cm})} = \text{s}^{-1} \quad (1-3)$$

Đơn vị đo tần số là héc (hertz), được ký hiệu là Hz và các bội số là kilohec (kilohertz), được ký hiệu là kHz và megahec (megahertz), được ký hiệu là MHz.

Trong phân tích phổ nghiệm người ta cũng hay dùng khái niệm số sóng $\bar{\nu}$ là nghịch đảo của bước sóng λ .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1-4)$$

Thông thường khi λ được biểu diễn bằng đơn vị centimet thì thứ nguyên của $\bar{\nu}$ sẽ là:

$$[\bar{\nu}] = \left[\frac{1}{\lambda} \right] = \text{cm}^{-1} \quad (1-5)$$

Từ (1-1), $\Delta E = h\nu$ ta cũng dễ dàng tìm được thứ nguyên và đơn vị đo năng lượng thường được dùng đối với hệ nguyên tử, phân tử trong phân tích phổ nghiệm.

$$\text{Vì } \Delta E = h\nu \text{ nên } [\Delta E] = h (ec.s/\text{phân tử}). \nu(s^{-1}) = ec/\text{phân tử} \quad (1-6)$$

Để đo năng lượng trong hệ thống nguyên tử, phân tử người ta cũng hay dùng đơn vị cm^{-1} , kcal/mol , eV (đọc là *electron von*). Bảng 1-1 là bảng chuyển đổi đơn vị đo năng lượng trong các hệ thống nguyên tử, phân tử.

Bảng 1-1: Bảng chuyển đổi đơn vị đo năng lượng

Đơn vị	cm^{-1}	$ec/\text{phân tử}$	kcal/mol	eV
cm^{-1}	1	$1,98855 \cdot 10^{-16}$	$2,8584 \cdot 10^{-3}$	$1,23941 \cdot 10^{-4}$
$ec/\text{phân tử}$	$5,0364 \cdot 10^{15}$	1	$1,43965 \cdot 10^{13}$	$6,4222 \cdot 10^{11}$
kcal/mol	349,3	$6,94612 \cdot 10^{-13}$	1	$4,3359 \cdot 10^{-12}$
eV	8063,3	$1,60199 \cdot 10^{-12}$	23,063	1

1.1.3. Thang đo bức xạ điện từ và phương pháp phổ nghiệm

Như trên đã nói bức xạ điện từ là những dao động có tần số trải rộng trong các miền sóng radio, viba, ánh sáng quang học, tia Röntgen, tia γ . Hình 1-2 cho sơ đồ các thang sóng điện từ.

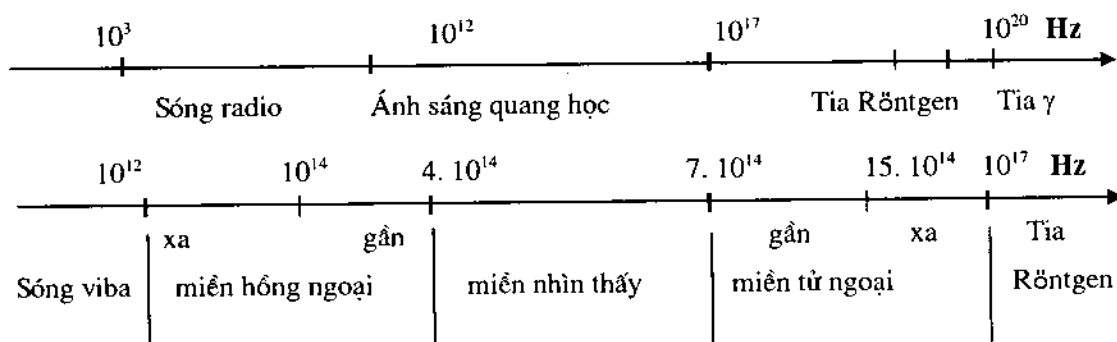
Tùy thuộc bản chất của bức xạ điện từ tương tác với nguyên tử, phân tử mà ta có các phương pháp phổ nghiệm khác nhau.

Miền sóng radio, viba cho ta phổ hấp thụ cộng hưởng từ.

Miền sóng tia Röntgen và tia γ ứng với các phương pháp phổ Röntgen và phổ tia γ .

Phổ hấp thụ phân tử ứng với miền sóng ánh sáng quang học. Trong miền ánh sáng quang học ta có các phương pháp phổ nhìn thấy - phổ tử ngoại, phổ hồng ngoại.

Trong miền phổ quang học cũng có các phương pháp phổ phát xạ và phổ huỳnh quang.



Theo khuôn khổ của đối tượng nghiên cứu, cuốn sách này nói chung chỉ đề cập đến các phương pháp phổ hấp thụ phân tử.

§1.2. Hiện tượng hấp thụ bức xạ điện từ và trạng thái năng lượng phân tử

1.2.1. Trạng thái năng lượng phân tử

Đặc điểm của phổ phân tử so với phổ nguyên tử là ở tính phức tạp của phổ phân tử. Nguyên nhân của tính phức tạp của phổ phân tử là do chuyển động của các thành phần tạo nên phân tử phức tạp hơn các chuyển động trong hệ nguyên tử.

Một phân tử dù là đơn giản nhất (ví dụ, phân tử có hai nguyên tử) cũng có thể có các chuyển động sau đây:

- Chuyển động của điện tử quanh các hạt nhân (điện tử hoá trị), chuyển động của các điện tử ở gần một hạt nhân (điện tử không tham gia tạo liên kết hoá học);
- Chuyển động thay đổi tuần hoàn vị trí các hạt nhân so với nhau (chuyển động dao động của phân tử);
- Chuyển động thay đổi phương hướng của toàn phân tử trong không gian (chuyển động quay). Loại chuyển động này chỉ có ở các phân tử của các chất ở trạng thái khí, hơi.

Các loại chuyển động của phân tử xác định trạng thái năng lượng của phân tử.

Theo xấp xỉ Born - Oppenheimer năng lượng toàn phần E_{tr} của phân tử có thể biểu diễn bằng hệ thức:

$$E_{\text{tr}} = E_e + E_v + E_j, \quad (1-7)$$

trong đó:

E_{tr} - năng lượng toàn phần của hệ phân tử;

E_e - năng lượng liên quan với chuyển động điện tử;

E_v - năng lượng liên quan với chuyển động dao động;

E_j - năng lượng liên quan với chuyển động quay.

Sau đây ta sẽ gọi E_e , E_v , E_j là năng lượng điện tử, năng lượng dao động và năng lượng quay.

Lý thuyết và thực nghiệm chứng minh trong hệ phân tử năng lượng điện tử E_e lớn hơn năng lượng dao động E_v và năng lượng dao động E_v nói chung lớn hơn năng lượng quay E_j và ta có:

$$E_e \gg E_v \gg E_j \quad (1-8)$$

Nếu năng lượng được đo bằng đơn vị kcal/mol thì:

$$E_e \approx 60 \div 150 \quad \text{kcal/mol}$$

$$E_v \approx 1 \div 10 \quad \text{kcal/mol}$$

$$E_j \approx 0,01 \div 0,1 \quad \text{kcal/mol}$$

1.2.2. Sự hấp thụ bức xạ điện từ và trạng thái năng lượng phân tử

Trong điều kiện bình thường, các phân tử tồn tại ở trạng thái năng lượng thấp nhất E_{tr}^0 . Người ta gọi các phân tử ứng với trạng thái đó là phân tử ở trạng thái cơ bản. Khi phân tử nhận năng lượng - ví dụ khi phân tử hấp thụ bức xạ điện từ - phân tử có thể chuyển sang mức năng lượng cao hơn. Khi phân tử nhận được năng lượng đủ lớn - bức xạ điện từ có năng lượng đủ lớn - phân tử có thể chuyển từ trạng thái năng lượng cơ bản E_{tr}^0 lên mức năng lượng cao hơn E_{tr}^* - người ta gọi các phân tử ở trạng thái năng lượng cao E_{tr}^* là ứng với trạng thái kích thích của phân tử và:

$$E_{tr}^* = E_e^* + E_v^* + E_j^* \quad (1-9)$$

Sự thay đổi trạng thái phân tử từ trạng thái cơ bản sang kích thích do có sự biến thiên ΔE của năng lượng phân tử.

$$\begin{aligned} \Delta E_{tr} &= E_{tr}^* - E_{tr}^0 \\ &= (E_e^* - E_e^0) + (E_v^* - E_v^0) + (E_j^* - E_j^0) \end{aligned}$$

$$\Delta E_{tr} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_j \quad (1-10)$$

Người ta gọi ΔE_{tr} là bước chuyển năng lượng toàn phần của phân tử, còn ΔE_e là bước chuyển năng lượng điện tử, ΔE_v là bước chuyển năng lượng dao động; ΔE_j là bước chuyển năng lượng quay.

Như vậy, do hiện tượng hấp thụ bức xạ điện từ của phân tử gây nên các bước chuyển năng lượng điện tử, năng lượng dao động và năng lượng quay của phân tử là nguồn gốc các loại phổ hấp thụ phân tử mà ta sẽ nghiên cứu ở các chương sau.

§1.3. Các phương pháp phổ hấp thụ phân tử

Như đã trình bày ở mục 1.2 khi phân tử nhận năng lượng đủ lớn thì có thể gây ra bước chuyển năng lượng:

$$\Delta E_{tr} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_j ;$$

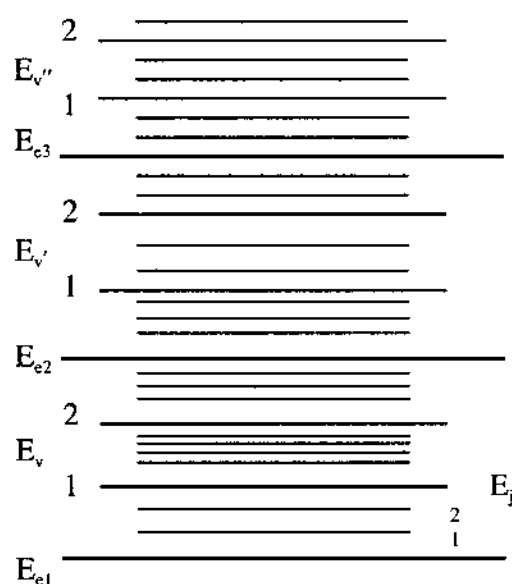
$$\Delta E_{tr} = h\nu_{e-v-j} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_j , \quad (1-10)$$

h là hằng số Planck, do đó:

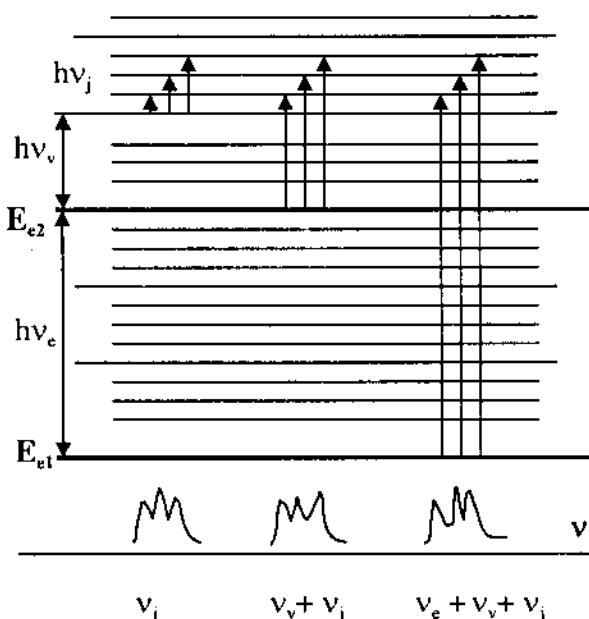
$$\nu_{e-v-j} = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_j}{h}$$

$$\text{và} \quad \nu_{e-v-j} = \nu_e + \nu_v + \nu_j \quad (1-11)$$

Vậy do hiện tượng hấp thụ bức xạ điện từ của phân tử, đã hình thành đám phổ có tần số ν_{e-v-j} , người ta gọi đó là đám phổ phân tử điện tử - dao động - quay hay vắn tắt là đám phổ điện tử - dao động - quay. Đây là đám phổ có cấu trúc rất phức tạp do có nhiều thành phần. Quá trình hình thành đám phổ có thể biểu diễn bằng sơ đồ mức năng lượng như ở hình 1-3 và 1-4.



Hình 1-3. Các mức năng lượng điện tử dao động và quay.



Hình 1-4. Sơ đồ các mức năng lượng và bước chuyển năng lượng điện tử, dao động, quay.

Hình 1-3 mô tả sơ đồ các mức năng lượng E_e , E_v , E_j của phân tử. Trên hình 1-4 biểu diễn sơ đồ ba mức năng lượng điện tử E_{e1} , E_{e2} , E_{e3} . Mỗi một mức E_e lại tương ứng có các mức năng lượng dao động khác nhau E_{v1} , E_{v2} , E_{v3} ,..., mỗi mức năng lượng dao động E_v lại có mức năng lượng quay tương ứng E_{j1} , E_{j2} , E_{j3} ,.... Hình 1-3 cho thấy hệ thống mức năng lượng đối với phân tử là hết sức phức tạp và đương nhiên sẽ dẫn đến sự phức tạp cho phổ phân tử. Ta nghiên cứu tiếp

việc thực hiện các bước chuyển năng lượng cho hệ thống các phân tử. Để đơn giản trên hình 1-4 chỉ mô tả bước chuyển năng lượng giữa các mức năng lượng điện tử ở mức năng lượng cơ bản và mức năng lượng kích thích đầu tiên là giữa E_1 và E_2 . Theo (1-10) ta có:

$$\Delta E_{tr} = h\nu_{e-v,j} = E_2 - E_1 = (E_{e2} - E_{e1}) + (E_v - E_v) + (E_j - E_j)$$

- và $\nu_{e-v,j} = \nu_e + \nu_v + \nu_j$ Xét trường hợp $\Delta E_e = \Delta E_v = 0$

Nếu $\Delta E_e = \Delta E_v = 0$ thì chỉ có bước chuyển phân mức năng lượng quay thuần túy ở một trạng thái năng lượng điện tử - dao động xác định nào đó của phân tử. Các bước chuyển năng lượng quay đánh dấu trên hình 1-4 được thực hiện khi phân tử ở trạng thái $E_{e2} + E_{v1}$. Tương ứng với ba bước chuyển năng lượng đánh dấu trên hình 1-4 ta có ba tần số quay.

- Bây giờ ta xét trường hợp $\Delta E_e = 0$; $\Delta E_v \neq 0$; $\Delta E_j \neq 0$;

Ở đây tình hình đã phức tạp hơn nhiều so với trường hợp trước. Ở đây có bước chuyển dao động quay. Dù bước chuyển bị ràng buộc nhiều điều kiện nhưng cũng rất phức tạp. Ta chỉ xét việc thực hiện bước chuyển các mức năng lượng ứng với E_{v0} và E_{v1} ở trạng thái E_{e2} (đánh dấu bằng ba mũi tên giữa ở hình 1-3). Đám phổ ứng với các bước chuyển này đã chuyển về miền có tần số cao hơn, tuy nhiên ở đám phổ dao động quay vẫn có ba đám nhỏ (ứng với ba mũi tên).

- Xét trường hợp $\Delta E_e \neq 0$; $\Delta E_v \neq 0$; $\Delta E_j \neq 0$;

Khi $\Delta E_e \neq 0$; $\Delta E_v \neq 0$; $\Delta E_j \neq 0$; sẽ xảy ra bước chuyển điện tử - dao động - quay vô cùng phức tạp. Đám phổ tương ứng với bước chuyển này đã chuyển về miền tử ngoại hoặc nhìn thấy. Đám phổ có cấu trúc rất phức tạp mà bằng sơ đồ năng lượng như ở hình 1-4 đã không thể chỉ ra được hết các tần số có thể. Phần này sẽ được nghiên cứu tiếp ở chương 3. Tuy nhiên, theo hình 1-4 dựa vào các vạch của cấu trúc quay đã đánh dấu (ba mũi tên bên phải) cũng cho thấy từ số liệu thực nghiệm của phổ điện tử - dao động - quay ta cũng thu được các thông tin về chuyển động quay của phân tử.

Như vậy, khi hấp thụ bức xạ điện tử các phân tử có thể gây các hiệu ứng phổ hấp thụ: phổ quay, phổ dao động - quay và phổ điện tử - dao động - quay. Các đám phổ phân tử đều có cấu trúc rất phức tạp. Trên sơ đồ hết sức đơn giản nêu ở hình 1-4, chỉ đánh dấu một số hữu hạn các bước chuyển có phân mức quay tương ứng với các trạng thái năng lượng khác nhau của phân tử. Số các bước chuyển quay thuần túy đã lớn, các bước chuyển dao động quay còn lớn hơn nhiều, và tạm thời ta chưa đếm được các bước chuyển điện tử - dao động - quay.

§1.4. Quy tắc chọn lọc trong phổ phân tử

Để phân tử có thể hấp thụ thành phần điện của bức xạ điện tử gây nên bước chuyển năng lượng, ngoài việc có điều kiện năng lượng phù hợp (điều kiện 1-1) cần có các yêu cầu khác. Đó là việc hấp thụ năng lượng phải làm thay đổi vị trí của trung tâm điện tích của phân tử, để khi tương tác với các bức xạ điện tử có thể sản sinh một công nào đó trong phân tử.

Người ta phân biệt hai loại quy tắc chọn lọc: *qui tắc cho phép* và *qui tắc cấm*.

Qui tắc cho phép qui định các điều kiện cho phép xảy ra các bước chuyển.

Quy tắc cấm nêu các điều kiện mà với các điều kiện đó bước chuyển năng lượng không xảy ra.

Ở đây có vấn đề cần chú ý là thuật ngữ “*cho phép hoặc bị cấm*” theo đúng ý nghĩa cụ thể của từ này chỉ trong các trường hợp đơn giản. Trong trường hợp chung ta phải hiểu từ này theo nghĩa xác suất. Điều đó có nghĩa là “*bước chuyển cho phép*” không có nghĩa là chắc chắn xảy ra mà chỉ xảy ra với xác suất lớn. Về mặt thực tế cường độ hấp thụ tương ứng với bước chuyển cho phép sẽ lớn, còn với “*bước chuyển bị cấm*” vì có xác suất bé nên có cường độ nhỏ.

§1.5. Cấu trúc đám phổ phân tử

Phổ phân tử có cấu trúc rất phức tạp. Với các máy quang phổ có độ tán sắc không lớn, phổ phân tử hầu như là miền bức xạ liên tục. Đối với các máy có độ tán sắc lớn, người ta có thể thấy phổ phân tử gồm vô số vạch bố trí ít nhiều sát nhau. Người ta nói phổ phân tử có cấu trúc đám.

Nguyên nhân tính phức tạp của đám phổ phân tử như trình bày ở mục §1.3 do chuyển động nội tại của phân tử rất phức tạp.

Thật vậy, giả sử rằng phân tử từ trạng thái cơ bản nhận năng lượng để trở thành trạng thái kích thích điện tử. Nếu ở điều kiện nào đó mà không gây sự biến đổi năng lượng dao động và năng lượng quay thì phổ điện tử tương ứng sẽ là một hoặc một số hữu hạn vạch ở miền nhìn thấy hoặc tử ngoại. Tuy nhiên do $E_e \gg E_v \gg E_j$ nên khi $E_e \rightarrow E_e^*$ thì E_v nhất thiết chuyển đến E_v^* còn E_j có thể chuyển đến E_j^* hoặc không (*phụ thuộc trạng thái tồn tại của phân tử*). Do đó trong đám phổ bên cạnh thành phần do bước chuyển $E_e \rightarrow E_e^*$ có bước chuyển $E_v \rightarrow E_v^*$ và $E_j \rightarrow E_j^*$.

Như vậy, trong trường hợp chung, đám phổ phân tử có cả ba thành phần: điện tử - dao động - quay, và ta có đám phổ điện tử - dao động - quay. Trong trường hợp khác thường có hai thành phần điện tử - dao động và ta có đám phổ điện tử - dao động và thành phần tuy có đếm được nhưng vô hạn. Các thành phần dao động và quay tạo nên cấu trúc tế vi của đám phổ có vô số vạch. Cũng tương tự, trong đám phổ dao động của các chất khí hơi luôn quan sát thấy cấu trúc phổ dao động - quay. Phổ quay thuần túy chỉ quan sát thấy trong những điều kiện riêng.

Vậy đây các vạch quang phổ ứng với bước chuyển năng lượng dao động nào đó tạo thành một đám. Các bước chuyển năng lượng dao động khác nhau cho các đám có cấu trúc tương tự. Hệ thống đầy đủ các đám phổ dao động ứng với một bước chuyển điện tử nào đó thành hệ thống đám hay nhóm đám. Tập hợp các nhóm hay hệ thống đám ứng với các bước chuyển điện tử khác nhau tạo thành toàn bộ đám phổ phân tử.

Câu hỏi và bài tập

1. *Trạng thái năng lượng của phân tử*
2. *Sự tạo thành phổ phân tử. Thế nào là phổ phát xạ, phổ hấp thụ. Mô tả bằng sơ đồ mức năng lượng.*
3. *Các phương pháp phổ hấp thụ phân tử. Bản chất vật lý của các đám phổ.*
4. *Qui tắc chọn lọc là gì? Đặc điểm về qui tắc chọn lọc của đám phổ phân tử.*
5. *Cấu trúc của đám phổ phân tử. Giải thích đặc điểm cấu trúc của đám phổ phân tử.*
6. *Cho vạch quang phổ Na là 589,0 nm. Hãy tính:*

a. *Tần số ν (s^{-1});*

b. *Số sóng $\bar{\nu}$ (cm^{-1});*

ĐS: a, $\nu = 5,09.10^{14} s^{-1}$; b, $\bar{\nu} = 1,70.10^4 cm^{-1}$;

7. *Đổi số sóng $2500 cm^{-1}$ thành bước sóng*

a. λ (nm)

b. λ (Å)

ĐS: a, $\lambda = 4.10^3 nm$; b, $\lambda = 4.10^4 Å$;

8. *Tính năng lượng của tia Röntgen có bước sóng $\lambda = 1,68 Å$*

ĐS: $E = 1,18.10^{-8} eV/phân tử$;

9. *Cho bước chuyển năng lượng với $\Delta E = 0,1 kcal/mol$. Tính tần số ứng với bước chuyển năng lượng đó.*

ĐS: $\nu = 1,0481.10^{13} s^{-1}$;

10. *Cho bước chuyển năng lượng với $\Delta E = 200 cm^{-1}$. Tính bước sóng λ ứng với bước chuyển năng lượng đó.*

ĐS: $\lambda = 5,0 \mu m$;

CHƯƠNG 2

PHƯƠNG PHÁP PHỔ ĐIỆN TỬ

§2.1. Trạng thái năng lượng điện tử và sự tạo thành phổ điện tử

2.1.1. Trạng thái năng lượng điện tử trong phân tử

Khi các nguyên tử kết hợp với nhau để tạo thành phân tử, nếu không kể chuyển động tịnh tiến của phân tử thì theo xấp xỉ Born-Oppenheimer, có thể biểu diễn năng lượng toàn phần của phân tử bằng tổng của năng lượng điện tử (E_e), năng lượng chuyển động dao động của các nhân nguyên tử (E_v) và chuyển động quay của toàn phân tử (E_j). Trong đó năng lượng điện tử là phần năng lượng quan trọng nhất $E_e \gg E_v \gg E_j$.

Vì khối lượng của điện tử nhỏ hơn khối lượng hạt nhân hàng nghìn lần nên vận tốc chuyển động của hạt nhân rất nhỏ so với chuyển động của điện tử khi chúng ở cùng trạng thái năng lượng. Do đó, tại một thời điểm nào đó, ta có thể xem trong phân tử, hạt nhân là đứng yên so với các điện tử đang chuyển động. Và tại vị trí cố định đó của hạt nhân sẽ tương ứng với giá trị xác định của năng lượng điện tử. Vậy để làm thay đổi vị trí của hạt nhân (khi thực hiện chuyển động dao động) cần phải tốn năng lượng không chỉ để thắng lực đẩy Coulomb do tương tác của các hạt nhân mà còn để làm thay đổi năng lượng điện tử. Nói cách khác, chính năng lượng điện tử và năng lượng tương tác Coulomb của các hạt nhân đã khống chế chuyển động dao động của các hạt nhân.

Nếu xét riêng năng lượng điện tử E_e thì E_e bao gồm: động năng của chuyển động điện tử, năng lượng tương tác các điện tử với nhau và năng lượng hút điện tử về các nhân. Khi vị trí các hạt nhân thay đổi trường chuyển động của điện tử và do đó làm thay đổi năng lượng điện tử của hệ thống. Do đó, năng lượng E_e là hàm phụ thuộc khoảng cách r của các hạt nhân tức $E_e = f(r)$. Tuy nhiên, trong phân tử không phải điện tử nào cũng có tác dụng giống nhau. Theo lý thuyết liên kết hoá học, khi các nguyên tử tạo thành phân tử, các điện tử ở lớp vỏ bên trong thực tế không tham gia tạo liên kết mà chỉ thuộc riêng cho từng nguyên tử. Vì vậy, năng lượng các điện tử này không phụ thuộc trường các hạt nhân khác.

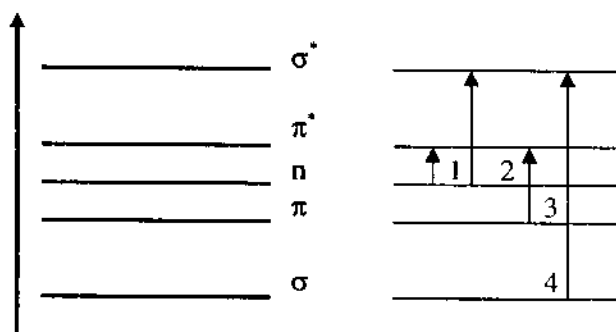
Các điện tử lớp ngoài có thể tham gia tạo liên kết hoá học hoặc không. Các điện tử tham gia tạo liên kết gọi là các điện tử riêng lẻ hay các điện tử đơn thân.

Theo thuyết orbital phân tử, các điện tử hoá trị có hai loại: loại tham gia tạo liên kết σ và loại tham gia tạo liên kết π . Các điện tử hoá trị khi tham gia tạo liên kết hoá học sẽ tạo thành các

loại orbital phân tử: orbital liên kết và orbital phản liên kết. Ví dụ, với các điện tử σ sẽ có liên kết σ và phản liên kết σ^* . Tương tự với các điện tử π , ta có các orbital π và π^* là hai orbital phân tử liên kết và phản liên kết tương ứng. Các điện tử không tham gia tạo liên kết ở lớp vỏ điện tử ngoài thường ký hiệu bằng điện tử n .

Về mặt năng lượng, khi các điện tử tham gia tạo liên kết hoá học để tạo thành các orbital phân tử sẽ có năng lượng khác nhau tùy thuộc loại orbital chúng tạo thành. Hình 2.1 trình bày sơ đồ các mức năng lượng của các orbital phân tử.

Theo hình 2-1, trong phân tử có thể có năm loại orbital phân tử có năng lượng khác nhau là σ , σ^* , π , π^* và orbital n . Trong đó orbital σ có năng lượng thấp nhất và σ^* có mức năng lượng cao nhất. Các mức năng lượng của các orbital khác được phân bố như hình 2-1. Như vậy khi tạo thành phân tử các điện tử tham gia tạo liên kết sẽ có thể ở các mức năng lượng khác nhau tùy thuộc các orbital mà chúng tạo thành. Đó là điều kiện cho sự tạo thành phổ điện tử mà chúng ta sẽ xét dưới đây.



Hình 2-1. Sơ đồ các mức năng lượng và các bước chuyển năng lượng trong phổ điện tử:

1. bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$; 2. bước chuyển $n \rightarrow \sigma^*$;
3. bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$; 4. bước chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$;

2.1.2. Các bước chuyển năng lượng điện tử và sự tạo thành phổ điện tử

Khi các nguyên tử tham gia tạo thành phân tử thì các điện tử ở vành ngoài sẽ tạo thành các orbital có các mức năng lượng khác nhau. Trong điều kiện thường, các phân tử ở mức năng lượng thấp, ứng với các điện tử ở mức năng lượng thấp nhất. Khi các phân tử nhận năng lượng, chúng có thể chuyển lên các mức năng lượng cao ứng với các điện tử ở các mức năng lượng cao hơn nào đó. Vậy khi phân tử nhận năng lượng các phân tử sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích, do đó các điện tử từ mức năng lượng thấp chuyển lên mức năng lượng cao, trường hợp này ta gọi trong phân tử đã xảy ra bước chuyển năng lượng điện tử.

Theo qui tắc chọn lọc của phổ điện tử (ở đây ta không nghiên cứu) khi phân tử nhận năng lượng có thể xảy ra các bước chuyển năng lượng như hình 2.1 theo các mũi tên thẳng đứng. Đó là các bước chuyển năng lượng:

$$\begin{aligned} \sigma &\rightarrow \sigma^* \\ \pi &\rightarrow \pi^* \\ n &\rightarrow \sigma^* \\ n &\rightarrow \pi^* \end{aligned}$$

Điều kiện xảy ra các bước chuyển là tần số ν của bức xạ điện từ phải thỏa mãn hệ thức: $\Delta E = h\nu$; ΔE - biến thiên năng lượng của bước chuyển.

Ví dụ, phân tử CO ở trạng thái cơ bản có cấu trúc điện tử $S_0 = (\pi_{CO})^2(n_O)^2(\pi^*_{CO})^0(\sigma^*_{CO})^0$, khi nhận năng lượng có thể xảy ra các bước chuyển năng lượng $n \rightarrow \pi^*$ ứng với trạng thái kích thích $(\pi_{CO})^2(n_O)^1(\pi^*_{CO})^1(\sigma^*_{CO})^0$, hoặc $\pi \rightarrow \pi^*$ ứng với trạng thái $(\pi_{CO})^1(n_O)^2(\pi^*_{CO})^1(\sigma^*_{CO})^0$. Vậy chính bước chuyển năng lượng điện tử khi phân tử hấp thụ năng lượng của bức xạ điện từ đã gây nên hiệu ứng phổ hấp thụ. Vì vậy, số liệu của phổ điện tử cho phép ta nghiên cứu đặc điểm các phân tử.

2.1.3. Đặc điểm các bước chuyển năng lượng

Miền năng lượng bức xạ điện từ có thể gây bước chuyển năng lượng điện tử từ tử ngoại xa đến hồng ngoại gần. Theo sơ đồ năng lượng trên hình 2.1, các bước chuyển năng lượng điện tử đòi hỏi các năng lượng khác nhau, vì vậy các đám phổ hấp thụ phân bố trong miền có bước sóng khác nhau. Trong đó có bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ có năng lượng bé nhất, còn bước chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$ cần năng lượng lớn nhất. Ngoài miền năng lượng, các bước chuyển năng lượng còn có các biểu hiện khác nhau về cường độ, về ảnh hưởng của môi trường. Các đặc điểm của các bước chuyển giúp ta phân định vài bước chuyển dựa vào các số liệu thực nghiệm. Sau đây là vài đặc điểm giúp ta phân định các bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ và $\pi \rightarrow \pi^*$.

Bước chuyển $n \rightarrow \pi^$ thường biểu hiện một số đặc điểm sau:*

- Bước chuyển cho các đám phổ có cường độ không lớn với hệ số tắt phân tử $\epsilon < 2000$;
- Các dung môi có hằng số điện môi cao thường gây hiệu ứng dịch chuyển các cực đại hấp thụ của các chất hoà tan trong dung môi về phía bước sóng ngắn hay còn gọi là **sự dịch chuyển xanh**. Sự dịch chuyển xanh thường được giải thích bằng sự giảm năng lượng của trạng thái cơ bản hoặc tăng năng lượng của các orbital ở trạng thái kích thích. Vì trong dung môi có hằng số điện môi lớn, các phân tử dung môi phân bố chung quanh các phân tử chất hoà tan thế nào cho các lưỡng cực của dung môi tương tác cực đại (*nghĩa là tạo solvat làm giảm năng lượng trạng thái cơ bản*). Khi phân tử bị kích thích, dĩ nhiên các phân tử dung môi không thể thay đổi vị trí và các lưỡng cực của phân tử dung môi vẫn định hướng như khi phân tử ở trạng thái cơ bản (*phân tử chất hoà tan*). Vì vậy, trong các dung môi có hằng số điện môi lớn, năng lượng ở trạng thái kích thích tăng lên so với khi không có dung môi.
- Đám phổ liên quan đến bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ thường biến mất trong môi trường axit. Hiện tượng này xảy ra có thể do trong môi trường axit đã xảy ra hiện tượng proton hoá tạo các sản phẩm cộng hợp, các sản phẩm proton hoá hoặc cộng hợp sẽ giữ chặt các điện tử không chia làm mất khả năng xảy ra bước chuyển.
- Sự dịch chuyển xanh cũng thường xảy ra khi có sự kết hợp nhóm điện tử với nhóm sinh màu (*ta sẽ nghiên cứu sau*). Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự tăng năng lượng của orbital π^* đối với orbital n khi tạo liên kết mới.

Trái với bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$, bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ lại có đặc điểm trái ngược. Bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ thường gây đám phổ hấp thụ có cường độ lớn với hệ số tắt phân tử $\epsilon \approx 10^3$ hoặc lớn hơn. Trong các dung môi có hằng số điện môi lớn và nếu chất hoà tan có chứa *nhóm cho điện tử*, thường quan sát thấy sự dịch chuyển về phía sóng dài (**sự dịch chuyển đỏ**).

Các hiện tượng dịch chuyển xanh hoặc đỏ là dấu hiệu quan trọng để phân định các bước chuyển dựa vào số liệu thực nghiệm.

2.1.4. Các bước chuyển năng lượng với sự dịch chuyển điện tích

Trong phổ điện tử có thể có trường hợp khi thực hiện bước chuyển thì điện tử chuyển từ orbital của một nguyên tử này (hay nhóm này) sang orbital của một nguyên tử khác (hay nhóm khác) của phân tử. Người ta gọi đó là các bước chuyển có sự dịch chuyển điện tích. Các bước chuyển điện tử loại này thường cho các đám phổ hấp thụ có cường độ lớn với hệ số tắt phân tử $\epsilon \geq 10^4$. Tần số cực đại $\nu_{\max}$ của đám phổ thường ở miền tử ngoại (nhưng không phải luôn ở miền tử ngoại). Ví dụ, đối với các phân tử MnO_4^- và CrO_4^{2-} . Các đám phổ hấp thụ của các phân tử này là do kết quả bước chuyển điện tử từ các orbital không liên kết của nguyên tử oxy sang orbital của nguyên tử Mn hay Cr ($n \rightarrow \pi^*$) và thực tế gây sự khử các ion ở trạng thái kích thích. Điều đó giải thích tính không bền hoặc tính cảm quang của các ion MnO_4^- và CrO_4^{2-} dưới tác dụng của ánh sáng.

§2.2. Phổ điện tử của các hợp chất hữu cơ

2.2.1. Nhóm mang màu

Trong các hợp chất hữu cơ chỉ có nối đơn mà không có các nguyên tử có các điện tử không chia (ví dụ, các hydrocacbon no), trong phân tử chỉ có liên kết σ , nên ở chúng chỉ có thể có bước chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Với bước chuyển này chỉ có các đám phổ ở miền tử ngoại xa. Đám phổ hấp thụ trong miền tử ngoại gần hoặc miền nhìn thấy thường liên quan đến bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ hoặc $\pi \rightarrow \pi^*$. Do đó, phổ hấp thụ trong miền tử ngoại gần hoặc nhìn thấy bao giờ cũng gắn với nhóm không no hay các nguyên tử có các điện tử không liên kết (còn gọi là các điện tử đơn thân). Người ta gọi các nhóm hay nguyên tử có tính chất trên là nhóm mang màu.

Bảng 2-1 nêu lên một số nhóm mang màu đơn giản và một số đặc trưng của chúng.

2.2.2. Phổ điện tử các hợp chất không liên hợp

Thông thường người ta xếp các hợp chất hữu cơ trong phân tử của chúng không chứa nhóm mang màu, chứa không quá một nhóm mang màu, hoặc có nhiều nhóm mang màu nhưng ở cách xa nhau hai nối đơn trở lên là những chất không liên hợp. Kể về các hợp chất không liên hợp, có thể nêu lên các hợp chất sau đây:

- Các hydrocacbon no:** Các phân tử của các hydrocacbon no có liên kết C-H hoặc C-C , đó là những liên kết σ . Ở đây chỉ có thể có bước chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$ nên chỉ có các đám phổ ở miền tử ngoại chân không. Ví dụ, trong phân tử CH_4 có 4 orbital σ , có bước chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$ nên chỉ cho đám phổ hấp thụ với $\lambda_{\max} = 120 \text{ nm}$;
- Dẫn xuất các hydrocacbon no:** Các dẫn xuất các hydrocacbon no như halogenua của chúng, trong phân tử ngoài các điện tử tham gia tạo liên kết σ , còn có các điện tử không tham gia tạo liên kết ở các nguyên tử halogen (điện tử n). Ở đây có thể có bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$. Ví dụ, với phân tử CH_3I ta tìm thấy đám phổ với $\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$, tức ở miền tử ngoại gần;

Bảng 2-1. Một số nhóm mang màu đơn giản

Nhóm mang màu	Hợp chất	$\lambda_{\max}$, nm	$\lg \epsilon_{\max}$
---------------	----------	-----------------------	-----------------------

Có các điện tử đơn thân trong các phân tử hợp chất no ($n \rightarrow \pi^*$)

-Cl ⁻	CH ₃ Cl	173	2,30
-Br ⁻	CH ₃ Br	204	2,30
	n.C ₃ H ₇ Br	208	2,48
-I ⁻	CH ₃ I	259	3,56
-N ⁻	CH ₃ NH ₂	215	2,78
	(CH ₃) ₂ N	257	2,95
-O-	CH ₃ OH	184	2,18
-S-	(CH ₃) ₂ S	210	3,01

Các olefin, alken và allen (bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$)

-C=C-	RCH=CH ₂	175	4,1
	H ₂ C=CH ₂	187	3,9
-C≡C-	RC≡CH	187	2,65
	RC≡CR	191	2,93
C=C=C	C ₂ H ₅ CH=C=CH ₂	225	2,70

Cặp điện tử đơn thân trong các phân tử không no ($n \rightarrow \pi^*$)

C=O	CH ₃ CH=O	294	1,08
	(CH ₃) ₂ C=O	279	1,14
-N=O	C ₄ H ₉ N=O	279	1,30
-N=N-	CH ₃ N=N-CH ₃	340	0,65

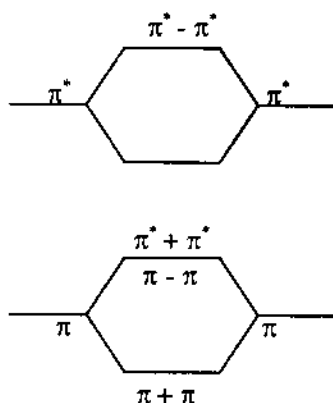
- c. **Phổ điện tử của các olefin:** Trong phân tử các olefin có chứa liên kết đôi (liên kết π). Ở đây có thể có bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ có năng lượng bé hơn bước chuyển σ . Vì vậy với các olefin thường có đám phổ hấp thụ với $\lambda_{\max}$ lớn hơn ở các hydrocacbon no. Ví dụ, ở etylen có đám phổ hấp thụ với $\lambda_{\max} = 165$ nm trong khi ở etan $\lambda_{\max} = 135$ nm.
- d. **Các phân tử có chứa nhóm mang màu khác:** Có một số hợp chất trong phân tử có hai nguyên tử liên kết với nhau bằng các nối đôi, nhưng có điều đặc biệt là một hay cả hai nguyên tử lại có các điện tử n. Ví dụ, các nhóm C=O; C=S; N=N, .v.v... Ở các phân tử có các nhóm mang màu loại này có thể xảy ra bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ mà ta có thể phát hiện có các đám phổ hấp thụ có $\lambda_{\max}$ lớn hơn nhiều so với bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$.

2.2.3. Phổ điện tử các hợp chất liên hợp

Người ta gọi các hợp chất hữu cơ có chứa nhiều nhóm mang màu ở cạnh nhau (cách nhau không quá một nối đơn) là các hợp chất liên hợp. Thực tế nhóm mang màu ảnh hưởng lên nhau

và cho các đám phổ hấp thụ có $\lambda_{\max}$ lớn hơn nhiều so với khi chúng đứng riêng biệt. Người ta gọi đó là hiệu ứng liên hợp của các nhóm mang màu.

Trước hết ta xét sự liên hợp của hai nhóm mang màu giống nhau. Ví dụ, với phân tử 1,3-butadien. Ở đây phân tử có thể có hai loại $\pi \rightarrow \pi^*$ và $\sigma \rightarrow \sigma^*$ nhưng bước chuyển sau có $\lambda_{\max}$ ở miền tử ngoại khá xa nên ta chỉ xét bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$. Ta có thể giải thích hiệu ứng liên hợp của phân tử 1,3-butadien bằng việc kết hợp tổng và hiệu các orbital phân tử theo sơ đồ hình 2.2.



Hình 2-2. Hiệu ứng liên hợp của phân tử 1,3-butadien.

Ở phân tử $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ có $\lambda_{\max} = 180 \text{ nm}$; $\epsilon_{\max} = 5000$.

Ở phân tử 1,3-butadien có $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$; $\epsilon_{\max} = 21000$.

Ở đây do việc kết hợp tổng và hiệu các orbital π và π^* của hai nối đôi xuất hiện bước chuyển $\pi - \pi \rightarrow \pi^* + \pi^*$ có ΔE bé hơn so với $\pi \rightarrow \pi^*$. Kết quả là ở phân tử 1,3-butadien có đám phổ hấp thụ với $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$ (so với etylen có $\lambda_{\max} = 180 \text{ nm}$) đã dịch chuyển đáng kể về phía sóng dài.

Đối với các hợp chất có hai nhóm mang màu khác nhau thì tình hình có phức tạp hơn. Ở đây tùy thuộc bản chất các nhóm mang màu mà tính liên hợp có thể biểu hiện rõ hay không rõ. Dù sao trong nhiều trường hợp người ta quan sát thấy sự dịch chuyển đáng kể của $\lambda_{\max}$ về phía sóng dài so với các đám hấp thụ của các nhóm mang màu đứng riêng biệt.

§2.3. Phổ điện tử của các hợp chất vô cơ

2.3.1. Phổ điện tử của các anion đơn giản

Đối với các anion vô cơ, có đám phổ hấp thụ ở miền tử ngoại gần thường liên quan đến bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$. Ví dụ, phân tử SO_2 có hai đám hấp thụ 360 nm ($\epsilon = 0,05$) và 290 nm ($\epsilon = 340$) tương ứng với bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$.

Trong các hợp chất có chứa nitơ bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ của nguyên tử nitơ có đám phổ hấp thụ ở miền nhìn thấy, còn nguyên tử oxy ở miền tử ngoại. Ví dụ, ba đám phổ hấp thụ chính của ion NO_2^- đều liên quan đến bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ của nguyên tử oxy. Ở các anion khác (Cl^- , Br^- , I^- , OH^-), các đám phổ hấp thụ được giải thích bằng sự dịch chuyển điện tích, ở đây các điện tử

được chuyển cho phân tử dung môi. Trong bảng 2-2 nêu lên các đám phổ hấp thụ của vài ion trong dung dịch nước hay rượu.

Bảng 2-2. Các đặc trưng hấp thụ của một số anion vô cơ

Anion	$\lambda_{\max}$, nm	ϵ	Anion	$\lambda_{\max}$, nm	ϵ
Cl^-	181,0	10000	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	254,0	22
Br^-	199,5 90,0	11000 12000	NO_2^-	354,6 210,0	23 5380
I^-	226,0 194,0	12600 12600	NO_3^-	287,0 302,5	9 7
OH^-	187,0	5000		193,6	8800
SH^-	230,0	8000	N_2O_2^-	248,0	4000

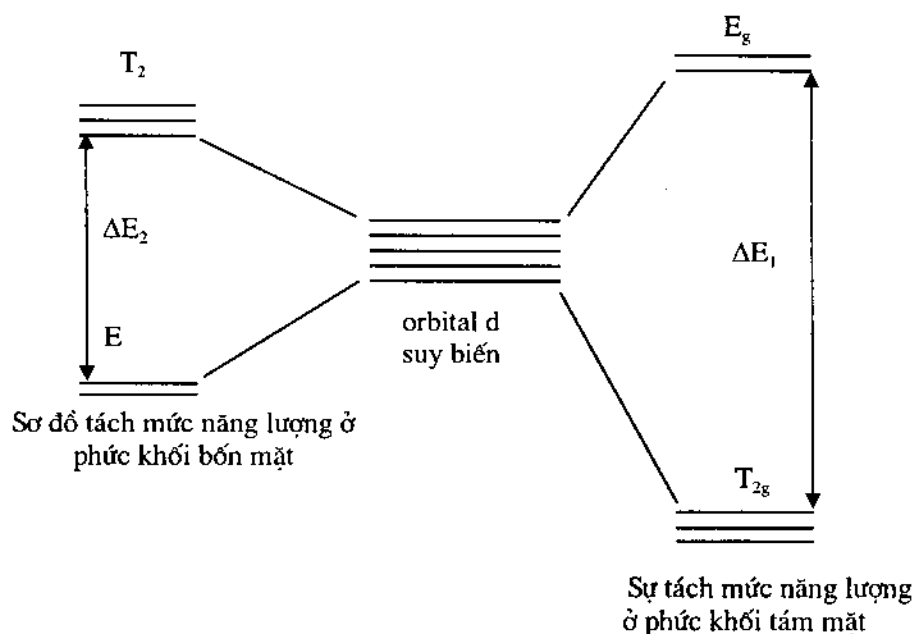
2.3.2. Phổ điện tử của các kim loại chuyển tiếp

Các đám phổ trong miền tử ngoại gần ($200\div400\text{nm}$) và miền nhìn thấy ($400\div800\text{nm}$) là điển hình ở các phức chất mà ion trung tâm là các ion của nguyên tố kim loại chuyển tiếp. Các đám phổ hấp thụ (*trường hợp riêng là màu*) của phức các ion nguyên tố kim loại chuyển tiếp (ví dụ, Fe^{3+} , Co^{2+} ...) với các phối tử (ví dụ, H_2O , Cl^- ...) có thể giải thích dựa vào các lý thuyết về liên kết phối trí, ví dụ, lý thuyết trường tinh thể, lý thuyết trường ligand.

Theo các lý thuyết này, các ion trung tâm là những ion của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp có điện tử d chưa lấp kín, sẽ bị mất trạng thái suy biến khi tương tác với các phối tử để tạo các ion có phức màu. Trong trường hợp này, các orbital d của ion trung tâm sẽ tách thành nhiều nhóm có mức năng lượng khác nhau. Có nhóm ở mức năng lượng thấp, có nhóm ở mức năng lượng cao. Điều đó tạo khả năng xảy ra bước chuyển năng lượng để gây hiệu ứng phổ hấp thụ được gọi là bước chuyển d-d.

Ví dụ, theo lý thuyết trường tinh thể, các ion của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp khi tác dụng với các phối tử (hay còn gọi là *ligand*), tùy theo số phối tử mà có thể có cấu hình khối 4 mặt (thường ứng với số phối trí 4) hoặc khối tám mặt (số phối trí 6).v.v...

Trong mỗi loại cấu hình các điện tử d của ion trung tâm sẽ chịu lực đẩy tĩnh điện của các phối tử khác nhau. Ví dụ, với ion phức có cấu hình khối tám mặt, các orbital $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} chịu lực đẩy tĩnh điện của phối tử lớn hơn so với các orbital d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , do đó các orbital $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} có năng lượng cao hơn so với d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (ký hiệu là T_{2g}) có mức năng lượng thấp và nhóm $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} có năng lượng cao (ký hiệu là E_g). Cũng lý luận tương tự, người ta thấy các orbital d trong phức 4 mặt cũng bị tách thành hai nhóm d_{xy} , d_{xz} và d_{yz} có năng lượng cao (ký hiệu là T_2). Trên hình 2.3 trình bày sơ đồ mức năng lượng orbital d trong phức bốn mặt và tám mặt.



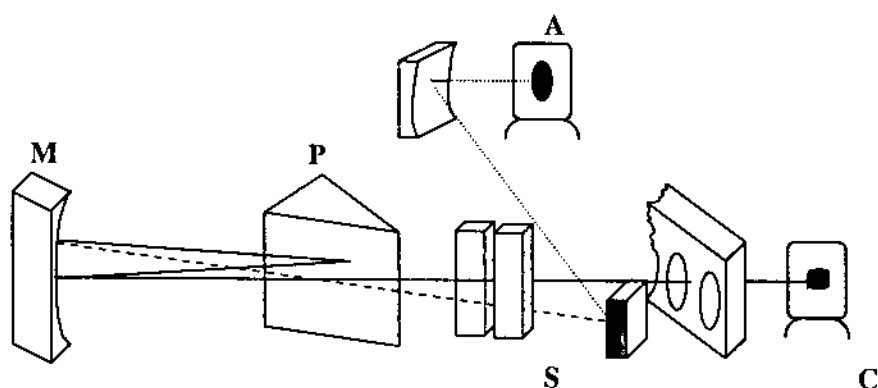
Hình 2-3. Sơ đồ tách mức năng lượng trong phức của ion kim loại chuyển tiếp.

Theo sơ đồ mức năng lượng của các ion phức của các ion nguyên tố chuyển tiếp cho thấy, nếu có các ion trung tâm là các kim loại chuyển tiếp có các orbital chưa lấp kín, thì ở trạng thái cơ bản, các điện tử có thể sẽ chiếm các orbital có mức năng lượng thấp. Khi hấp thụ năng lượng, các điện tử ở các orbital có mức năng lượng thấp sẽ chuyển lên mức năng lượng cao hơn và phân tử sẽ ở trạng thái kích thích. Bước chuyển năng lượng này được gọi là bước chuyển năng lượng d-d, nó đặc trưng cho phổ điện tử của các ion phức có ion trung tâm là các ion của nguyên tố kim loại chuyển tiếp. Trên hình 2-3, các bước chuyển năng lượng này được biểu diễn bằng các mũi tên thẳng đứng, còn ΔE_1 và ΔE_2 là các tham số tách trường.

§2.4. Ứng dụng phổ điện tử nghiên cứu cấu tạo phân tử

2.4.1. Máy quang phổ hấp thụ

Sơ đồ khối của máy quang phổ được trình bày ở hình 2-4. Hiện tại các máy quang phổ hấp thụ trong miền tử ngoại và nhìn thấy (thường được ký hiệu là máy quang phổ UV-VIS) được thiết kế làm việc trong miền từ 200nm ÷ 1500 nm. Ở miền phổ có bước sóng bé hơn 200nm thường có khó khăn là phải làm việc trong miền chân không nên ít được sử dụng. Để làm việc ở miền từ 200nm ÷ 1500 nm trong máy thiết kế có hai nguồn phát bức xạ: khi làm việc ở bước sóng có $\lambda < 350\text{nm}$ người ta dùng đèn phát xạ là các loại hồ quang điện trong một số bầu khí như khí: hydro, đotori, xenon, hơi thủy ngân. Trong đó hồ quang qua khí đotori là phổ biến nhất. Bộ tán sắc thường dùng là loại cách tử nhiễu xạ với hằng số cách tử là 1200 vạch/mm. Bộ ghi bức xạ có thể là các tế bào quang điện ghép nối với bộ khuếch đại và bộ vi xử lý nên máy có độ nhạy rất cao và có thể ghi theo chế độ ghi gián đoạn hoặc ghi liên tục theo chế độ tự động. Sơ đồ nguyên lý của một máy quang phổ được nêu lên ở hình 2-4.



Hình 2-4. Sơ đồ của máy quang phổ tử ngoại.

Ánh sáng từ nguồn phát A được phân tách bởi lăng kính P, rồi hội tụ trên gương M, gương này tụ tiêu phổ của nguồn phát vào mặt phẳng khe hở S. Người ta cho chùm sáng đi qua dung môi hoặc dung dịch và đo cường độ của nó nhờ tế bào quang điện hoặc nhân quang điện tử C.

2.4.2. Đặc điểm của phương pháp phổ điện tử nghiên cứu cấu tạo

Do tính đặc trưng của phổ điện tử không rõ rệt lắm nên việc sử dụng phổ điện tử để nghiên cứu cấu tạo phân tử có bị hạn chế. Các bước chuyển $\sigma \rightarrow \sigma^*$ và $\pi \rightarrow \pi^*$ thường tương ứng với miền phổ tử ngoại xa và rất xa ($\lambda_{\max} < 200\text{nm}$) nên ít có giá trị trong việc nghiên cứu cấu tạo phân tử. Với các bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ và $n \rightarrow \sigma^*$ thì do hầu như không có tính đặc trưng và có cường độ khá bé (bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$) nên thường chỉ đóng vai trò thực nghiệm phụ trợ.

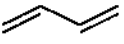
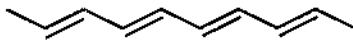
Nhưng trong phổ điện tử cũng có hiệu ứng cộng hưởng là một hiệu ứng rất đáng chú ý, nhờ đó giúp cho các nhà thực nghiệm có vài nhận định chung về hợp chất nghiên cứu. Hiệu ứng cộng hưởng trong phổ điện tử thường xuất hiện ở các hợp chất có hai hay nhiều nối đôi ở cạnh nhau (hoặc cách nhau không quá một nối đơn). Ảnh hưởng liên hợp còn thể hiện ở một số hợp chất có nhóm thế ở cạnh các nối đơn, ở hiệu ứng mạch nối đôi khép vòng. Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu phổ điện tử trong một số trường hợp: phổ điện tử của các dien, trien và polyen; phổ điện tử của mạch cacbon không no trong các xeton, aldehyt; phổ điện tử của các hydrocacbon thơm có nối đôi kiểu benzen.

2.4.3. Phổ điện tử của dien, polyen

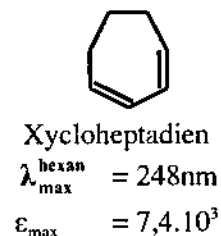
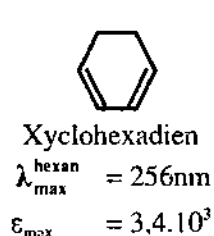
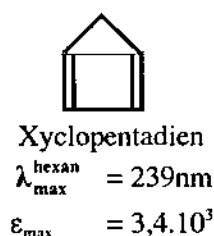
Ở mục 2.2 đã có nêu lên hiệu ứng liên hợp của hai nối đôi trong phân tử 1-3 butadien. Các dien không vòng có 1 cực đại chính ở 217 nm ($\epsilon_{\max} = 2,1 \cdot 10^4$).

Với các phân tử có nhiều nối đôi hơn (ba nối đôi trở lên) thì khi tăng số nối đôi trong phân tử theo điều kiện cộng hưởng, $\lambda_{\max}$ của các phân tử sẽ dịch chuyển xa hơn về phía bước sóng dài. Ví dụ, 1,3,5 hexatrien có $\lambda_{\max}^{\text{hexan}} = 256\text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 2,2 \cdot 10^4$), dịch chuyển 40 nm về phía bước sóng dài so với 1-3 butadien.

Bảng 2-3. Các đặc trưng quang phổ của một số dien và polyen (cho dung môi hexan)

Hợp chất	Butadien 1,3	Hexatrien 1,3,5	Trans-decatetraen 2,4,6,8
Đặc trưng phổ	 $\lambda_{\max}^{\text{hexan}} = 217 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 2,1 \cdot 10^4$;	 $\lambda_{\max}^{\text{hexan}} = 256 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 2,2 \cdot 10^4$;	 $\lambda_{\max 1}^{\text{hexan}} = 273 \text{ nm} \quad \epsilon_{\max} = 2,4 \cdot 10^4$ $\lambda_{\max 2}^{\text{hexan}} = 283 \text{ nm} \quad \epsilon_{\max} = 5,1 \cdot 10^4$ $\lambda_{\max 3}^{\text{hexan}} = 296 \text{ nm} \quad \epsilon_{\max} = 8,45 \cdot 10^4$ $\lambda_{\max 4}^{\text{hexan}} = 310 \text{ nm} \quad \epsilon_{\max} = 7,65 \cdot 10^4$

Các dien không vòng thường tồn tại ở cấu hình *trans*. Khi xảy ra sự đóng vòng (đưa nối đôi vào vòng) làm các dien có cấu hình *cis* nên gây ra sự thay đổi sâu xa cho phổ hấp thụ: gây ra sự dịch chuyển đỏ mạnh về phía sóng dài và giảm cường độ hấp thụ đến 1/5. Đó là đặc trưng cho các dien có cấu tạo vòng. Ví dụ:



Khi các dien trong mạch vòng, sự xuất hiện các nhóm thế có thể ảnh hưởng đáng kể đến $\lambda_{\max}$ của phổ điện tử, tùy thuộc số nhóm thế, bản chất nhóm thế, vị trí nhóm thế dính vào vòng. Các nhóm thế chỉ phát huy ảnh hưởng khi đáp ứng các yêu cầu: tại vị trí sát nối đôi và cách nối đôi không quá một nối đơn. Quy tắc tính $\lambda_{\max}^{\text{etanol}}$ cho hệ dien được tóm tắt trong bảng sau:

Mạch dien α, β trong xeton mạch thẳng hay vòng 6 cạnh chấp nhận $\lambda_{\max}^{\text{etanol}} = 215 \text{ nm}$;

Mạch dien α, β trong xeton mạch thẳng hay vòng 5 cạnh chấp nhận $\lambda_{\max}^{\text{hexan}} = 202 \text{ nm}$;

Mạch dien α, β trong aldehyt không no chấp nhận $\lambda_{\max}^{\text{hexan}} = 207 \text{ nm}$.

Khi có các nhóm thế dính vào các vị trí thích hợp thì sẽ có hiệu ứng dịch chuyển đỏ và tăng bước sóng với độ tăng $\Delta\lambda$ theo qui tắc sau: (cho dung dịch trong hexan)

Với nối đôi kéo dài mạch liên hợp sẽ có $\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$

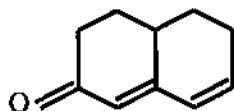
Nhóm thế ankyl ở vị trí α $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$

β $\Delta\lambda = 12 \text{ nm}$

γ $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$

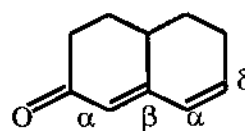
Với nhóm thế -OH ở vị trí	α	$\Delta\lambda = 35\text{nm}$
	β	$\Delta\lambda = 30\text{nm}$
	γ	$\Delta\lambda = 50\text{nm}$
Với nhóm thế -OAx ở vị trí	α, β, δ	$\Delta\lambda = 6\text{nm}$
Với nhóm thế -OMe ở vị trí	α	$\Delta\lambda = 35\text{nm}$
	β	$\Delta\lambda = 30\text{nm}$
	γ	$\Delta\lambda = 17\text{nm}$
	δ	$\Delta\lambda = 31\text{nm}$
Với nhóm thế -alkyl ở vị trí	β	$\Delta\lambda = 85\text{nm}$
Với nhóm thế -Cl ở vị trí	α	$\Delta\lambda = 15\text{nm}$
	β	$\Delta\lambda = 12\text{nm}$
Với nhóm thế -Br ở vị trí	α	$\Delta\lambda = 25\text{nm}$
	β	$\Delta\lambda = 30\text{nm}$
Với nhóm thế -NR ₂ ở vị trí	β	$\Delta\lambda = 95\text{nm}$
Mỗi nối đôi ngoài vòng		$\Delta\lambda = 5\text{nm}$
Mạch dien bên ngoài vòng		$\Delta\lambda = 39\text{nm}$

Ví dụ, Cho hợp chất:



xét xem ở vị trí nào của vòng xeton này có nhóm thế?

ở vị trí α không có nhóm thế
 β có 1 nhóm thế
 γ không có nhóm thế
 δ có 1 nhóm thế



Nhóm mang màu dien $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexan}}$ gốc cho dung dịch trong hexan

Hệ thống dien bên trong vòng	thêm	217nm
Mỗi nhóm thế alkyl	thêm	36nm
Nối đôi ở ngoài vòng	thêm	5nm
Nối đôi kéo dài mạch liên hợp	thêm	5nm
Các nhóm trợ màu	thêm	30nm
-O-alkyl	thêm	0nm
-O-alkyl	thêm	6nm
-S-alkyl	thêm	30nm
-Cl, -Br	thêm	5nm
-N-alkyl	thêm	60nm

Ví dụ: 1- Tính $\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ của hợp chất:



$\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ hệ gốc		217nm
mạch dien trong vòng		36nm
Nhóm thế ankyl	2x5	10nm
$\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ (tính)	=	263nm
$\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ (thực nghiệm)	=	258nm

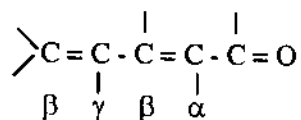
2- Tính $\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ của hợp chất:



$\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ hệ gốc		217nm
nối đôi ngoài vòng	thêm	5nm
Nhóm thế ankyl	thêm	15nm
$\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ (tính)	=	237nm
$\lambda_{\max}^{\text{hexan}}$ (thực nghiệm)	=	235nm

2.4.3. Phổ điện tử của mạch dien (bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$) trong hệ xeton và andehyt không no

Mạch dien trong các xeton và andehyt có dạng:



Các nguyên tử cacbon của mạch dien được đánh số α , β , γ , δ so với nhóm cacbonyl $>C=O$ của các xeton hay andehyt. Qui tắc tính $\lambda_{\max}^{\text{etanol}}$ của các xeton mạch thẳng, hoặc mạch vòng, của các aldehyt khi có các nhóm thế ở các vị trí α , β , γ , δ (cho dung môi etanol) được tóm tắt trong bảng:

Tính $\lambda_{\max}$ của hợp chất cho ở ví dụ 1

Dựa vào qui tắc đã trình bày ở bảng nêu trên ta có:

$\lambda_{\max}$ của mạch dien gốc	$\lambda_{\max}^{\text{etanol}} = 215\text{nm}$
nhóm thế β (1x12)	+ 12nm
δ (1x18)	+ 18nm
Nối đôi ngoài vòng (1x5)	+ 5nm
Nối đôi theo mạch liên hợp dien	+ 30nm
	$\lambda_{\max}^{\text{etanol}}$ (tính) = 280nm

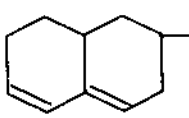
Trên đây là các qui tắc để tính $\lambda_{\max}^{\text{etanol}}$ của các xeton, aldehyt trong dung dịch etanol. Với dung môi khác có thể có qui tắc với các $\Delta\lambda$. Có thể khác chút ít với qui tắc trên nhưng nói chung là trùng với qui tắc đã nêu.

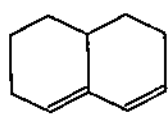
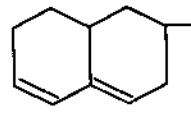
Ngoài ra cũng có thể có qui tắc tính toán cho một số trường hợp khác như các nhóm thế vòng benzen.

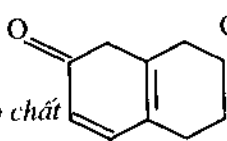
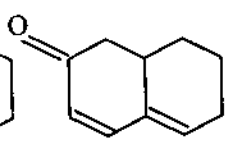
Đối với các hợp chất vô cơ, việc sử dụng phương pháp phổ điện tử cho việc nghiên cứu cấu trúc phân tử chủ yếu cho các ion phức kim loại chuyển tiếp. Các trường hợp khác vẫn còn chưa được quan tâm và kết quả vẫn còn rất hạn chế.

Câu hỏi và bài tập

1. Các loại bước chuyển năng trong phổ điện tử và đặc điểm.
2. Khái niệm nhóm mang màu?
3. Thế nào là hiệu ứng liên hợp trong phổ điện tử. Giải thích các hiệu ứng liên hợp cho trường hợp 1,3 butadien.
4. Khái niệm nhóm thế trong mạch liên hợp.

5. Cho hợp chất  CH_3 . Hãy chỉ ra các nhóm thế của hợp chất?

6. Cho hợp chất   CH_3 . Tính $\lambda_{\text{hexan}}^{\text{max}}$ của hợp chất?

7. Cho các hợp chất   Tính $\lambda_{\text{max}}^{\text{etanol}}$ của các hợp chất?

CHƯƠNG 3

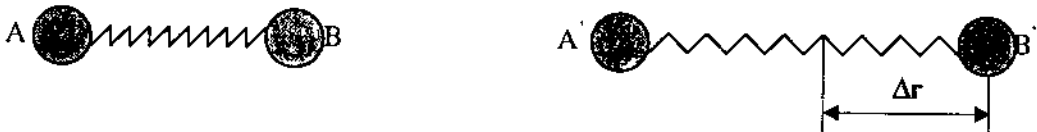
PHỔ DAO ĐỘNG VÀ PHỔ QUAY

§3.1. Trạng thái dao động và năng lượng dao động của phân tử có hai nguyên tử

3.1.1. Trạng thái dao động của phân tử có hai nguyên tử

Giả sử có hai nguyên tử A và B tác dụng với nhau tạo phân tử AB. Gọi r là khoảng cách hai nhân của hai nguyên tử A và B. Như đã biết khoảng cách r này không phải không đổi mà ở điều kiện xác định, sẽ dao động từ giá trị nhỏ nhất $r_{\min}$ đến giá trị lớn nhất $r_{\max}$. Từ $r_{\min}$ sang $r_{\max}$, r qua giá trị cân bằng r_e , là giá trị có giá trị xác suất lớn nhất của r . Người ta nói phân tử AB đã thực hiện chuyển động dao động nội tại.

Ta thử nghiên cứu trạng thái dao động của phân tử AB theo *quan điểm cổ điển*. Theo quan điểm này, ta có thể xem hai nguyên tử của phân tử AB như hai khối cầu A và B nối với nhau bằng một lò xo, r là khoảng cách cân bằng của hai khối lượng ở vị trí A, B (hình 3-1).



Hình 3-1. Trạng thái dao động của phân tử hai nguyên tử AB.

Nếu ta kéo AB thành trạng thái A'B', khoảng cách giữa A' và B' là $r + \Delta r$, lúc bấy giờ sẽ xuất hiện lực kéo f kéo hai vật về vị trí cân bằng AB. Lực f gọi là lực hồi phục. Người ta chứng minh được rằng lực f tỉ lệ với độ dịch chuyển Δr :

$$f = -K \Delta r \quad (3-1)$$

Trong trường hợp Δr bé thì chuyển động dao động của A và B là chuyển động dao động điều hoà. Hằng số K đối với hệ phân tử được gọi là *hằng số lực*.

Về mặt toán học, ta có thể xem chuyển động dao động của hệ phân tử AB như chuyển động dao động của một khối lượng thu gọn M đặt tại khối tâm - nằm trên đường nối hai nguyên tử AB - quanh vị trí cân bằng.

Nếu gọi m_1 và m_2 là khối lượng của hai nguyên tử A, B tương ứng, khối lượng thu gọn M được xác định bằng:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3-2)$$

Tức
$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Phương trình chuyển động của khối lượng M quanh vị trí cân bằng sẽ là:

$$M \frac{d^2(r)}{dr^2} + Kr = 0 \quad (3-3)$$

Một nghiệm riêng của phương trình (3-3) có dạng:

$$r = A \sin(2\pi\nu_s t) \quad (3-4)$$

Thay (3-4) vào (3-3) và giải với ν_s ta có:

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (3-5)$$

ν_s được gọi là tần số dao động riêng của hệ.

Mặt khác, từ phương trình (3-1) ta cũng dễ dàng tính được thế năng U của hệ có dạng chung là:

$$U = - \int_0^r f dr = \frac{Kr^2}{2} \quad (3-6)$$

Như vậy về mặt toán học, theo quan điểm cổ điển ta đã giải *bài toán chuyển động điều hoà của hai nguyên tử A, B*.

3.1.2. Mức năng lượng dao động của phân tử hai nguyên tử

Trên đây chúng ta vừa giải bài toán chuyển động dao động của phân tử hai nguyên tử theo quan điểm cổ điển. Ta nhận được các biểu thức (3-4), (3-5), (3-6) là phương trình đường đời và các đặc trưng của chuyển động dao động. Theo (3-6) thì thế năng U của hệ là đại lượng liên tục, mà đối với hệ phân tử thì thế năng U phải được lượng tử hoá, nên (3-6) không thích hợp cho hệ phân tử AB. Để tiếp tục giải bài toán đối với hệ phân tử ta phải lượng tử hoá thế năng của hệ. Muốn thế ta phải giải phương trình Schrödinger cho trạng thái dừng khi thay U trong phương trình bằng biểu thức tính theo (3-6), tức giải phương trình Schrödinger trong trường hợp dao động phân tử điều hoà cho khối lượng thu gọn M .

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2M}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} Kx^2 \right) \psi = 0 \quad (3-7)$$

Giải phương trình (3-7) sẽ cho ta giá trị riêng E_v :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (3-8)$$

Kết hợp (3-8) với (3-5) ta có:

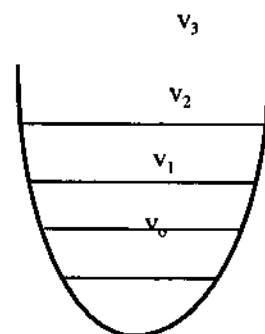
$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu_s \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (3-9)$$

Thế (3-9) khi thay v bằng các giá trị khác nhau, $v = 0, 1, 2, 3, \dots, n$ ta có thể nhận được các mức năng lượng dao động khác nhau ứng với các trạng thái dao động tương ứng.

Ví dụ, khi cho $v = 0$ ta có $E_{v=0} = \frac{h\nu_s}{2}$; $v = 1$ có $E_{v=1} = h\nu_s \left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{3h\nu_s}{2}$; Tương tự ta có: $E_{v=2} = \frac{5h\nu_s}{2}$; Từ các kết quả thu được ta thấy mức dao động sâu nhất ứng với $v = 0$ là $\frac{h\nu_s}{2}$, nghĩa là không có mức năng lượng dao động bằng không. Hay nói cách khác, không thể tồn tại các phân tử không dao động. Về các mức năng lượng dao động điều hoà của phân tử hai nguyên tử có thể mô tả vắn tắt trên hình 3-2.

Các biểu thức tính theo (3-8), (3-9) chỉ thích hợp với các phân tử dao động điều hoà (khi biên độ A của chuyển động dao động đủ bé).

Khi biên độ dao động A không đủ bé thì phân tử thực hiện chuyển động phi điều hoà. Trong trường hợp này giá trị riêng E_v thu được sẽ là:



Hình 3-2. Trạng thái dao động và các bước chuyển năng lượng.

$$E_v = h\nu_s \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2 \nu_s^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (3-10)$$

v - số lượng tử dao động có thể lấy các giá trị khác nhau $v = 0, 1, 2, 3, \dots$; D - năng lượng phân ly của phân tử.

nếu đặt $x = \frac{h\nu_s}{4D}$ (3-11)

thì $E_v = h\nu_s \left(v + \frac{1}{2}\right) - xh\nu_s \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ (3-12)

Người ta gọi x là hệ số phi điều hoà.

Về cách giải phương trình (3-7) xin xem ở các giáo trình về cơ lượng tử mục “*nghiệm của phương trình Schrödinger cho các dao động phân tử điều hoà*”.

§3.2. Bức xạ hồng ngoại và phổ dao động

3.2.1. Điều kiện hấp thụ bức xạ hồng ngoại - qui tắc chọn lọc một

Như đã biết, các bước chuyển mức năng lượng dao động thường khá bé, tương đương với năng lượng bức xạ hồng ngoại trong thang các bức xạ điện từ. Do đó, người ta hay gọi phổ dao động là phổ hồng ngoại. Tuy nhiên, không phải bất kỳ phân tử nào cũng có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại để cho hiệu ứng phổ dao động. Người ta đã chứng minh chỉ có các phân tử khi dao động có gây sự thay đổi momen lưỡng cực mới có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại để cho hiệu ứng phổ dao động.

Từ đó có qui tắc chọn lọc thứ nhất cho phổ dao động là: **Điều kiện cần để phân tử có thể hấp thụ bức xạ hồng ngoại chuyển thành trạng thái kích thích dao động là phải có sự thay đổi momen lưỡng cực điện khi dao động.**

Theo qui tắc này, các phân tử có hai nguyên tử giống nhau không cho hiệu ứng phổ dao động.

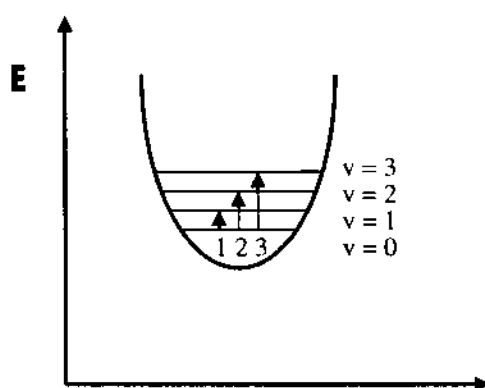
Cũng theo qui tắc trên, một sự thay đổi bất kỳ về phương hay giá trị của momen lưỡng cực khi phân tử dao động đều làm xuất hiện các lưỡng cực dao động.

Chính các lưỡng cực dao động này tương tác với các thành phần điện trường của dao động bức xạ hồng ngoại và kết quả là phân tử sẽ hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Ví dụ, dao động biến hình của phân tử HCN thì giá trị của momen lưỡng cực ít thay đổi, nhưng có sự thay đổi về phương của momen lưỡng cực, nên phân tử cho hiệu ứng phổ dao động biến hình của phân tử HCN.

3.2.2. Qui tắc chọn lọc hai

Qui tắc này chỉ ứng dụng chặt chẽ cho các phân tử thực hiện dao động điều hoà. Qui tắc khẳng định: **chỉ có thể xảy ra sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại để gây bước chuyển mức năng lượng dao động ứng với $\Delta v = \pm 1$.**

Vì ở đa số các trường hợp các phân tử ở nhiệt độ thường, thường ứng với mức $v = 0$, nên ở nhiệt độ thường, đa số các bước chuyển gây ra từ v_0 sang v_1 . Theo hình 3-3, bước chuyển xảy ra theo mũi tên 1, còn các bước chuyển theo mũi tên 2, 3 bị cấm theo qui tắc này.



Hình 3-3. Các mức năng lượng dao động và các bước chuyển năng lượng.

3.2.3. Tần số dao động cơ bản của phân tử - các hoà âm

Ứng dụng (3-9) và qui tắc chọn lọc 2 ta có thể tính tần số dao động của phân tử khi phân tử hấp thụ bức xạ hồng ngoại.

Thực vậy, ở trạng thái v_0 phân tử có năng lượng dao động $E_{v_0} = \frac{h\nu_s}{2}$. ở trạng thái v_1 phân tử có năng lượng dao động $E_{v_1} = \frac{3h\nu_s}{2}$. Do đó từ trạng thái v_0 lên v_1 phân tử sẽ có biến thiên năng lượng $\Delta E = h\nu_v = h\nu_s$. Hay tần số dao động của phân tử khi phân tử chuyển từ mức $v_0 \rightarrow v_1$ bằng tần số dao động riêng ν_s của phân tử.

$$\nu_v = \nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (3-13)$$

Người ta gọi tần số dao động này là **tần số cơ bản**.

Tuy nhiên, qui tắc chọn lọc chỉ ứng dụng cho các phân tử dao động điều hoà.

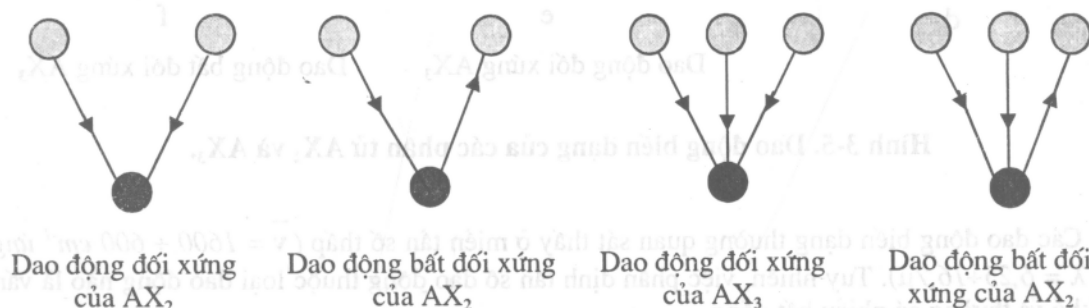
Trong trường hợp dao động phi điều hoà có thể xảy ra các bước chuyển ứng với $\Delta v = +2, +3, \dots$ tức là với các dao động phi điều hoà cho phép có các bước chuyển năng lượng theo mũi tên 2,3, ... Ta cũng dễ dàng tính được tần số ứng với các bước chuyển đó, tương ứng là xấp xỉ $2\nu_s, 3\nu_s$.

Người ta gọi các tần số dao động ứng với các mũi tên 2,3,... là **các hoà âm**.

§3.3. Dao động phân tử có nhiều nguyên tử

3.3.1. Trạng thái dao động của phân tử nhiều nguyên tử

Trên kia chúng ta đã nghiên cứu trạng thái dao động của phân tử có hai nguyên tử. Trong các phân tử này chuyển động dao động duy nhất là chuyển động co dãn một cách tuần hoàn của liên kết A-B. Tần số dao động này được tính theo (3-13). Loại dao động trên được gọi là **dao động hoá trị** (dao động co dãn liên kết).



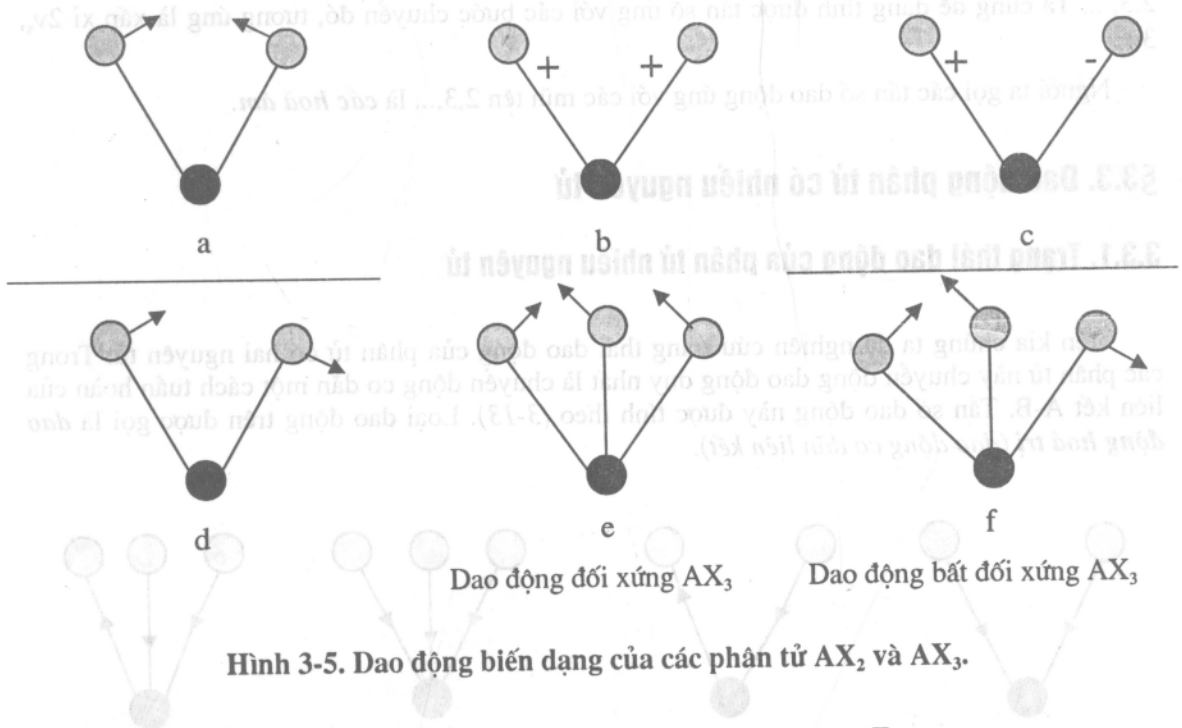
Hình 3-4. Dao động hoá trị của phân tử AX_2 và AX_3 .

Đối với phân tử có số nguyên tử lớn hơn hai, trạng thái dao động của phân tử phức tạp hơn nhiều. Trong các phân tử này, ngoài các dao động hoá trị như phân tử hai nguyên tử, ta còn gặp các dao động biến hình (hay dao động biến dạng).

Đối với dao động hoá trị của phân tử có nhiều nguyên tử, người ta cũng có thể tiến hành nghiên cứu như đã làm với các phân tử hai nguyên tử, đương nhiên ở đây phải tính đến ảnh hưởng các dao động lân cận. Trên hình 3-4 biểu diễn các dao động hoá trị của phân tử nhiều nguyên tử kiểu AX_2 , AX_3 .

Dao động liên kết, đặc biệt là liên kết với nguyên tử hydro (liên kết A-H) và các nối kép (đôi, ba) thường quan sát thấy ở miền có tần số lớn $\bar{\nu} = 4000 \div 1400 \text{ cm}^{-1}$ ứng với $\lambda = 2,5 \div 7,15 \mu$.

Hình 3-5 biểu diễn các dao động biến dạng của các phân tử loại AX_2 , AX_3 . Dao động biến dạng là chuyển động vuông góc với đường nối hai nguyên tử trong phân tử. Đối với các phân tử nhiều nguyên tử không thẳng hàng dao động biến dạng là dao động làm thay đổi góc hoá trị (hình 3-5a), dao động vuông góc về hai phía mặt phẳng (hình 3-5c), dao động con lắc (hình 3-5d).



Hình 3-5. Dao động biến dạng của các phân tử AX_2 và AX_3 .

Các dao động biến dạng thường quan sát thấy ở miền tần số thấp ($\bar{\nu} = 1600 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ ứng với $\lambda = 6,25 \div 16,7 \mu$). Tuy nhiên, việc phân định tần số dao động thuộc loại dao động nào là vấn đề khó và thường có nhiều bất đồng.

Điều cần chú ý là tần số của tất cả các dao động trong phổ hấp thụ, với mức độ khác nhau, đều rất nhạy nhạy cả với sự thay đổi nhỏ về cấu trúc phân tử.

3.3.2. Dao động chuẩn và số dao động chuẩn của phân tử có nhiều nguyên tử

Trên đây bằng trực giác chúng ta phân tích trạng thái dao động của phân tử có ba nguyên tử. Chúng ta thấy ở các phân tử này không phải có một dao động duy nhất mà có vài dao động tự do. Vấn đề đặt ra là trong trường hợp tổng quát, phân tử có N nguyên tử liệu có bao nhiêu dao động?

Nếu hệ thống N nguyên tử này được mô tả bằng hệ toạ độ Decac(Descartes), thì trạng thái của N nguyên tử được xác định bằng 3N toạ số, người ta nói chúng có 3N mức tự do. Trong số 3N mức tự do có 3 mức tự do liên quan đến chuyển động tịnh tiến của toàn phân tử và ba mức tự do có liên quan đến chuyển động quay của phân tử xoay quanh trục. Như vậy với phân tử không thẳng hàng có 6 mức tự do không liên quan đến trạng thái dao động của phân tử. Vậy với phân tử không thẳng hàng có N nguyên tử, có 3N-6 mức tự do xác định trạng thái dao động của phân tử hay có 3N-6 dao động chuẩn. Trong trường hợp các phân tử có N nguyên tử nằm trên đường thẳng, chỉ có 2 mức tự do xác định trạng thái quay của phân tử, nên trong trường hợp này phân tử có 3N-5 mức tự do xác định trạng thái dao động của phân tử.

Vậy với phân tử có N nguyên tử có 3N-6 dao động chuẩn (phân tử thẳng hàng có 3N-5). Mỗi dao động chuẩn ứng với một tần số dao động cơ bản.

Ví dụ, các phân tử có 3 nguyên tử không thẳng hàng (như SO_2) có $3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 3$ dao động chuẩn, và phổ dao động của phân tử có ba đám cơ bản.

§3.4 Phổ dao động và cấu tạo phân tử

Từ các số liệu thực nghiệm của phổ dao động, người ta có thể đi đến một số đặc trưng về cấu trúc phân tử.

3.4.1. Hằng số lực của phân tử hai nguyên tử

Đối với phân tử hai nguyên tử (hoặc tần số dao động hoá trị của liên kết có hai nguyên tử tham gia), từ số liệu tần số dao động, ứng dụng (3-13) ta có thể tính hằng số lực K của phân tử.

$$K = 4\pi^2 \nu_v^2 M \quad (3-14)$$

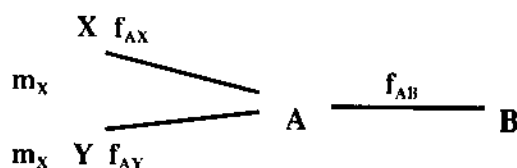
Ví dụ, với phân tử HCl, số liệu phổ dao động cho $\bar{\nu} = 2890 \text{ cm}^{-1}$. Ta tính được $K = 4,84.10^5 \text{ dyn/cm}$. Trên bảng 3-1 trình bày hằng số lực của dao động hoá trị của một số phân tử.

Bảng 3-1. Hằng số lực của dao động hoá trị của phân tử hai nguyên tử

Phân tử	$\bar{\nu}, \text{ cm}^{-1}$	$K.10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$	Phân tử	$\bar{\nu}, \text{ cm}^{-1}$	$K.10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$
HF	3958	8,8	Cl ₂	557	3,2
HCl	2885	4,8	Br ₂	321	2,4
HBr	2559	3,8	I ₂	213	1,7
HI	2230	2,9	CO	2143	18,7
F ₂	892	4,5	NO	1876	15,5

3.4.2. Tần số đặc trưng và dao động phân tử

Ta xét phân tử loại ABXY với các khối lượng nguyên tử m_A, m_B, m_X, m_Y ứng với các hằng số lực $f_{AX}, f_{AB}, \dots$ là hệ thống các dao động nguyên tử liên kết với nhau.



Thực nghiệm chứng minh dao động của một liên kết trong phân tử, ví dụ, liên kết A-B không phụ thuộc với các liên kết (các gốc, các nhóm) còn lại các phân tử, chỉ khi hằng số lực f_{AB} khác đáng kể các hằng số lực của các liên kết còn lại, cũng như khối lượng các nguyên tử của nhóm cũng khác đáng kể khối lượng các nguyên tử còn lại. Các điều kiện được tiến hành cụ thể như sau:

a. $f_{AB} \leq \frac{3}{4} f_{AX}; \frac{3}{4} f_{AY};$ hoặc $f_{AB} \geq \frac{4}{3} f_{AX}; \frac{4}{3} f_{AY};$

b. $0,5m_A < m_B < 2,0m_A$

Từ hai điều kiện đã nêu ta có thể thấy, về mặt hằng số lực, với các nối $-C-C-$, $C=C$, $-C \equiv C-$, chúng có tương quan 1:2:3 nên thỏa mãn điều kiện a do đó các nối kép có khả năng có tần số dao động ít phụ thuộc lẫn nhau và ít phụ thuộc các liên kết khác.

Về mặt khối lượng (điều kiện b) các liên kết của C và O, C và N không thỏa mãn điều kiện b. Vì vậy, với các liên kết $C-H$, $C-S$, $C-Cl \dots$ hy vọng có tần số dao động ít phụ thuộc các liên kết khác. Tần số dao động của nhóm nguyên tử nào đó trong phân tử ít phụ thuộc các phần còn lại của phân tử được gọi là tần số đặc trưng cho nhóm đó. Sự xuất hiện tần số đặc trưng thường liên quan đến sự có mặt của nhóm trong các phân tử khác nhau. Ví dụ, sự có mặt trong phân tử nhóm $C-H$ luôn liên quan với sự xuất hiện đám phổ có số sóng $\bar{\nu} = 3000\text{cm}^{-1}$. Nhóm SH có số sóng 2570cm^{-1} trong các mecaptan RSH khi R thay đổi từ CH_3 đến C_5H_{11} . Các tần số đặc trưng (hay còn gọi là tần số nhóm) thường được dùng để phát hiện các nhóm chức trong phân tử. Trong bảng 3-2 cho tần số đặc trưng (hiểu diễn qua $\bar{\nu}$) của một số nhóm thường gặp.

Bảng 3-2. Phân loại tần số đặc trưng vài nhóm chức

Số sóng, cm^{-1}			
500	1500	1900	2400 ÷ 3700
Dao động biến dạng $X = C, O, N$ $Y = C, N$	Dao động hoá trị $X = Y$ (nối đôi)	Dao động hoá trị $X \equiv Y$ (nối ba)	Dao động hoá trị $X - H$

Chú ý, khi ta nói tần số đặc trưng của nhóm không thay đổi, điều đó không có nghĩa là $\lambda_{\max}$ của nhóm là cố định từ hợp chất này sang hợp chất khác, mà chỉ có nghĩa là $\lambda_{\max}$ được định xứ

trong miền phổ khá hẹp. Thực tế $\lambda_{\max}$ của các tần số đặc trưng có thể dịch chuyển một mức độ nào đó từ hợp chất này sang hợp chất khác cũng như phụ thuộc môi trường.

Ví dụ, liên kết C-H cho dao động có tần số đặc trưng trong khoảng $2800 \div 2900 \text{ cm}^{-1}$. Trong $-\text{CH}_3$ có tần số đặc trưng $2860 \div 2975 \text{ cm}^{-1}$. Trong $-\text{CH}_2-$ có tần số đặc trưng $2845 \div 2915 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.3. Tần số đặc trưng và cấu tạo phân tử

Tần số đặc trưng của một số gốc (nhóm nguyên tử) tương đối ít thay đổi từ hợp chất này sang hợp chất khác, nếu các nguyên tử tham gia tạo liên kết thoả mãn điều kiện a, b, của mục 3.4.2. Ta xét vấn đề này trong một số trường hợp đơn giản sau đây.

1. Hydrocacbon và các dẫn xuất

Với các hydrocacbon no các liên kết C-C và C-H là chủ yếu, tần số dao động của mạch cacbon rơi vào miền $800 \div 1200 \text{ cm}^{-1}$. Giả sử ta thay nhóm CH_3 ở cuối mạch bằng một nguyên tử (hay nhóm nguyên tử), ví dụ, X. Theo 3.4.2 liên kết C-X sẽ cho tần số đặc trưng nếu tần số C-X không rơi vào miền tần số C-C. Cơ học dao động chứng minh tương tác của tần số C-X với tần số C-C càng ít nếu hiệu số tần số riêng của các liên kết càng lớn, ngược lại nếu tần số C-X càng gần với tần số C-C thì tương tác càng lớn do hiện tượng cộng hưởng.

Tần số của liên kết C-X trong hợp chất CH_3X (trong hợp chất này không có liên kết C-C) cho trong bảng 3-3.

Bảng 3-3. Tần số liên kết C - X trong CH_3X

X	Tần số liên kết C - X, cm^{-1}	X	Tần số liên kết C - X, cm^{-1}
Cl	712	H	2914
Br	594	OH	1032
I	522	NH_2	1037
SH	704	F	1049

Từ bảng 3-3, ta thấy X là Cl, Br, I, SH, (liên kết C-S) H thì liên kết CX cho tần số đặc trưng. Còn C-O, C-N, C-F không đặc trưng vì rơi vào miền tần số của C-C.

Thực vậy, thực nghiệm chứng minh là trong dãy $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$, tần số của liên kết không thay đổi theo n nếu khi $n \geq 3$, nếu X là Cl, Br, I, SH. Do đó, với các dẫn xuất $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ nếu thấy xuất hiện các tần số tương ứng, ta có thể kết luận một cách chính xác là trong phân tử có liên kết C-X.

Trái lại, việc phát hiện các liên kết C-N, C-O, C-F theo tần số dao động khi có liên kết C-C là không thể được.

Tần số liên kết C-Cl trong phân tử $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ cho ở bảng 3-4.

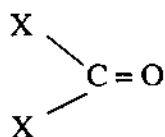
Bảng 3-4. Tần số liên kết C - Cl trong $C_nH_{2n+1}Cl$

Phân tử	Tần số liên kết C - Cl, cm^{-1}	Phân tử	Tần số liên kết C - Cl, cm^{-1}
CH_3Cl	- 712	$C_5H_{11}Cl$	656 722
C_2H_5Cl	656 -	$C_6H_{13}Cl$	651 724
C_3H_7Cl	650 726	$C_7H_{15}Cl$	651 725
C_4H_9Cl	651 722		

Ở đây bên cạnh tần số lân cận 712 cm^{-1} (từ $712-726\text{ cm}^{-1}$) còn thấy xuất hiện tần số thấp hơn lân cận 650, đó là do hiện tượng đồng phân quay của các phân tử $C_nH_{2n+1}Cl$.

2. Liên kết cacbonyl $C=O$

Ta nghiên cứu tần số của liên kết cacbonyl $C=O$ trong các hợp chất khác nhau loại



Bảng 3-5. Tần số đặc trưng nhóm $C=O$ trong các xeton

Phân tử	Tần số $\bar{\nu}$, cm^{-1} $C=O$
$H_3C - CO - CH_3$	1708
$H_3C - CO - C_2H_5$	1712
$H_3C - CO - C_3H_7$	1710
$H_3C_2 - CO - C_2H_5$	1711
$H_3C - CO - C_4H_9$	1709
$(H_3C)_2CH - CH_2 - CO - CH - CH_2 - (CH_3)_2$	1706
$H_3C - CO - C_9H_{19}$	1710

Bảng 3-6. Số sóng $\bar{\nu}_{C=O}$ trong phân tử XCX' (cm^{-1})

X \ X'	OH	NH ₂	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅	Cl
OH	-	-	1647	1651	1657		
NH ₂	-	1655	1652	1654	1671	1692	1731
C ₆ H ₅	1647	1652	1653	1692	1696	1715	1768
C ₂ H ₅	1651	1664	1682	1711	1722	1733	1792
H	1657	1671	1696	1722	1768	1715	
OC ₂ H ₅	-	1692	1715	1733	1715	1743	1742
Cl	-	1731	1768	1792		1772	1810

Thực nghiệm chứng minh khi không có hiện tượng cộng hưởng, liên kết C=O thực tế cho tần số đặc trưng lân cận 1710 cm^{-1} . Trong các hợp chất khác nhau, tần số hợp chất nhóm C=O chỉ lệch nhau vài cm^{-1} . Trên bảng 6-5 trình bày tần số của nhóm cacbonyl trong vài loại hợp chất.

Khi có hiện tượng cộng hưởng thì tần số nhóm C = O có thể dao động trong khoảng rộng từ $1650 \div 1810\text{ cm}^{-1}$. Bảng 3-6 cho tần số $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ trong vài hợp chất khi có hiện tượng cộng hưởng.

3.4.4. Phổ dao động và tương tác giữa các phân tử

Tần số và dạng của đám phổ dao động có thể thay đổi dưới tác dụng của lực tương tác giữa các phân tử. Khi chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái lỏng, tần số dao động giảm trong khi bề rộng của đám phổ tăng. Trong bảng 3-7 cho tần số các vạch phổ của một số chất ở trạng thái khí và lỏng và độ giảm tương đối của tần số (%).

Bảng 3-7. Tần số dao động của vài hợp chất ở trạng thái khí và lỏng

Chất	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$		$\frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}} (\%)$	Ghi chú
	Khí	Lỏng		
H ₂	4162	4149	0,3	Theo phổ Raman
N ₂	2331	2326	0,2	„
O ₂	1555	1550	0,3	„
PCl ₃	523	511	2,3	„
AsCl ₃	422	405	4,0	„
H ₂ S	2615	2576	1,5	„
HCl	2886	2770	4,0	„
HBr	2558	2466	3,6	„
HI	2233	2165	3,1	„

Ta có thể giải thích việc giảm tần số khi chuyển từ trạng thái khí sang lỏng là do dao động của các nhân trong phân tử không phải là độc lập mà chịu tác dụng của lực Van der Waals giữa các phân tử, mà lực này lại thay đổi khi thay đổi trạng thái. Mặt khác, dưới tác dụng lực tương tác giữa các phân tử, hình dạng của phân tử có thể thay đổi và do đó thay đổi cả tính chất đối xứng của phân tử. Ví dụ, phân tử CS₂ ở trạng thái khí là phân tử thẳng hàng, nhưng phân tử sẽ bị uốn cong khi chuyển sang trạng thái lỏng. Điều đó đưa đến sự thay đổi tần số và điều kiện quan sát đám phổ. Sự thay đổi tính đối xứng cũng làm mất trạng thái suy biến và làm tăng số vạch phổ quan sát được. Ví dụ, với phân tử NH₃ ở trạng thái khí chỉ quan sát thấy một vạch phổ Raman, trong khi ở trạng thái lỏng có ba vạch.

Bảng 3-8 cho tần số của các đám phổ của phân tử NH₃ ở các trạng thái khác nhau.

Bảng 3-8. Số sóng của phân tử NH₃ (cm^{-1})

Khí	-	3336	-
Lỏng	3210	3300	3380
Dung dịch nước	3225	3310	3395
Trong phức Ag(NH ₃) ₂ Cl	3228	3308	3396

Dung môi cũng ảnh hưởng khá lớn đến tần số dao động. Ở đây lực tương tác phân tử chất hoà tan và phân tử dung môi có thể lớn tới mức có thể làm thay đổi bản chất liên kết trong phân tử, mức độ ion hoá. Đặc biệt trong các dung môi phân cực mạnh, ảnh hưởng càng lớn. Ví dụ, tần số liên kết $C\equiv N$ trong thuỷ ngân xyanua thay đổi như sau trong các dung môi: trong rượu etylic 2204 cm^{-1} , trong nước 2194 cm^{-1} , trong pyridin 2180 cm^{-1} và trong NH_3 2164 cm^{-1} .

3.4.5. Liên kết hydro và phổ dao động

Sự tạo thành liên kết hydro luôn làm tần số dao động của liên kết gần kề với liên kết hydro cũng như làm giãn bề rộng của đám phổ thuộc liên kết này. Ví dụ, ở các phân tử nước và rượu, ở trạng thái lỏng, đám phổ của liên kết OH rộng đến vài trăm cm^{-1} , trong khi ở trạng thái hơi hầu như là một vạch hẹp rộng vài cm^{-1} . Vị trí và độ rộng của đám phổ cũng phụ thuộc nhiệt độ. Bảng 3-9 nêu lên các đặc trưng của đám phổ thuộc phân tử CH_3OH khi thay đổi nhiệt độ.

Bảng 3-9. Đám phổ của liên kết OH trong phân tử CH_3OH

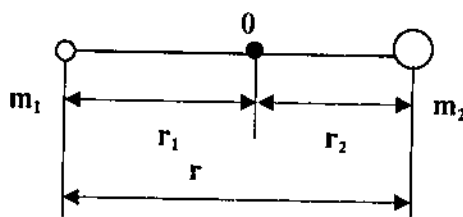
T, K	$\bar{\nu}_{\max}, \text{cm}^{-1}$	Dịch chuyển, cm^{-1}	Độ rộng, cm^{-1}	T, K	$\bar{\nu}_{\max}, \text{cm}^{-1}$	Dịch chuyển, cm^{-1}	Độ rộng, cm^{-1}
83	3280	390	270	373	3473	197	350
203	3300	370	325	413	3507	163	
293	3402	268	350	463	3535	135	
323	3427	243	-	533	3670	-	

§3.5. Phổ quay

3.5.1. Trạng thái quay của phân tử

Trước hết ta xét trường hợp đơn giản: trạng thái quay của phân tử hai nguyên tử. Giả sử có nguyên tử A, B khối lượng m_1 và m_2 tương ứng, tạo thành phân tử hai nguyên tử AB. Giả sử phân tử AB lại quay quanh một trục vuông góc với đường nối hai nguyên tử A, B và qua khối tâm trên đường nối này, ví dụ, qua trục vuông góc với mặt phẳng hình vẽ qua điểm O (hình 3-6).

Mô hình để nghiên cứu chuyển động quay hai nguyên tử A, B trong khi phân tử quay vẫn giữ khoảng cách giữa chúng không thay đổi đó là mô hình quay tử cứng. Trong trường hợp này chúng ta cũng không quan tâm đến chuyển động tịnh tiến của quay tử và vì vậy có thể giả thiết là khi phân tử quay thì khối tâm của phân tử cố định so với trục tọa độ. Để đơn giản ta tịnh tiến gốc trục tọa độ về trùng với khối tâm.



Hình 3-6. Quay tử cứng.

Theo cơ học cổ điển, động năng của chuyển động quay của hệ gồm hai chất điểm được mô tả bằng phương trình:

$$T = \frac{m_1 r_1^2}{2} + \frac{m_2 r_2^2}{2}, \quad (3-15)$$

$r_1^*, r_2^* = \frac{dr_1}{dt}$ và $\frac{dr_2}{dt}$; r_1, r_2 - bán kính vector xác định vị trí của hai chất điểm. Khoảng cách giữa hai chất điểm xác định xác định bằng vector r :

$$r = r_1 - r_2$$

Trong trường hợp quay từ cứng, với qui ước gốc tọa độ trùng với khối tâm ta có:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r; r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r; \quad (3-17)$$

Thay (3-17) vào (3-15) ta sẽ có:

$$T = \frac{Mr^2}{2} \quad (3-18)$$

M là khối lượng thu gọn, xác định như (3-2) tức:

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Như vậy ta có thể xem sự quay của quay từ cứng tương đương với chuyển động quay của một chất điểm có khối lượng thu gọn M và cách trục quay một khoảng r . Nếu vật quay với vận tốc góc $r^* = r\omega$ nên $\omega^2 = r^2\omega^2$. Từ đó:

$$T = \frac{Mr^2}{2} = \frac{Mr^2\omega^2}{2} \quad (3-19)$$

Trong trường hợp quay từ cứng thì $|r| = a$, nên

$$T = \frac{Mr^2\omega^2}{2} = \frac{Ma^2\omega^2}{2} \quad (3-20)$$

$$\text{Nếu đặt } I = Ma^2 \quad (3-21)$$

$$\text{Thì } T = \frac{I\omega^2}{2} \quad (3-22)$$

Người ta gọi I là quán tính của hệ

3.5.2. Năng lượng quay của phân tử

Trên đây chúng ta vừa tính động năng T của chuyển động quay của quay từ cứng. Theo các biểu thức từ (3-19) ÷ (3-22) ta có thể tính động năng (cũng là năng lượng toàn phần của hệ, vì ở

đây thế năng $U = 0$) của hệ theo các khối lượng m_1, m_2 cũng như vận tốc góc ω của hệ. Theo các hệ thức này rõ ràng T có thể lấy bất kỳ giá trị nào và đây là một đại lượng liên tục. Mà phân tử là hệ vi mô nên năng lượng phải được lượng tử hoá.

Muốn thế ta giải phương trình Schrödinger cho bài toán quay tử cứng. Vì quay tử cứng không chịu tác dụng của ngoại lực nên thế năng U của hệ bằng không, và phương trình Schrödinger trong trường hợp này sẽ có dạng:

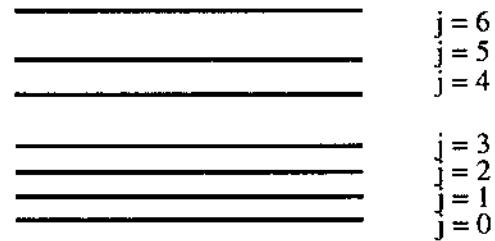
$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 M}{h^2} E_j \psi = 0$$

Ta biểu diễn M trong (3-23) qua momen quán tính I của hệ theo (3-21), $M = \frac{I}{a^2}$ và biến đổi phương trình (3-23) bằng cách biểu diễn toán tử Δ qua tọa độ cầu. Nghiệm phương trình sẽ cho hàm riêng và giá trị riêng E_j

$$E_j = \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I} \quad (3-24)$$

j - số lượng tử quay, $j = 0, 1, 2, \dots$

Theo (3-24) ta thấy j lấy các $j = 0, 1, 2, \dots$ thì E_j lấy các giá trị khác nhau và các mức năng lượng xa nhau dần (hình 3-7).



Hình 3-7. Các mức năng lượng quay.

3.5.3. Sự tạo thành phổ quay

Giả sử ở điều kiện thường E_j lấy giá trị ứng với mức lượng tử j tính theo (3-24). Khi hấp thụ năng lượng thì E_j sẽ chuyển sang mức năng lượng mới $j' > j$. Các bước chuyển năng lượng quay tuân theo qui tắc chọn lọc $\Delta j = \pm 1$.

- $\Delta j = -1$ ứng với sự phát xạ
- $\Delta j = +1$ ứng với bước chuyển hấp phụ.

Ta có thể tính, ví dụ với tần số hấp thụ của hai bước chuyển mức năng lượng gần nhau. Gọi m' và $m = m' - 1$ là hai số lượng tử ứng với hai mức đang xét. Ta có:

$$\Delta E_j = \frac{h}{8\pi^2 I} [m'(m' + 1) - (m' - 1)m'] = \frac{h}{8\pi^2 I} m'$$

$$\text{và} \quad v_j = \frac{E_j}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} 2m' \quad (3-25)$$

$$\text{Đặt} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (3-26)$$

$$\text{Ta có} \quad v_j = 2Bm' \quad (3-27)$$

Trong đó $m' = 1, 2, 3, \dots$ (m' không thể bằng không vì theo qui ước m' ở mức năng lượng trên).

Từ (3-27) ta thấy các vạch phổ quay được phân bố cách đều nhau. Những vạch này ở miền hồng ngoại xa và có bước sóng λ đến vài trăm μ . Từ đó cũng cho thấy, nếu đo và tính hiệu tần số của hai vạch phổ gần nhau, ta xác định được $2B$. Biết được B , dựa vào (3-26) ta tính được I là momen quán tính của hệ. Khi tính được I thì theo (3-21) ta tính được a là khoảng cách cân bằng của hai nguyên tử A và B của phân tử AB.

Ví dụ, từ khoảng cách của hai vạch phổ quay của phân tử HCl là $20,68 \text{ cm}^{-1}$, ta tính được $I = 2,71 \cdot 10^{-40} \text{ g/cm}^2$ và vì $M = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ nên $a = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Từ đó cho thấy việc nghiên cứu phổ quay sẽ cho ta những thông tin rất sâu sắc về cấu tạo phân tử. Tuy nhiên, do điều kiện kỹ thuật để thu phổ quay thuần túy rất khó khăn, nên cho đến nay, việc ứng dụng phổ quay thực tế vẫn còn rất hạn chế.

§3.6. Ứng dụng của phương pháp phổ dao động

3.6.1. Máy quang phổ hồng ngoại

Phổ dao động ứng với miền hồng ngoại của bức xạ điện từ, nên máy quang phổ nghiên cứu phổ dao động được gọi là máy quang phổ hồng ngoại.

Máy quang phổ hồng ngoại về nguyên lý cũng giống với các máy quang phổ hấp thụ khác, nghĩa là cũng gồm các bộ phận chính: nguồn sáng, bộ tán sắc, bộ thu bức xạ, bộ chuyển đổi và khuếch đại, bộ ghi, .v.v... Tuy nhiên, đây là máy làm việc ở miền bức xạ hồng ngoại nên các chi tiết đều có những điểm khác biệt.

1. Nguồn sáng

Nguồn sáng thường là nguồn phát bức xạ hồng ngoại liên tục. Nguồn sáng thường được chế tạo dưới dạng thanh đốt có điện trở thích hợp. Thanh đốt được chế tạo từ các oxyt như zirconium oxyt, tori oxyt, xeri oxyt, ... và các chất kết dính, cũng như các thanh cacbon-silic. Khi đốt nóng

Bảng 3-10: Đặc trưng phổ một số nguồn

Nguồn phát xạ	Miền phổ cm^{-1}	Điều kiện phát xạ
Thanh cacbon-silic	Miền hồng ngoại gần và trung bình: 300-5000	50V; 4A 1600K
Thanh nén nec từ hỗn hợp $\text{ZrO}_2, \text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{ThO}_2$	Miền hồng ngoại gần và trung bình: 400-5000	90V; 0,4A 1900K
Đèn sợi đốt vonfram	Miền hồng ngoại gần, miền nhìn thấy: (2500-5000)	6V; 5A (chứa Ar hay N)

bằng dòng điện, các thanh này sẽ nóng đến 1100-1800°C. Tùy theo chất liệu chế tạo thanh đốt, khi đốt nóng ở nhiệt độ cao nói trên, các thanh sẽ phát ra bức xạ hồng ngoại liên tục có cường độ khác nhau. Bảng 3-10 nêu lên đặc trưng phổ của vài loại nguồn.

2. Bộ tán sắc

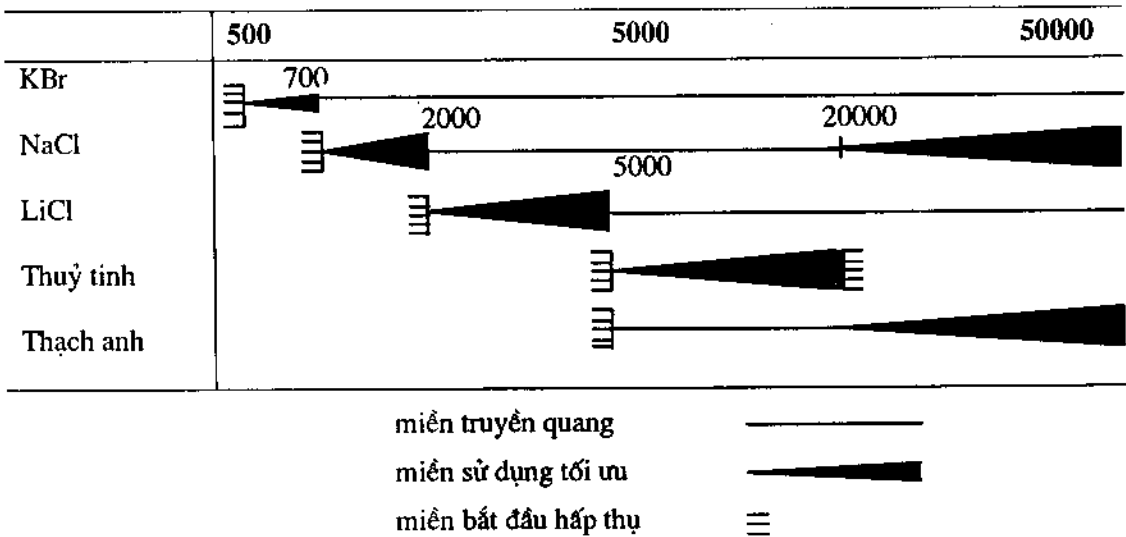
Đây là máy phát tia đơn sắc làm việc ở miền hồng ngoại. Bộ tán sắc cũng gồm các bộ phận chính của máy phát tia đơn sắc như khe vào, khe ra, các chi tiết quang học như thấu kính, gương phản xạ ... nhưng đặc biệt quan trọng là lăng kính.

Các chi tiết quang học làm bằng thủy tinh hay thạch anh không thích hợp cho miền hồng ngoại vì các chất liệu này hấp thụ mạnh các bức xạ điện từ ở miền này. Các chi tiết quang học của máy quang phổ hồng ngoại được chế tạo từ các chất liệu đặc biệt, tùy miền làm việc của máy.

Bảng 3-11 nêu lên đặc trưng ứng dụng của các lăng kính chế tạo từ các chất liệu khác nhau.

Ngày nay, trong các máy quang phổ hồng ngoại người ta cũng dùng các hệ tán sắc là các cách tử nhiễu xạ phản xạ cũng như giao thoa kế theo mẫu Michelson dựa vào nguyên lý biến đổi Fourier cho miền hồng ngoại (*FTIR xuất phát từ thuật ngữ Fourier transfor spectroscopy*).

Bảng 3-11. Miền sử dụng tối ưu của các lăng kính



3. Bộ thu bức xạ

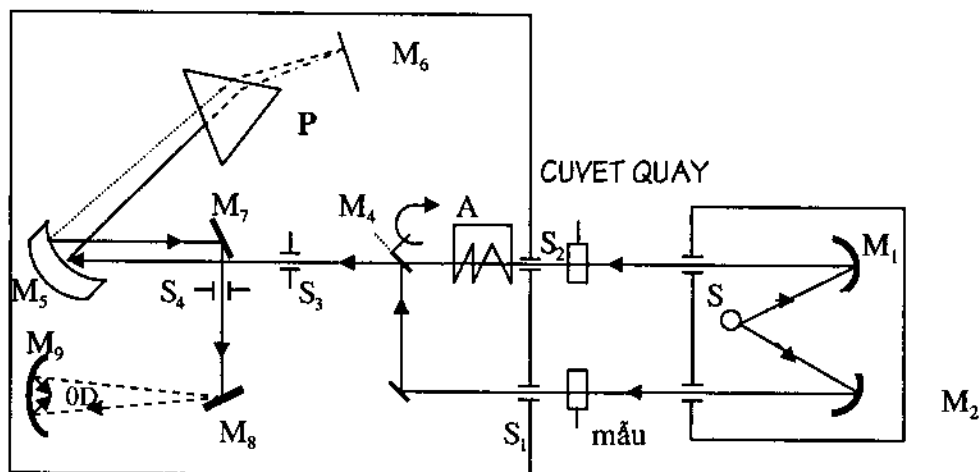
Khác với máy quang phổ tử ngoại, máy quang phổ hồng ngoại không dùng tế bào quang điện hoặc nhân quang điện tử làm yếu tố cơ bản trong bộ thu bức xạ. Ở đây ánh sáng ra khỏi khe ra của máy phát tia đơn sắc, sẽ hội tụ vào cấu trúc đo năng lượng bức xạ dựa vào hiệu ứng nhiệt của bức xạ hồng ngoại. Trong cặp nhiệt điện, hiệu ứng nhiệt sẽ làm tăng sức điện động xuất hiện ở chỗ mối hàn hai dây kim loại khác nhau, giá trị của sức điện động tỉ lệ với lượng nhiệt của bức xạ. Trong bolometre sự tăng nhiệt độ do bức xạ sẽ làm thay đổi điện trở và việc thay đổi điện trở này dễ dàng chuyển đổi thành thay đổi điện thế. Ngoài hai kiểu thu bức xạ thông dụng kể trên, trong một số máy còn thiết kế bộ thu dựa vào sự giãn nở của một chất công tác nào đó khi bị đốt

nóng, v.v... Nói tóm lại là hiệu ứng nhiệt của bức xạ hồng ngoại, qua bộ thu được chuyển thành tín hiệu điện, tín hiệu điện lại được khuếch đại lên nhiều lần đạt đến giá trị có thể xác định bằng các máy ghi thích hợp.

Với các máy phổ IR thế hệ mới bộ thu bức xạ được sử dụng linh kiện quang dẫn. Loại linh kiện này được chế tạo bằng sunfua chì. Đây là loại thiết bị thu bức xạ rất nhạy.

4. Bộ ghi

Các tín hiệu sau khi khuếch đại sẽ được đưa vào bộ ghi. Ngày nay các máy quang phổ hồng ngoại thường được thiết kế với các máy ghi bằng điện thế kế tự động, ghi liên tục sự thay đổi tín hiệu trong thời gian nghiên cứu mẫu vật chất. Bên cạnh các kiểu ghi bằng điện thế kế cũng có các loại máy có ghép nối thêm với máy vi tính. Sau khi số liệu qua bộ chuyển đổi, xử lý số liệu, thông qua xử lý với kỹ thuật số sẽ đi vào đầu vào của máy tính.



Hình 3-8. Sơ đồ nguyên lý máy quang phổ hồng ngoại.

Trên đây đã mô tả một số bộ phận chủ yếu của máy quang phổ hồng ngoại. Hình 3-8 cho sơ đồ nguyên lý của một máy quang phổ hồng ngoại làm việc theo kiểu hai nhánh quang học.

Theo sơ đồ này, ánh sáng từ nguồn sáng S phản xạ lên hai gương M_1 và M_2 tạo thành các chùm sáng cơ bản và chùm sáng so sánh đồng nhất về tính chất. Mỗi chùm được chiếu lên các khe vào S_1 và S_2 . Các cuvet đựng mẫu và cuvet so sánh được đặt gần khe vào S_1 và S_2 . Chùm sáng cơ bản sau khi qua cuvet mẫu, qua gương M_3 sẽ hướng về gương góc quay M_4 (hay phương thẳng dao động). Gương M_4 có hai mục đích: thứ nhất là phản xạ chùm sáng qua mẫu, hướng chùm tia này vào khe vào S_3 của máy đơn sắc, thứ hai là khi quay (hay dao động) sẽ che chùm cơ bản và để chùm so sánh qua khe vào S_3 . Vậy trên khe vào S_3 sẽ tuần tự hội tụ hình ảnh của nguồn từ chùm cơ bản và chùm so sánh. Gương chuẩn trực M_5 sẽ phản xạ chùm sáng song song lên lăng kính P. Sau khi qua lăng kính, ánh sáng lại phản xạ trên gương phẳng M_6 và quay trở lại và lại bị tán sắc hai lần thành phổ. Gương chuẩn trực M_7 lại hội tụ các tia sáng bị tán sắc thành từng chùm hẹp và chiếu lên gương phẳng M_8 , gương này sẽ hướng chùm tia này về phía khe ra S_4 của máy đơn sắc. Sau đó gương phẳng M_9 lại hướng chùm tia về phía tụ quang M_{10} , gương này sẽ hội tụ ánh sáng về bộ thu D. Khi năng lượng bức xạ qua cuvet mẫu và cuvet so sánh như nhau, thì trên bộ thu sẽ không cho một tín hiệu nào. Khi mẫu hấp thụ ánh sáng thì sẽ cho ánh sáng có

cường độ không đều, chùm này rơi vào bộ thu bức xạ và cho các xung điện có cùng tần số che phủ chùm này của gương góc quay.

Tín hiệu này sẽ được khuếch đại trên sơ đồ khuếch đại điện tử và một số cơ cấu phụ khác sẽ chuyển đổi lên bộ ghi thành độ hấp thụ của mẫu dưới dạng các đường cong vẽ bằng bút trên các băng giấy riêng.

3.6.2. Kỹ thuật thực nghiệm

1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu có thể ở dạng chất lỏng, chất rắn, chất khí. Mẫu nghiên cứu phải được chuẩn bị như đã tiến hành ở phương pháp phổ điện tử. Vấn đề khác biệt ở đây là các cuvet. Các cuvet phải có các cửa sổ chế tạo bằng các vật liệu trong suốt với miền bức xạ thích hợp.

Việc chọn pha để ghi phổ cũng là một vấn đề đáng chú ý trong kỹ thuật phổ hồng ngoại. Trong trường hợp chung, tốt nhất là người ta ghi phổ chất lỏng tinh khiết hay trong dung dịch loãng. Khi dùng các dung môi trơ để hoà tan chất nghiên cứu, hầu như loại bỏ hoàn toàn tương tác giữa các phân tử chất hoà tan với nhau. Tuy nhiên, dùng môi trơ cũng có nhược điểm là độ hoà tan của chất nghiên cứu trong các dung môi này hơi bé. Còn nếu dùng dung môi phân cực để tăng độ hoà tan của chất nghiên cứu thì xuất hiện tương tác mạnh giữa chất hoà tan với dung môi. Thuận lợi chủ yếu khi dùng chất nghiên cứu ở dạng lỏng là dễ thu được chất nghiên cứu đồng đều về nồng độ cũng như độ dày lớp dung dịch.

Do tương tác giữa phân tử dung môi phân cực với phân tử chất hoà tan có thể làm dịch chuyển tần số hấp thụ về phía đỏ hay xanh so với chất nghiên cứu ở dạng hơi hay dạng tinh khiết.

2. Ghi phổ

Trong phổ hồng ngoại người ta thường ghi liên tục bằng các máy điện thế kế tự động. Đường cong hấp thụ sẽ được vẽ bằng bút vạch trên giấy phan, hoặc vẽ bằng bút mực trên các băng giấy có qui cách riêng. Với các máy hiện đại, việc ghi phổ thường được thực hiện bằng các máy tính có bộ vi xử lý.

3.6.3. Ứng dụng phổ hồng ngoại

Các số liệu phổ hồng ngoại cho rất nhiều thông tin về chất nghiên cứu. Sau đây ta sẽ nghiên cứu tóm tắt vài ứng dụng của phương pháp này.

1. Đồng nhất các chất

Số liệu hồng ngoại là một đặc trưng có thể ứng dụng cho quá trình đồng nhất hết sức chính xác. Nếu so sánh hai mẫu hợp chất thì sự đồng nhất về phổ hồng ngoại cũng là sự đồng nhất về bản chất hai mẫu hợp chất.

Thường thì trong quá trình đồng nhất, người ta hay so sánh phổ của chất nghiên cứu với phổ chuẩn, được ghi trong điều kiện xác định. Hiện nay, người ta đã lập được bộ phổ chuẩn của hàng nghìn hợp chất hữu cơ khác nhau (*atlas phổ hồng ngoại*). đương nhiên là phổ nghiên cứu phải được ghi trong cùng điều kiện với phổ chuẩn.

Còn đối với các hợp chất chưa có trong atlas phổ hồng ngoại, thường người ta phải ghi phổ của mẫu chất nghiên cứu và một mẫu chất chuẩn (ta ước đoán cùng loại với mẫu nghiên cứu). Trong trường hợp này ta nên tiến hành theo ba giai đoạn sau đây:

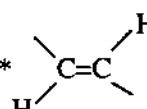
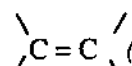
- So sánh phổ hai chất (chất nghiên cứu và chất chuẩn) ở cùng nồng độ trong hai môi trường khác nhau ở hai trạng thái khác nhau (ví dụ, trong dung dịch và trong các viên nén).
- Ghi phổ các chất ở nồng độ lớn đủ để so sánh các pic nhỏ. Việc so sánh thực hiện được dễ dàng nếu đặt hai phổ chập vào nhau và soi với ánh sáng khuếch tán đủ mạnh, hoặc ghi cả hai phổ trên cùng một quang phổ đồ.
- So sánh cường độ: Nếu trong một cường độ của một pic nào đó yếu hơn một pic khác, thì các pic khác cũng phải yếu hơn với cùng một mức độ.

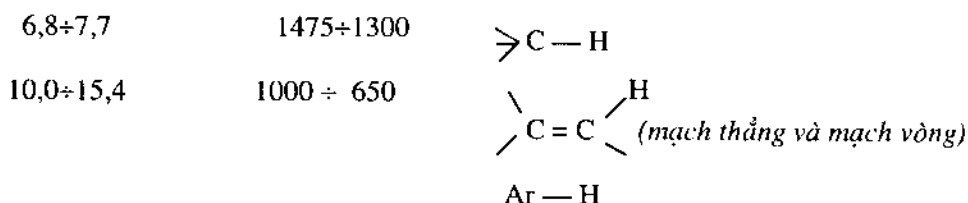
2. Xác định cấu trúc phân tử của một hợp chất chưa biết

Trường hợp nhận dạng hợp chất hữu cơ như đã trình bày ở trên là trường hợp đơn giản nhất trong quá trình đồng nhất, phán đoán phổ IR (hồng ngoại) đã ghi có phải thuộc loại hợp chất đã biết nào đó hay không? Trong trường hợp chung khi đã ghi được phổ IR (phổ hồng ngoại) của một chất đã biết ta cần phán đoán chất nghiên cứu có thể là loại hợp chất gì, gọi tên của hợp chất đó nếu có thể được. Đây là bài toán giải phổ khá phức tạp. Để làm được việc đó nếu chỉ dùng số liệu phổ IR thường chưa đủ giải đáp được câu hỏi này, dù rằng phổ IR đã có tính đặc trưng khá cao. Để giải phổ IR của một hợp chất ta cần tiến hành nghiên cứu qua mấy bước:

Bước 1: Nhận định chung về hợp chất

Để có nhận định chung về hợp chất ta cần chú ý 8 đám phổ IR của các nhóm chức quan trọng miền từ 600cm^{-1} ÷ 4000cm^{-1} .

Miền phổ		
Bước sóng λ (μm)	Số sóng (cm^{-1})	Liên kết tương ứng
2,7÷3,3	3750÷3000	liên kết —OH, —NH
3,0÷3,4	3300÷2900	$\text{*C}\equiv\text{C*}$  Ar-H (liên kết C-H trong ArH)
3,3÷3,7	3000÷2700	CH_3 , — CH_2 —, >C-H , —C(=O)H (liên kết —CH)
4,2÷4,9	2400÷2100	$\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$
5,3÷6,1	1900÷1650	$\text{C}=\text{O}$ (axit, aldehyt, xeton, este, anhydrit)
5,9÷6,2	1675÷1500	 (mạch thẳng và mạch vòng)
		>C-H



Từ nhận diện 8 nhóm chức đặc trưng kể trên ta có thể nhận định chung về hợp chất nghiên cứu

Bước 2: Phân biệt chi tiết các liên kết ở miền tần số của các liên kết -OH, -NH (3750 ÷ 3000 cm⁻¹)

Với các liên kết -OH tự do (không tạo liên kết hydro...) có tần số ở trong miền 3700÷3500 cm⁻¹, cường độ thấp. Với các liên kết -OH có tạo liên kết hydro có tần số 3450-3200 cm⁻¹, cường độ lớn. Liên kết amin tự do (không tạo liên kết hydro...) có số sóng trong miền 3500 ÷ 3300 cm⁻¹. Còn liên kết amin ở trạng thái không tự do có số sóng 3500 ÷ 3100 cm⁻¹. Các đám phổ này có cường độ thấp hơn đám phổ -OH. Amin bậc 1 có một đám, amin bậc hai có hai đám, amin bậc 3 không có. Các amit và lacton đám phổ ở 3500 ÷ 3300 cm⁻¹.

Xem xét miền phổ 3300 ÷ 2700 cm⁻¹. Ở miền này có thể có các đám phổ liên quan đến C-H

Loại -H	$\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Cường độ
Ar-H	3030	cường độ vừa phải mạnh mạnh vừa phải mạnh
C≡C-H	3300	
C=C-H	3040-3010	
-CH ₃	2900 và 2870	
-CH ₂ -	2960 và 2870	mạnh
>C-H	2890	thấp
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	2720	thấp

Phân biệt các đám phổ của nhóm cacbonyl

Loại cacbonyl	$\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Cường độ
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ (no)	1740 ÷ 1720	mạnh
COOH (no)	1705 ÷ 1725	mạnh

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R}' \end{array} \text{ (no)}$	1705 ÷ 1725	mạnh
Lacton $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OR}' \end{array} \text{ (vòng 6, 7 cạnh)}$ $\text{OR}' \text{ (vòng 5 cạnh)}$	1705 ÷ 1725 1740 ÷ 1710	mạnh
Este mạch thẳng	1740 ÷ 1710	mạnh
Amit	1700 ÷ 1640	mạnh

Phân biệt loại nối đôi

Loại cacbonyl	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	Cường độ
$\diagup \text{C} = \text{C} \diagdown$	1680 ÷ 1620	thay đổi
$\diagup \text{C} = \text{N} -$	1690 ÷ 1640	thay đổi
$- \text{N} = \text{N} -$	1630 ÷ 1575	thay đổi

Phân biệt các loại liên kết có số sóng trong miền 1000-650 cm^{-1}

Loại olefin

Loại olefin	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	Cường độ
$\text{RCH} = \text{CH}_2$	990 ÷ 910	mạnh
$\text{RCH} = \text{CRH} \text{ (cis)}$	690	vừa đến mạnh
$\text{RCH} = \text{CRH} \text{ (trans)}$	970	vừa đến mạnh
$\text{R}_2\text{C} = \text{CH}_2$	890	vừa đến mạnh
$\text{R}_2\text{C} = \text{CHR}$	840 ÷ 790	vừa đến mạnh

Nhóm thế của vòng benzen

Loại nhóm thế	$\bar{\nu}$, cm^{-1}	Cường độ
Một nhóm thế (5 H liên kế)	750 và 700	vừa đến mạnh
Nhóm thế octo (4 H liên kế)	750	vừa đến mạnh
Nhóm thế meta (3 H liên kế)	780÷810	vừa đến mạnh
Nhóm thế para (2 H liên kế)	850÷800	vừa đến mạnh

Trong miền số sóng từ $1000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ thường liên quan đến liên kết C-H thuộc họ hợp chất etylic và nhóm thế của cacbua thơm.

Từ các đặc trưng phổ IR vừa trình bày người ta có thể kết luận từ sơ bộ đến khá chi tiết về hợp chất nghiên cứu dựa vào số liệu thực nghiệm của đám phổ IR.

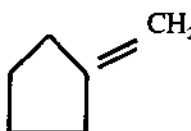
Ví dụ:

1. Cho ba hợp chất $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-H}$, $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-CH}_3$, phân tích đặc điểm phổ IR của ba loại hợp chất?

Tất cả đều có đám phổ có cường độ mạnh trong miền $1740\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. Axit cacboxylic có đám phổ nở rộng trong miền $3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ do liên kết OH. Còn hợp chất aldehyt có đám phổ cường độ yếu ở số sóng 2720 cm^{-1} do liên kết -CH .

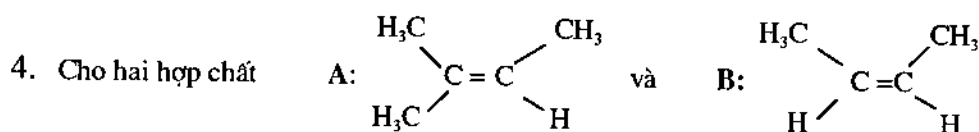
2. Cho ba hợp chất A: $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-O-C-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_3$, B: $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-O-CH}_3$ và C: $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-N(CH}_3)_2$ phân tích đặc trưng các đám phổ IR của ba loại hợp chất trong miền $4000\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.

Ba loại hợp chất đều có hai đám ($2960\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$) do liên kết CH_3 . Hợp chất A có hai liên kết C=O nên có hai đám cách nhau gần 60 cm^{-1} ở miền $1850\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$. Hợp chất B chỉ có 1 đám trong miền $1740\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$, còn hợp chất C chỉ có một đám liên quan với liên kết C=O ở $1700\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$.

3. Cho hai hợp chất A: - CH_3 và B: 

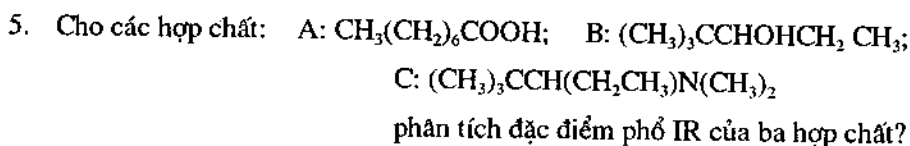
Phân tích đặc điểm phổ IR của hai hợp chất?

Hợp chất A có một đám trong miền $840\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ và một đám khá yếu liên quan đến nối đôi trong vòng ($1680\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$). Hợp chất B có hai đám ở 910 và 990 cm^{-1} , một đám có cường độ lớn liên quan đến nối đôi ở miền $1680\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$.



Phân tích đặc điểm phổ IR của hai hợp chất?

Hợp chất A có một đám cường độ mạnh trong miền $840+790\text{ cm}^{-1}$. Hợp chất B có một đám ở 690 cm^{-1} .



Hợp chất A là axit cacboxylic nên sẽ không có đám phổ hấp thụ mạnh ở miền $3500+3100\text{ cm}^{-1}$ nhưng sẽ có đám phổ hấp thụ trong miền $3300+2500\text{ cm}^{-1}$ và đám hấp thụ ở miền $1900-1650\text{ cm}^{-1}$ của liên kết $\text{C}=\text{O}$. Hợp chất B sẽ cho một đám phổ có cường độ lớn của liên kết $-\text{OH}$ trong miền $3450-3200\text{ cm}^{-1}$ nhưng không có đám hấp thụ đặc thù cho liên kết $\text{C}=\text{O}$.

Hợp chất C không có đám hấp thụ nào ở miền $3400+3100\text{ cm}^{-1}$ cũng như ở miền $1900+1650\text{ cm}^{-1}$ vì trong phân tử không có liên kết OH cũng như liên kết $\text{C}=\text{O}$.

Từ các vấn đề đã trình bày trên đây cho thấy cho dù phổ IR đã mang tính đặc trưng khá cao cho các hợp chất hữu cơ, nhưng việc sử dụng riêng rẽ các số liệu phổ IR chỉ cho những thông tin chi tiết hơn về hợp chất nào đó, cần có sự phối hợp khéo léo các số liệu thực nghiệm từ các phổ điện tử, phổ IR và phổ PMR cũng như khối phổ. Vấn đề này chúng ta sẽ nghiên cứu tiếp tục ở chương 7.

1. Về ứng dụng của phổ hồng ngoại (IR) vào nghiên cứu hợp chất vô cơ

Nếu việc sử dụng phổ IR rất có hiệu quả khi nghiên cứu các hợp chất hữu cơ thì việc dùng phổ IR để nghiên cứu các hợp chất vô cơ rất hạn chế. Điều này có liên quan đến tình hình là đối với các hợp chất vô cơ người ta chưa tìm thấy các tần số đủ đặc trưng để có thể nhận dạng chúng một cách đủ chọn lọc và tin cậy. Mặt khác, với các hợp chất vô cơ mỗi nhóm chức thường có nhiều nguyên tử mà việc tính toán trạng thái dao động của các hệ thống này khá phức tạp, thường vượt quá khả năng của các mô hình tính toán hiện có.

Ngày nay, người ta mới chỉ cố gắng để thiết lập các phép tính toán cho các hệ phức chất, các phức càng của (*chelate*) của các ion kim loại chuyển tiếp. Tuy nhiên, các kết quả thu được vẫn còn khá hạn chế.

2. Phân tích định lượng và kiểm tra sản xuất

Trong phổ hồng ngoại việc phân tích định lượng cũng dựa vào định luật hấp thụ ánh sáng Bouguer-Lambert-Beer như trong phân tích đo quang. Nồng độ các chất được tính toán dựa vào phương pháp đồ thị chuẩn hay các phương pháp khác.

Trong trường hợp chất nghiên cứu có nhiều tạp chất thì có thể đám nào đó độ hấp thụ của các chất có gây nhiễu cho việc đo cường độ của đám phổ nghiên cứu. Trong trường hợp này, người ta thường ghi phổ hấp thụ và đo cường độ của hai đám phổ khác nhau cho mỗi cấu tử.

3. Nghiên cứu động học phản ứng

Vận tốc phản ứng, như đã biết, có thể được đo bằng các phương pháp khác nhau. Tuy nhiên việc tiêu tốn sản phẩm ban đầu cũng như việc xuất hiện sản phẩm phản ứng có thể kiểm tra bằng phương pháp quang phổ hấp thụ. Nhờ một cơ cấu cơ khí, điện tử, ta có thể cho qua máy quang phổ ghi phổ hấp thụ ứng với miền phổ nào đó trong từng khoảng thời gian thích hợp. Vậy có thể trực tiếp ghi được đường cong chỉ sự thay đổi cường độ hấp thụ theo thời gian ở miền phổ đã chọn do sự tạo thành sản phẩm phản ứng hay mất đi sản phẩm ban đầu.

Việc nghiên cứu động học phản ứng là trường hợp ứng dụng đặc biệt của phân tích định lượng.

4. Nghiên cứu toàn diện phân tử

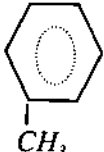
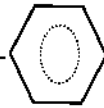
Bằng cách xử lý toán học các số liệu phổ hồng ngoại, đặc biệt là với các chất khí, người ta có thể thu được các thông tin khá toàn diện về cấu trúc hình học phân tử.

Ở trạng thái khí các phân tử có thể quay tự do và trong đám phổ hồng ngoại có thể xuất hiện cấu trúc tế vi tương ứng với năng lượng quay của phân tử kèm theo bước chuyển dao động. Khi đo được bước chuyển năng lượng quay ta có thể đi đến các xác định sâu xa hơn về cấu tạo phân tử.

Tóm lại, với phương pháp phổ dao động, ngoài tác dụng phân tích định tính, định lượng, nó còn đóng vai trò hết sức quan trọng trong phân tích cấu trúc phân tử. Dựa theo tần số, cường độ,... người ta có thể phán đoán trực tiếp về sự có mặt trong phân tử nghiên cứu các nhóm chức, các liên kết xác định. Sự thay đổi các đặc trưng của tần số và đặc biệt là sự thay đổi cường độ, phản ánh sự tương tác của đám mây điện tử của các nhóm, các liên kết cạnh tranh nhau trong phân tử về sự cộng hưởng điện tử.

Tất cả các vấn đề đó làm cho đám phổ dao động hay phổ hồng ngoại đóng vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu vật chất.

Câu hỏi và bài tập

1. Thế nào là trạng thái dao động điều hoà của phân tử?
2. Quy tắc chọn lọc của phổ dao động?
3. Thế nào là dao động điều hoà của phân tử nhiều nguyên tử? Dao động chuẩn là gì?
4. Tính hằng số lực của phân tử NaBr , KCl , KBr , biết tần số dao động tương ứng $0,94$; $0,84$; $0,65 \text{ s}^{-1}$;
5. Tính hằng số lực của phân tử HCl , HBr , HI , biết các tần số tương ứng 2886 , 2559 , 2230 cm^{-1} .
6. Tính quán tính I và khoảng cách giữa các nguyên tử các hợp chất sau đây dựa vào số liệu đám phổ quay HF có $B = 20,967 \text{ cm}^{-1}$; HBr có $B = 8,471 \text{ cm}^{-1}$; HI có $B = 6,551 \text{ cm}^{-1}$;
7. Cho hợp chất $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$, phân tích và tìm các đám phổ của hợp chất trong miền $4000 \div 1600 \text{ cm}^{-1}$.
8. Cho hợp chất  - CH_2NHCH_3 , phân tích và tìm các đám phổ của hợp chất trong miền $4000 \div 600 \text{ cm}^{-1}$.
9. Cho các hợp chất  - CH_3 và H_3 -  - CH_3
phân tích đặc điểm phổ IR của hai hợp chất?

CHƯƠNG 4

PHỔ TÁN XẠ TỔ HỢP

§4.1. Hiện tượng tán xạ tổ hợp

4.1.1. Hiện tượng tán xạ ánh sáng

Khi ta chiếu một chùm sáng vào môi trường khuếch tán có các phân tử có thể gây ra va chạm giữa các phân tử khuếch tán, các tia sáng có thể thay đổi chiều theo các phương khác nhau, người ta nói ánh sáng bị khuếch tán hay bị tán xạ. Trong hiện tượng khuếch tán đơn giản, tần số ánh sáng không thay đổi, nghĩa là ánh sáng tới và tia khuếch tán có cùng tần số. Hiện tượng khuếch tán loại này thường được gọi là *hiện tượng tán xạ ánh sáng hay tán xạ Rayleigh*.

4.1.2. Hiện tượng tán xạ tổ hợp

Nghiên cứu kỹ hơn hiện tượng tán xạ, người ta thấy bên cạnh hiện tượng tán xạ Rayleigh, còn có loại tán xạ làm cho tần số ánh sáng bị thay đổi một cách xác định. Hiện tượng tán xạ này có cường độ yếu hơn cường độ tán xạ Rayleigh nhiều. Hiện tượng này được Semekal tiên đoán lý thuyết từ năm 1923 và được Mandelstam và Raman đồng thời quan sát được sau đó 5 năm (năm 1928). Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng tán xạ tổ hợp hay khuếch tán tổ hợp*.

Hiện tượng tán xạ tổ hợp được quan sát thấy ở tất cả các trạng thái rắn, lỏng, khí của các chất và không phụ thuộc vào tần số ánh sáng tới. Trong phổ tán xạ tổ hợp, người ta thấy tia tán xạ có tần số bé hơn cũng như lớn hơn tần số của ánh sáng tới, nếu ánh sáng tới là tia đơn sắc. Tuy nhiên, điều cần chú ý là hiệu số $\Delta\nu$ của tần số ánh sáng tới và ánh sáng tán xạ là đặc trưng cho bản chất của chất gây tán xạ và không phụ thuộc tần số ánh sáng tới.

Nếu ν_i là tần số ánh sáng tới và ν_r là tần số ánh sáng tán xạ thì:

$$\Delta\nu = \nu_i - \nu_r \quad (4-1)$$

là đặc trưng cho chất gây nên sự tán xạ.

$\Delta\nu$ dương nếu tần số ánh sáng tán xạ bé hơn tần số ánh sáng tới, người ta nói hiện tượng tán xạ cho vạch Stock. Nếu ν_r lớn hơn ν_i thì độ dịch chuyển tần số $\Delta\nu$ có giá trị âm và vạch tương ứng là vạch đối Stock thường trong khoảng từ $100+3000\text{cm}^{-1}$ ứng với miền hồng ngoại xa và gần. Rõ ràng là tần số ánh sáng tán xạ tổ hợp ứng với miền năng lượng gây bước chuyển dao

động hoặc bước chuyển quay của phân tử. Sau đây chúng ta sẽ thấy là có sự tương ứng hầu như chính xác của tần số dịch chuyển tổ hợp với các tần số dao động hoặc quay.

Về cường độ thì vạch Rayleigh có cường độ lớn hơn vạch Stock và đối Stock. Vạch Stock lại có cường độ lớn hơn vạch đối Stock.

§4.2. Lý thuyết cổ điển về hiện tượng tán xạ tổ hợp

Hiện tượng tán xạ tổ hợp có thể giải thích nhờ *lý thuyết cơ học cổ điển*. Như đã biết nếu ta đặt nguyên tử hay phân tử vào điện trường thì các điện tử và nhân có thể sắp xếp lại để xuất hiện momen lưỡng cực điện. Nếu F là cường độ điện trường, μ là momen lưỡng cực cảm ứng thì:

$$\mu = \alpha F, \quad (4-2)$$

trong đó: α - độ cực hoá của phân tử đặc trưng cho khả năng của vỏ điện tử bị biến dạng dưới tác dụng của cường độ điện trường cường độ F .

Theo lý thuyết điện từ trường của ánh sáng, cường độ F của điện trường cũng thay đổi theo thời gian cùng với tần số ν_i của bức xạ điện từ và được xác định bằng:

$$F = F_0 \sin 2\pi \nu_i t, \quad (4-3)$$

trong đó: F_0 - không đổi và là giá trị cân bằng của cường độ điện trường.

Theo phương trình (4-2) điện trường F cũng gây nên momen lưỡng cực cảm ứng biến thiên theo thời gian, được mô tả bằng phương trình:

$$\mu = \alpha F_0 \sin 2\pi \nu_i t \quad (4-4)$$

Do đó, ánh sáng tần số ν_i sẽ tác dụng vào phân tử (hay nguyên tử) làm xuất hiện momen lưỡng cực cảm ứng (thông qua điện trường F) dao động với tần số ν_i . Theo điện động lực học cổ điển thì momen lưỡng cực dao động này phải phát ra bức xạ, nghĩa là tán xạ ánh sáng cho tần số ν_i , đó chính là *hiện tượng tán xạ Rayleigh*.

Tất cả các lý luận trên đây chúng ta chưa xét đến sự dao động và sự quay của phân tử. Trong thực tế chuyển động dao động và chuyển động quay của phân tử có tác dụng đến momen lưỡng cực cảm ứng và do đó sẽ ảnh hưởng đến sự tán xạ.

Ta xét cho trường hợp phân tử hai nguyên tử và với chuyển động dao động.

Vì hai nhân của phân tử thực hiện chuyển động dao động trên đường nối hai nhân, nên độ cực hoá α cũng thay đổi theo sự dịch chuyển nhỏ x khỏi vị trí cân bằng, α thay đổi tuân theo phương trình:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \frac{x}{A}, \quad (4-5)$$

trong đó: α_0 - độ cực hoá cân bằng; β - vận tốc thay đổi độ cực hoá theo với dịch chuyển; A - biên độ dao động.

Nếu phân tử thực hiện chuyển động dao động điều hoà thì sự thay đổi của x theo thời gian có thể biểu diễn bằng phương trình:

$$x = A \sin 2\pi \nu_v t \quad (4-6)$$

ν_v - tần số dao động của phân tử với biên độ nhỏ.

Từ (4-5) và (4-6) ta có:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_v t \quad (4-7)$$

Thay (4-7) vào (4-4) ta có phương trình biến đổi của μ theo thời gian:

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 F_0 \sin 2\pi \nu_l t + \beta F_0 \sin 2\pi \nu_l t \sin 2\pi \nu_v t \\ &= \alpha_0 F_0 \sin 2\pi \nu_l t + \frac{1}{2} \beta F_0 \{ \cos 2\pi (\nu_l - \nu_v) t - \cos 2\pi (\nu_l + \nu_v) t \} \end{aligned} \quad (4-8)$$

Theo (4-8) momen lưỡng cực cảm ứng μ không chỉ dao động với tần số ν_l của ánh sáng tới mà còn với tần số $\nu_l - \nu_v$ và $\nu_l + \nu_v$.

Hai tần số sau nhỏ hơn và lớn hơn tần số ν_l của ánh sáng tới một lượng đúng bằng tần số ν_v của dao động phân tử.

Khi các momen lưỡng cực cảm ứng dao động với tần số $\nu_l - \nu_v$ và $\nu_l + \nu_v$ cũng sẽ phải phát bức xạ có các tần số $\nu_l - \nu_v$ và $\nu_l + \nu_v$ của các vạch Stock và đối Stock. Và hiệu số tần số của ánh sáng tới ν_l với tần số của ánh sáng tán xạ cũng chính là tần số dao động của phân tử.

Từ các lý luận trên đây rõ ràng sự thay đổi tần số ánh sáng trong hiện tượng tán xạ tổ hợp là do sự thay đổi độ phân cực của phân tử trong quá trình dao động.

Chú ý: Ta có thể chứng minh độ cực hoá của phân tử cũng có thể thay đổi theo sự quay của phân tử và do đó sự quay cũng có thể gây hiệu ứng tán xạ tổ hợp quay. Khi quay sự định hướng của phân tử so với trường điện của bức xạ bị thay đổi. Nên nếu phân tử có độ phân cực không giống nhau theo phương, nghĩa là phân tử dị hướng quang học thì độ phân cực thay đổi theo thời gian.

Tương tự phương trình (4-7) ở đây ta có:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta' \sin 2\pi 2\nu_j t, \quad (4-9)$$

trong đó: ν_j - tần số quay của phân tử. Cần chú ý là trong (4-9) ν_v được thay bằng $2\nu_j$. Nguyên nhân là khi quay thì chỉ cần góc quay π thì phân tử trở về độ phân cực ban đầu nên ứng với một vòng quay của phân tử có hai lần thay đổi độ phân cực, do đó ta thu được dạng (4-9).

Thay (4-9) vào (4-4) và biến đổi ta có:

$$\mu = \alpha F_0 \sin 2\pi \nu_i t + \frac{1}{2} \beta' F_0 \{ \cos 2\pi(\nu_i - 2\nu_j)t - \cos 2\pi(\nu_i + 2\nu_j)t \} \quad (4-10)$$

Do đó vạch Stock trong tán xạ tổ hợp quay có tần số $\nu_i - 2\nu_j$ vạch đối Stock có tần số $\nu_i + 2\nu_j$.

Theo lý thuyết cổ điển thì ν_j có thể lấy bất kỳ giá trị nào và phổ tán xạ tổ hợp quay phải liên tục. Tuy nhiên lý thuyết lượng tử chứng minh ν_j phải được lượng tử hoá và phổ tán xạ tổ hợp quay phải gồm một số vạch xác định.

Theo lý thuyết nêu trên thì phổ tán xạ tổ hợp dao động có nguồn gốc là sự thay đổi độ phân cực của phân tử trong thời gian phân tử dao động. Còn phổ tán xạ tổ hợp quay chỉ xuất hiện ở những phân tử có dị hướng quang học.

§4.3. Lý thuyết lượng tử về hiện tượng tán xạ tổ hợp

Trên đây chúng ta đã dùng lý thuyết cổ điển để giải thích về nguyên nhân hiện tượng tán xạ tổ hợp, giải thích các đặc trưng tần số cũng như điều kiện xuất hiện các hiện tượng này. Tuy nhiên, nếu xét về cường độ vạch phổ thấy có mâu thuẫn.

Thật vậy, theo (4-8) hai vạch Stock và đối Stock có biên độ giống nhau. Mà cường độ vạch phổ theo lý thuyết phải tỉ lệ với bình phương biên độ và lũy thừa bậc số 4 của tần số. Mà tần số vạch Stock bé hơn vạch đối Stock, theo lý thuyết phải có cường độ bé hơn vạch đối Stock, điều này không phù hợp với thực nghiệm.

Bây giờ ta giải thích hiện tượng tán xạ tổ hợp theo quan điểm *thuyết lượng tử ánh sáng*.

Theo lý thuyết lượng tử, hiện tượng tán xạ tổ hợp có thể xem như kết quả sự va chạm của photon với các nguyên tử hay phân tử của môi trường tán xạ.

Cho lượng tử ánh sáng $h\nu_0$ rơi vào phân tử. Phân tử bị lượng tử $h\nu_0$ kích thích và nhanh chóng phát xạ trở lại $h\nu_0$ và phân tử không thay đổi năng lượng. Đó chính là vạch có tần số ν_0 trong ánh sáng tán xạ. Người ta gọi sự va chạm này là va chạm đàn hồi gây nên sự tán xạ Rayleigh.

Ở đây chúng ta cũng có thể có sự va chạm không đàn hồi. Trong va chạm này lượng tử $h\nu_0$ truyền cho phân tử một phần năng lượng và phân tử lại phát ra bức xạ với tần số $\nu'_0 < \nu_0$; $\nu'_0 = \nu_0 - \Delta\nu$. Nếu ta gọi tần số của dao động riêng của phân tử ν_v , ϵ_v là năng lượng dao động của phân tử, thì năng lượng của hệ trước va chạm sẽ là $h\nu_0 + \epsilon_{v=0}$ và năng lượng sau va chạm sẽ là $h\nu'_0 + \epsilon_{v=1}$.

Ta giả thiết rằng ở điều kiện bình thường phân tử dao động ở mức $v=0$. Theo định luật bảo toàn năng lượng:

$$h\nu_0 + \epsilon_{v=0} = h\nu'_0 + \epsilon_{v=1} \quad (4-11)$$

$$\text{Từ đó } h(\nu_0 - \nu'_0) = \epsilon_{v=1} - \epsilon_{v=0}$$

$$\Delta\nu = \frac{\epsilon_{v=1} - \epsilon_{v=0}}{h} = \nu_v \quad (4-12)$$

Ta thấy hiệu số giữa tần số ánh sáng tới và ánh sáng tán xạ chính bằng tần số dao động của phân tử.

Bên cạnh hai loại va chạm đàn hồi và không va chạm đàn hồi ta có thể gặp va chạm siêu đàn hồi.

Nếu các phân tử ngay từ đầu ở mức dao động $v=1$ ($\epsilon_{v=1}$) thì khi va chạm, lượng tử $h\nu_0$ có thể lấy năng lượng từ phân tử. Trong trường hợp này tần số ánh sáng tán xạ sẽ lớn hơn tần số ban đầu và giá trị này bằng ν_v .

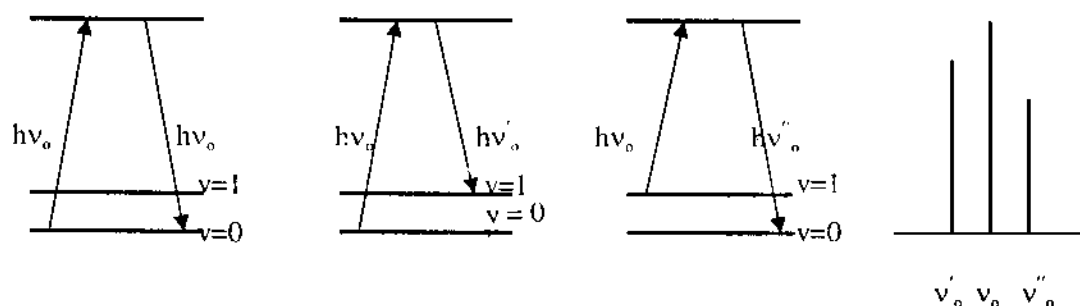
Thật vậy, cũng lý luận tương tự như trên ta có:

$$h\nu_0 + \epsilon_{v=1} = h\nu''_0 + \epsilon_{v=0} \quad (4-13)$$

$$\text{Từ đó } h(\nu_0 - \nu''_0) = \epsilon_{v=1} - \epsilon_{v=0}$$

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu''_0 = \frac{\epsilon_{v=1} - \epsilon_{v=0}}{h} \quad (4-14)$$

Vậy trong hiện tượng tán xạ tổ hợp, bên cạnh tần số ν_0 ta có hai tần số dịch chuyển về hai phía đối ν_0 , độ dịch chuyển $\Delta\nu$ này chính bằng tần số ν_v là tần số dao động của phân tử tán xạ. Quá trình tán xạ có thể biểu diễn bằng sơ đồ năng lượng sau đây (hình 4-1).



Hình 4-1. Sơ đồ bước chuyển năng lượng phổ tán xạ tổ hợp.

Dựa vào lý thuyết lượng tử vừa nêu ta có thể giải thích cường độ vạch tương đối của các vạch Stock và đối Stock. Thật vậy ở nhiệt độ thường số phân tử ở mức năng lượng dao động $\epsilon_{v=1}$ tương đối ít nên quá trình va chạm siêu đàn hồi xảy ra có xác suất bé hơn là va chạm không đàn hồi, do đó vạch đối Stock sẽ có cường độ bé hơn vạch Stock.

§4.4. Quy tắc chọn lọc của phổ tán xạ tổ hợp

4.4.1 Điều kiện của hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp

Ở mục §4.2 ta đã nghiên cứu nguyên nhân, điều kiện của việc xuất hiện hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp. Qua các nghiên cứu này, chúng ta thấy điều kiện tất yếu để phân tử cho hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp là khi phân tử dao động phải gây sự biến đổi độ phân cực của phân tử. Có thể xem đây là quy tắc chọn lọc thứ nhất cho phổ tán xạ tổ hợp.

Đối với phân tử hai nguyên tử đồng nhân, dao động hoá trị là dao động co giãn khoảng cách r giữa hai nhân. Trong dao động này, mật độ điện tử của từng yếu tố thể tích thay đổi, do đó độ phân cực của phân tử thay đổi. Trái lại, trong loại dao động này momen lưỡng cực của phân tử lại không thay đổi. Do đó đối với các phân tử hai nguyên tử đồng nhân có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp mà không có hiệu ứng phổ hồng ngoại.

Trong trường hợp chung với các phân tử có tâm đối xứng ta có qui tắc cấm, luân phiên. Theo qui tắc này, với các phân tử có tâm đối xứng hoặc chỉ có hiệu ứng phổ hồng ngoại, hoặc chỉ có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp. Không có dao động chuẩn nào vừa có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp vừa có hiệu ứng phổ hồng ngoại. Đây là trường hợp rất quan trọng đối với việc nghiên cứu cấu trúc phân tử. Nếu có một đám phổ phân tử nào đó vừa quan sát thấy phổ tán xạ tổ hợp vừa có hiệu ứng phổ hồng ngoại, đương nhiên phải đi đến kết luận là phân tử phải không có tâm đối xứng.

4.4.2. Qui tắc chọn lọc

Như đã nêu ở mục §4.3, khi xảy ra va chạm không đàn hồi giữa các photon và phân tử, phân tử nhận năng lượng của photon để chuyển từ mức năng lượng dao động thấp lên mức năng lượng cao. Như vậy, ở đây để có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp thì phải có bước chuyển mức năng lượng dao động. Do đó, qui tắc chọn lọc thứ hai của phổ tán xạ tổ hợp cũng giống như qui tắc chọn lọc của phổ dao động. Nghĩa là với các dao động điều hoà có qui tắc cho phép ứng bước chuyển $\Delta v = \pm 1$.

Vạch Stock ứng với bước chuyển $\Delta v = +1$. Với vạch Stock có thể có mấy trường hợp: có bước chuyển từ $v = 0 \rightarrow v = 1$

$$v = 1 \rightarrow v = 2$$

.....

Tuy nhiên, ở điều kiện thường thì bước chuyển $v = 0 \rightarrow v = 1$ có xác suất lớn nhất vì ở điều kiện thường đa số các phân tử ở mức dao động $v = 0$.

Vạch đối Stock ứng với bước chuyển $\Delta v = -1$, và có khả năng nhất là từ $v = 1 \rightarrow v = 0$.

Cũng vì ở điều kiện nhiệt độ thường đa số các phân tử dao động ở mức $v=0$ nên nên vạch đối Stock xảy ra với xác suất bé hơn nên cường độ vạch đối Stock nói chung bé hơn cường độ vạch Stock. Khi nhiệt độ tăng thì cường độ vạch đối Stock tăng lên vì khi đó số phân tử dao động ở mức cao hơn tăng và xác suất bước chuyển $v = 1 \rightarrow v = 0$ tăng lên.

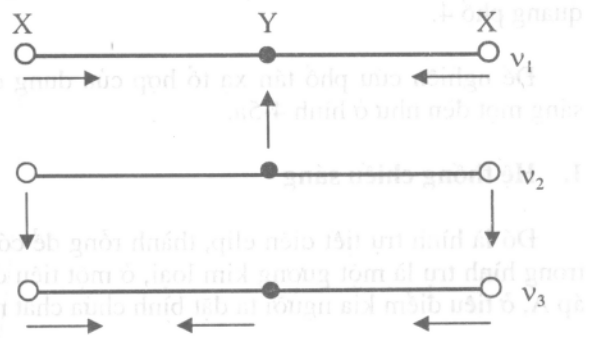
Qui tắc $\Delta v = \pm 1$ chỉ tuân thủ chặt chẽ với dao động điều hoà. Với dao động phi điều hoà thì cho phép có các bước chuyển $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ và có thể có các vạch hoà âm. Các vạch hoà âm nói chung có cường độ rất yếu và khó quan sát thấy.

§4.5. Phổ tán xạ tổ hợp của phân tử nhiều nguyên tử

Các kết luận vừa rút ra ở mục trên là kết quả việc nghiên cứu các phân tử có hai nguyên tử. Các kết luận này cũng có thể áp dụng cho các phân tử nhiều phân tử không quá phức tạp. Ta xét trường hợp cho các phân tử có các dao động chuẩn không quá phức tạp: xét trường hợp phân tử thẳng hàng, đối xứng YX_2 . Trong phân tử này dao động đối xứng kèm theo sự thay đổi kích thước elipsoit phân cực nên tần số ν_1 có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp.

Còn các dao động chuẩn ứng với tần số v_2 và v_3 elipsoit phân cực không thay đổi, nên với các tần số v_2 và v_3 không có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp. Ngược lại, ở v_2 , v_3 khi dao động có gây ra sự thay đổi momen lưỡng cực nên ở hai dao động này có hiệu ứng phổ hồng ngoại.

Còn ở các phân tử ba nguyên tử không đối xứng YXZ cả ba loại dao động chuẩn ứng với tần số v_1 , v_2 , v_3 , khi phân tử dao động có làm thay đổi momen lưỡng cực nên cả ba dao động đều có hiệu ứng phổ hồng ngoại. Mặt khác, khi phân tử thực hiện ba dao động tần số v_1 , v_2 , v_3 đều gây sự thay đổi độ phân cực của phân tử, nên cả ba đều có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp.



Hình 4-2. Dao động của phân tử thẳng hàng YX₂.

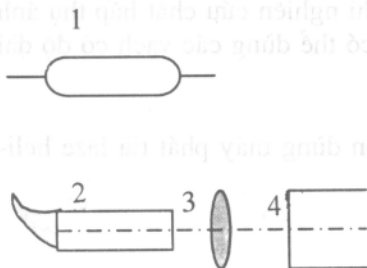
Nói tóm lại là đối với phân tử ba nguyên tử thẳng hàng, đối xứng YX₂ chỉ có dao động hoá trị đối xứng có hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp còn hai dao động biến dạng và dao động hoá trị không đối xứng (*phản đối xứng*) không cho hiệu ứng phổ tán xạ tổ hợp.

Các phân tử không đối xứng XYZ cả ba dao động đều có cả hai loại hiệu ứng phổ hồng ngoại và phổ tán xạ tổ hợp.

§4.6. Các ứng dụng của phương pháp phổ tán xạ tổ hợp

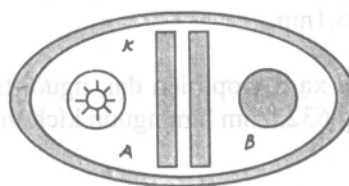
4.6.1. Thiết bị nghiên cứu phổ tán xạ tổ hợp

Để nghiên cứu phổ tán xạ tổ hợp, người ta dùng một thiết bị khá đơn giản. Sơ đồ thiết bị cho trên hình 4-3.

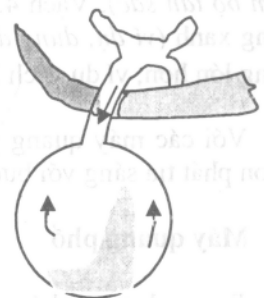


Hình 4-3. Sơ đồ thiết bị quan sát phổ tán xạ tổ hợp:

1 - nguồn sáng; 2 - cuvet; 3 - tụ quang; 4 - máy quang phổ.



Hình 4-4.a. Hệ thống chiếu sáng.



Hình 4-4.b. Bình chứa mẫu.

Ánh sáng từ nguồn sáng 1 chiếu vào mẫu nghiên cứu 2 sau đó hướng đến khe vào của máy quang phổ 4.

Để nghiên cứu phổ tán xạ tổ hợp của dung dịch người ta có thể dùng một hệ thống chiếu sáng một đèn như ở hình 4-5a.

1. Hệ thống chiếu sáng

Đó là hình trụ tiết diện elip, thành rỗng để có thể cho nước làm lạnh liên tục chảy qua. Mặt trong hình trụ là một gương kim loại, ở một tiêu điểm của ellipse người ta đặt đèn thủy ngân cao áp A, ở tiêu điểm kia người ta đặt bình chứa chất nghiên cứu B.

Để tránh việc đốt nóng dung dịch nghiên cứu, người ta cách ly đèn và mẫu bằng một lọc nhiệt K dưới dạng cuvet có dòng nước chảy qua. Sát với lọc nhiệt người ta đặt kính lọc quang học C để lọc tia đơn sắc khỏi nền liên tục. Thường người ta dùng kính lọc thủy tinh, đôi khi cũng dùng kính lọc bằng dung dịch có màu cần thiết. Bình chứa mẫu có dạng đặc biệt như hình 4-5.b.

Bình có một phía là gương phẳng trong suốt, qua đó ta quan sát mẫu, còn phía kia có dạng cái chuôi sừng và sơn đen để giảm ánh sáng phản xạ ký sinh.

2. Nguồn sáng

Nguồn sáng thường là nguồn phát quang phổ vạch, các vạch phải có độ chói lớn và càng cách xa nhau càng tốt. Người ta hay dùng các vạch phổ do đèn thủy ngân cao áp phát ra. Các vạch chọn để kích thích phổ tán xạ tổ hợp phải không bị chất nghiên cứu hấp thụ.

Như đã biết cường độ vạch phổ tán xạ tổ hợp tỉ lệ với lũy thừa bậc bốn của tần số, vì vậy các vạch phổ có λ ngắn kích thích hiệu quả nhất. Trong các vạch phổ thủy ngân vạch 253,7nm có độ chói lớn nhất, nhưng vạch phổ này ít được sử dụng vì nó thường gây sự phát huỳnh quang đối với nhiều chất. Thường người ta hay dùng vạch tím hay xanh Hg 404,7nm và 435,8nm. Đối với các chất không bị phát huỳnh quang thì vạch phổ có $\lambda = 404,7\text{nm}$ rất thuận lợi vì vạch tán xạ tổ hợp ở trong miền có độ tán sắc lớn của máy quang phổ (với loại máy quang phổ dùng lăng kính làm bộ tán sắc). Vạch 435,8nm dùng phổ biến nhất. Ngoài ra khi nghiên cứu chất hấp thụ ánh sáng xanh (ví dụ, dung dịch nghiên cứu có màu vàng) người ta có thể dùng các vạch có độ dài sóng lớn hơn, ví dụ vạch $\lambda = 546,1\text{nm}$.

Với các máy quang phổ tán xạ tổ hợp hiện đại, người ta còn dùng máy phát tia laze heli-neon phát tia sáng với bước sóng 632,8 nm làm nguồn kích thích.

3. Máy quang phổ

Trong phương pháp phổ tán xạ tổ hợp có thể dùng các máy quang phổ có độ tán sắc và độ chiếu sáng đủ lớn. Ví dụ, các máy quang phổ kiểu ba lăng kính, máy quang phổ cách tử nhiều xạ.

4. Ghi phổ

Người ta có thể ghi phổ bằng phương pháp chụp ảnh hoặc ghi bằng hiệu ứng quang điện. Khi ghi chụp ảnh người ta đặt kính ảnh trên tiêu diện của vật kính buồng ảnh. Còn khi ghi

quang điện, thì thay cho kính ảnh, tại khe ra của máy quang phổ người ta đặt nhân quang điện tử. Nhân quang điện tử sẽ biến đổi tín hiệu quang học thành tín hiệu điện. Tín hiệu điện lại được khuếch đại lên đến mức cần thiết, sau đó được ghi bằng các máy chỉ thị thích hợp như các điện thế kế điện tử, máy tính.v.v...

4.6.2. Kỹ thuật thực nghiệm

1. Chuẩn bị mẫu phân tích

Chất lượng của phổ tán xạ tổ hợp thu được, phụ thuộc nhiều vào khâu chuẩn bị mẫu. Đặc biệt điều quan trọng là khâu làm sạch. Các phương pháp làm sạch thông thường như chưng cất trong nhiều trường hợp chứng tỏ chưa đủ yêu cầu. Những tạp chất dị pha trong chất lỏng, ví dụ, các phân tử không tan ngẫu nhiên rơi vào chất nghiền cứu do khi rót dung dịch gây ra sự tán xạ Rayleigh. Do đó, trong phổ thu được sẽ có nền liên tục của đèn có khi lớn đến mức che hết các vạch tán xạ tổ hợp.

Một tạp chất có khả năng phát huỳnh quang khi tan vào mẫu chất nghiền cứu cũng làm tăng nền, nên khi chuẩn bị mẫu phải chú ý các chất phát huỳnh quang (*nhựa, cao su*).

Đầu tiên phải loại bỏ các tạp chất cản trở bằng cách chưng cất nhiều lần trong chân không. Bình đựng mẫu phải được rửa nhiều lần bằng các hỗn hợp rửa (*như hỗn hợp sunfocromic, NaOH + H₂O₂.v.v...*), sau đó tráng nhiều lần bằng nước cất, tiếp theo rửa bằng axeton hay rượu etylic mới chưng cất, sau đó đem sấy trong tủ sấy.

Mức chất lỏng trong bình đựng mẫu phải cao hơn mức làm việc và phải đồng nhất, không có bóng khí. Trong trường hợp lượng chất lỏng nghiền cứu ít, thì phải chọn bình đựng mẫu có dung tích bé để đảm bảo mức chất lỏng phải cao hơn mức làm việc. Trong trường hợp cần, có thể thêm một lượng chính xác dung môi không cản trở quá trình ghi phổ (*ví dụ, CCl₄.v.v...*).

Trong nhiều trường hợp, việc đổ chất lỏng vào bình đựng mẫu cần theo những hướng dẫn riêng.

2. Giải phổ

Phổ tán xạ tổ hợp gồm nhiều vạch đặc trưng cho chất tán xạ ánh sáng và lập thành nhóm về tính phân bố gần vạch ánh sáng tới (*ánh sáng kích thích*). Độ dài sóng (*tần số*) của các vạch về tính phụ thuộc bản chất chất tán xạ ánh sáng cũng như độ dài sóng của ánh sáng tới. Nhưng hiệu các bước sóng (*tần số*) của ánh sáng tới với các vạch về tính chỉ phụ thuộc bản chất chất tán xạ ánh sáng. Hiệu các tần số $\Delta\bar{\nu}$ thường đo bằng đơn vị đo số sóng (*cm⁻¹*). $\Delta\bar{\nu}$ đặc trưng cho tần số dao động của phân tử tán xạ nên đôi khi cũng gọi tắt là tần số, $\Delta\bar{\nu}$ thường trong khoảng từ 100÷3700 cm^{-1} .

Vấn đề đầu tiên của việc giải phổ là xác định tần số (*độ dài sóng λ*) của các vạch về tính và từ đó tính được $\Delta\bar{\nu}$.

Để xác định độ dài sóng của các vạch về tính người ta có thể dùng phương pháp nội suy tuyến tính.

Muốn thế bên cạnh quang phổ nghiền cứu ta chụp ảnh quang phổ Fe (*trong phương pháp ghi bằng kính ảnh*). Giả sử vạch đo có độ dài sóng λ_x . Ta chọn hai vạch quang phổ Fe có độ dài sóng λ_1 và λ_2 sao cho:

$$\lambda_1 < \lambda_x < \lambda_2$$

Ta đo khoảng cách d_{12} của hai vạch λ_1 và λ_2 , sau đó đo khoảng cách d_{1x} giữa hai vạch λ_1 và λ_x . Ta có thể tính λ_x theo công thức:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_{12}} d_{1x}$$

Từ λ_x ta dễ dàng tính được số sóng ν_x sau đó tính $\Delta\nu$.

Ngày nay với sự xuất hiện của kỹ thuật số và tin học việc tính toán giải phổ có thể thực hiện hoàn toàn tự động. Đó là sự kết hợp hợp lý giữa việc chọn nguồn kích thích, việc dùng bộ tán sắc và cách tử nhiễu xạ, quá trình tính toán $\Delta\nu$ đã được thực hiện tự động.

4.6.3. Ứng dụng phổ tán xạ tổ hợp

1. Định tính

$\Delta\nu$ của tần số ánh sáng tán xạ và ánh sáng kích thích chính là tần số dao động ν_v của phân tử chất nghiên cứu. Vì vậy, việc đo $\Delta\nu$ cũng là phương pháp bổ sung để nghiên cứu trạng thái dao động phân tử, nhất là với những phân tử không có hiệu ứng phổ dao động. Các số liệu phổ tán xạ tổ hợp cũng cho ta những thông tin về bản chất chất nghiên cứu, cấu trúc phân tử, trạng thái nhóm chức... Hay nói cách khác, phổ tán xạ tổ hợp cũng là phương pháp giúp vào quá trình đồng nhất chất cũng như nghiên cứu cấu tạo phân tử.

2. Định lượng

Cơ sở phương pháp phổ tán xạ tổ hợp định lượng dựa vào sự phụ thuộc tuyến tính giữa nồng độ chất nghiên cứu với cường độ vạch tán xạ tổ hợp. Sự phụ thuộc tuyến tính còn có hiệu lực khi tương tác giữa các phân tử chất nghiên cứu không ảnh hưởng đến quá trình khuếch tán.

Để chuyển từ cường độ vạch tán xạ sang nồng độ ta cần biết hệ số tỉ lệ α trong hệ thức:

$$C_v = \alpha J_K, \quad (4-15)$$

trong đó: C_v - nồng độ chất nghiên cứu trong hỗn hợp; J_K - cường độ vạch tán xạ tổ hợp; α - hệ số tỉ lệ.

Để xác định α , ta cần tìm cường độ vạch phổ ứng với nồng độ đã biết. Phương pháp đơn giản nhất để xác định α là ghi phổ và đo cường độ vạch tán xạ tổ hợp của chất nghiên cứu tinh khiết. Nếu J là cường độ vạch tán xạ tổ hợp của chất nghiên cứu tinh khiết, J_K là cường độ của vạch trong hỗn hợp thì:

$$C_v = \frac{J_K}{J} \quad (4-16)$$

Câu hỏi và bài tập

1. Thế nào là hiện tượng tán xạ tổ hợp?
2. Giải thích hiện tượng tán xạ tổ hợp?
3. Phát biểu qui tắc chọn lọc của phổ tán xạ tổ hợp?
4. Tại sao có thể ứng dụng số liệu thực nghiệm phổ tán xạ tổ hợp để nghiên cứu trạng thái dao động của phân tử?
5. Mô tả cấu trúc phổ tán xạ tổ hợp của phân tử Br_2 nếu dùng vạch Hg 435,8 nm để kích thích. Tính thành phần các vạch vệ tinh.

CHƯƠNG 5

PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ

Phương pháp phổ cộng hưởng từ thuộc nhóm các phương pháp dựa vào sự tương tác của các nguyên tử, phân tử với từ trường. Thuộc nhóm các phương pháp này có phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân và cộng hưởng từ điện tử. Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu các vấn đề chính của phương pháp này. Trước hết ta nghiên cứu phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

§5.1. Điều kiện cộng hưởng từ hạt nhân

5.1.1 Momen từ hạt nhân

Theo thuyết cấu tạo nguyên tử, nguyên tử gồm có các hạt nhân và các lớp vỏ điện tử. Giả thiết rằng hạt nhân có dạng hình cầu có điện tích dương và mật độ điện tích phân bố ít nhiều đồng đều trên mặt cầu, hạt nhân luôn thực hiện chuyển động tự quay quanh trục của nó. Hạt nhân tích điện và có chuyển động quay tròn vì vậy có thể xem đó là dòng điện tròn và sẽ có từ trường. Hạt nhân tự quay quanh trục nên có momen có động lượng riêng gọi là spin hạt nhân $\vec{P}$. Từ trường của hạt nhân được đo bằng momen từ $\vec{\mu}$. Giữa momen từ $\vec{\mu}$ và spin có mối tương tác được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}, \quad (5-1)$$

trong đó: γ - là tỉ số hồi chuyển từ

Mặt khác, với hệ vi mô vector $\vec{P}$ được lượng tử hoá theo qui tắc lượng tử hoá về phương. Theo qui tắc này, trạng thái quay của mỗi hạt nhân đặc trưng bằng số lượng tử spin I . Modul của $\vec{P}$ ($|\vec{P}|$) và số lượng tử I liên quan với nhau theo hệ thức:

$$|\vec{P}| = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad (5-2)$$

trong đó: h - hằng số Planck; I - số lượng tử spin, I có thể lấy các giá trị 0, số bán nguyên hoặc số nguyên tùy thuộc khối lượng và vị trí hạt nhân trong bảng tuần hoàn.

Hạt nhân có số thứ tự chẵn (số thứ tự hạt nhân bằng số proton có trong hạt nhân) trong bảng tuần hoàn, đồng thời có số khối lượng chẵn thì số lượng tử spin $I = 0$ và do đó spin $\vec{P} = 0$. Những hạt nhân loại này không có hiệu ứng cộng hưởng từ. Hạt nhân có số thứ tự lẻ còn số khối lượng chẵn (hạt nhân có số lẻ proton và số lẻ neutron) thì I là số nguyên.

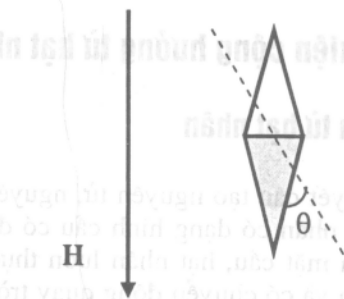
Cuối cùng hạt nhân có số khối lượng lẻ (hạt nhân có số lẻ proton và số chẵn neutron, hoặc chứa số chẵn proton và số lẻ neutron), I sẽ là một số bán nguyên. Đặc biệt hạt nhân có $I=1/2$ thuận lợi cho việc quan sát phổ cộng hưởng từ. Còn hạt nhân với $I \geq 1$ phổ cộng hưởng từ hạt nhân chỉ quan sát được trong trường hợp đặc biệt.

Tóm lại, các hạt nhân có $I=0$ thì $\vec{P} = 0$, sẽ không có từ tính và không có hiệu ứng phổ cộng hưởng từ. Các hạt nhân có $I \neq 0$ thì $\vec{P} \neq 0$ và theo (5-1) $\vec{\mu} \neq 0$, sẽ có từ tính và cho hiệu ứng cộng hưởng từ.

5.1.2. Trạng thái năng lượng của hạt nhân trong từ trường

Khi ta đặt hạt nhân có từ tính vào từ trường mạnh, hạt nhân sẽ chịu tác dụng của lực có tác dụng của lực có tác dụng định hướng cho trục hạt nhân chiếm một phương nào đó. Điều này cũng giống như kim la bàn chịu tác dụng định hướng của từ trường trái đất (hình 5-1).

Kim la bàn là một nam châm, luôn định hướng song song với phương của từ trường trái đất. Nếu ta kéo kim lệch khỏi phương này một góc θ nào đó so với phương của từ trường trái đất sau đó buông ra, thì sau vài lần dao động kim la bàn lại trở về vị trí song song với phương của từ trường. Rõ ràng vị trí song song với phương của từ trường ứng với trạng thái năng lượng của kim bé nhất. Năng lượng của kim la bàn càng cao nếu góc lệch θ của kim càng lớn. Người ta chứng minh được rằng:



Hình 5-1. Sự định hướng của kim la bàn.

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta, \quad (5-3)$$

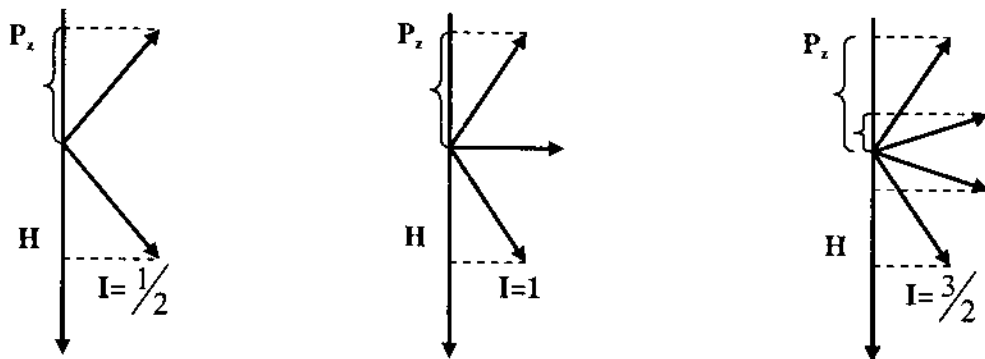
trong đó: E - năng lượng; H -cường độ của từ trường; μ =momen từ; θ -góc lệch;

Với kim la bàn thì E là đại lượng liên tục nên θ có thể lấy bất kỳ giá trị nào trong khoảng $+\mu H$ đến $-\mu H$.

Hạt nhân nguyên tử, trái lại không thể định hướng ở vị trí bất kỳ so với phương của từ trường ngoài, mà chúng chỉ có thể định hướng theo vài phương xác định nào đó. Nghĩa là có sự lượng tử hoá năng lượng khi đặt hạt nhân có từ tính vào từ trường. Nguồn gốc của sự lượng tử hoá năng lượng chính là sự định hướng xác định của momen từ $\vec{\mu}$ của hạt nhân với đường sức của từ trường ngoài. Sự định hướng đó cũng được gọi là sự lượng tử hoá về phương. Số phương khả dĩ của momen từ $\vec{\mu}$ của hạt nhân (cũng là số phương khả dĩ của $\vec{P}$) phụ thuộc dạng hạt nhân. Mỗi hạt nhân có số lượng tử spin I , từ đó đưa đến số phương khả dĩ của momen từ $\vec{\mu}$ của hạt nhân

khi đặt vào từ trường (hình 5.2). Theo (5-2) giữa môđun của vectơ $\vec{P}$ và số lượng tử spin I của hạt nhân có mối liên hệ $|\vec{P}| = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$.

Sự định hướng của vectơ $\vec{P}$ so với phương của từ trường ngoài xác định bằng các hình chiếu của $\vec{P}$ lên phương của từ trường ngoài P_z (đường sức của từ trường ngoài hướng theo trục âm của trục z). Hình chiếu khác nhau P_z (hình chiếu của $\vec{P}$ lên phương trục z) tuân theo điều kiện lượng tử hoá.



Hình 5-2. Các hình chiếu của $\vec{P}$ lên phương $\vec{H}$ với các hạt nhân có I khác nhau.

$$P_z = m_I \frac{h}{2\pi} \quad (5-4)$$

trong đó: P_z - hình chiếu của $\vec{P}$ trên phương z , m_I - số lượng tử từ. Theo đó nếu I là số lượng tử spin của hạt nhân, thì m_I có thể lấy các giá trị $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$.

Như vậy nếu hạt nhân có số lượng tử spin I sẽ có $2I+1$ giá trị khác nhau của m_I . Điều đó tương ứng với $2I+1$ phương khả dĩ so với phương của từ trường ngoài (hình 5.2).

Mà theo (5-3):

$$E = -H\mu \cos\theta = -H\mu_z \quad (5-5)$$

trong đó: μ_z là hình chiếu của $\vec{\mu}$ lên phương từ trường ngoài. Mà $\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$ nên:

$$\mu_z = \gamma P_z \quad (5-6)$$

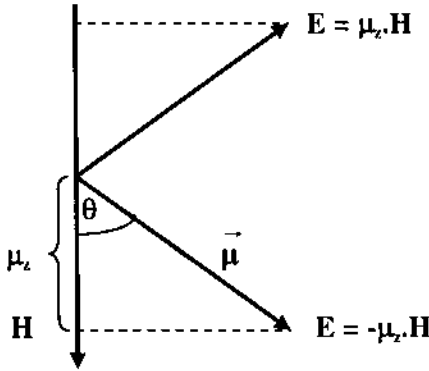
vậy:

$$E = -H\mu_z = -\gamma P_z H \quad (5-7)$$

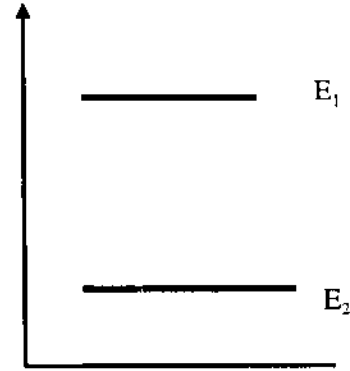
Ứng dụng (5-4) ta có:

$$E = -\gamma \mathbf{P}_z \cdot \mathbf{H} = -\gamma m_l \frac{h}{2\pi} \cdot \mathbf{H} \quad (5-8)$$

Từ (5-8) ta có thể xác định trạng thái năng lượng của hạt nhân có spin $I \neq 0$ khi đặt vào từ trường. Ta giới hạn nghiên cứu trường hợp hạt nhân có spin $I = \frac{1}{2}$ (hình 5-3 và hình 5-4).



Hình 5-3. Sự định hướng của hạt nhân có spin $I = \frac{1}{2}$.



Hình 5-4. Sơ đồ các mức năng lượng của hạt nhân có spin $I = \frac{1}{2}$ trong từ trường.

Nếu hạt nhân có spin $I = \frac{1}{2}$ thì m_l có thể lấy các giá trị: $m_l = +\frac{1}{2}$ và $m_l = -\frac{1}{2}$.

Theo (5-8) khi đặt hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ vào từ trường H_0 thì có thể có hai mức năng lượng:

$$E_1 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \gamma H_0 \text{ và } E_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi} \gamma H_0 \quad (5-9)$$

5.1.3. Điều kiện cộng hưởng từ hạt nhân

Theo (5-9) khi đặt hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ vào từ trường thì năng lượng hạt nhân được tách thành hai mức, mức thấp ứng với $m_l = \frac{1}{2}$ còn mức cao ứng với $m_l = -\frac{1}{2}$ ứng với trạng thái hạt nhân định hướng phản song song với phương của từ trường ngoài.

Do đó khi đặt hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ vào từ trường, hạt nhân có thể hấp thụ năng lượng để chuyển từ mức năng lượng thấp lên mức năng lượng cao hoặc ngược lại có thể phát xạ năng lượng để chuyển từ mức cao về mức thấp.

Từ (5-9) khi hạt nhân hấp thụ năng lượng sẽ gây sự biến thiên ΔE :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h}{2\pi} \gamma H_0 \quad (5-10)$$

Nếu năng lượng hấp thụ ở dạng bức xạ điện từ thì tần số ν của bức xạ sẽ được xác định theo công thức:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0 \quad (5-11)$$

Phương trình (5-11) được gọi là điều kiện cộng hưởng từ hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$.

Điều cần chú ý là sự chuyển mức năng lượng ở đây ứng với sự định hướng lại spin của hạt nhân. Năng lượng để gây nên bước chuyển là các bức xạ điện từ phải có tần số ν ứng với đúng điều kiện (5-11).

Theo điều kiện (5-11) khi H_0 cố định thì ν tỉ lệ với γ , mà theo (5-1) với hạt nhân xác định (spin $\vec{P}$ là xác định), nếu đo được ν thì cũng chính là đo được γ bằng thực nghiệm.

§5.2. Điều kiện nhận tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân

5.2.1. Loại hợp chất

Để một hợp chất cho tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân: Khi đặt vào từ trường là chất đó phải chứa các hạt nhân có từ tính, tức có các hạt nhân có spin $I \neq 0$. Các đặc trưng vật lý của vài hạt nhân cho ở bảng 5-1.

Bảng 5-1. Các hằng số vật lý của vài hạt nhân

Hạt nhân	Hàm lượng tự nhiên của đồng vị, %	Spin I	Tần số NMR trong trường 14100 (gauss), MHz
^1H	99,98	$\frac{1}{2}$	60,00
^2H	0,015	1	9,21
^{12}C	98,9	0	
^{13}C	1,1	$\frac{1}{2}$	15,1
^{16}O	99,8	0	
^{17}O	0,037	$\frac{5}{2}$	8,1
^{31}P	100,0	$\frac{1}{2}$	24,3

Theo bảng (5-1) các hạt nhân của nguyên tử ^{12}C , ^{16}O không cho tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân. Cộng hưởng từ hạt nhân (được viết tắt là NMR). Còn các hạt nhân với cùng từ trường H_0 cố định (14100 gauss) cho các tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân ở các tần số ν khác nhau. Trong thực tế do khó khăn về kỹ thuật người ta không thể chế tạo các máy cộng hưởng từ làm việc với mọi tần số khác nhau, mà chỉ chế tạo được các loại máy làm việc trong khoảng hẹp của tần số ν_0 .

Đối với hợp chất hữu cơ thì hầu như hợp chất nào cũng có hai nguyên tử C và H. Để nghiên cứu hợp chất hữu cơ, phổ biến người ta dùng các máy chế tạo để thu tín hiệu cộng hưởng từ của proton (*phổ cộng hưởng từ của proton viết tắt là PMR*).

Còn đối với nguyên tử C thì đồng vị ^{12}C không cho tín hiệu cộng hưởng từ mà chỉ có ^{13}C mới cho tín hiệu cộng hưởng từ. Tiếc rằng thành phần đồng vị ^{13}C trong thiên nhiên chiếm tỉ lệ khá thấp, nên muốn có tín hiệu cộng hưởng từ của ^{13}C , thì chất nghiên cứu phải có nồng độ đủ lớn và máy phải có độ nhạy cao. Đó là nguyên nhân hạn chế việc ứng dụng phổ cộng hưởng từ của hạt nhân ^{13}C .

Còn phổ cộng hưởng từ của các hạt nhân khác hầu như chưa được sử dụng do chưa chế tạo được các máy, thiết bị thích hợp.

5.2.2. Hiện tượng thoát spin - mạng lưới và điều kiện nhận tín hiệu NMR

Như đã nghiên cứu ở mục 5.1.2 để thu được tín hiệu cộng hưởng từ thì phải có bước chuyển năng lượng của hạt nhân từ mức thấp lên mức cao (từ vị trí có $m_I = 1/2$ lên vị trí có $m_I = -1/2$).

Ta nghiên cứu trường hợp chất có chứa proton đặt trong từ trường đều (từ trường có cường độ đồng nhất) có cường độ H_0 . Trong trường hợp này việc phân bố các hạt nhân ở hai mức năng lượng tuân theo luật phân bố Boltzmann:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{KT}\right) = \exp\left(-2\frac{\mu H_0}{KT}\right) \quad (5-12)$$

n_1, n_2 - số hạt ở mức năng lượng dưới và năng lượng trên tương ứng với mức năng lượng E_1 và E_2 ; T - nhiệt độ tuyệt đối; K - hằng số Boltzmann. $K = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/độ} = 1,3805 \cdot 10^{-10} \text{ eV/độ}$.

Nếu theo phương trình (5-12) thì ở nhiệt độ bất kỳ, số hạt ở mức năng lượng thấp có ưu thế hơn ở mức cao. Tuy nhiên, sự khác nhau giữa số hạt cư trú ở hai mức năng lượng không đáng kể. Ví dụ, với điều kiện nhiệt độ thường và với $H_0 = 10.000$ Gauss thì cứ 1.000.000 hạt ở mức cao chỉ có 1.000.007 hạt ở mức thấp.

Trước hết ta xem xét trường hợp xem như proton tương tác yếu với nhau và với các thành phần còn lại ở chung quanh (điện tử, các hạt nhân khác,...). Người ta gọi môi trường chung quanh là "*mạng lưới*" của nó. Khi ta cấp năng lượng cho proton bằng từ trường biến thiên có tần số đúng bằng tần số cộng hưởng ν_0 của hạt nhân, các proton ở mức năng lượng thấp sẽ hấp thụ năng lượng $h\nu_0$ và chuyển lên mức năng lượng cao. Đương nhiên trong thời gian đó cũng có các hạt nhân ở mức cao phát xạ năng lượng để trở về mức thấp. Xác suất của quá trình là như nhau. Tuy nhiên, do ở mức dưới có nhiều proton cư trú hơn mức trên, nên trong đơn vị thời gian, số proton ở mức dưới chuyển lên mức trên lớn hơn số proton thực hiện quá trình ngược lại. Do đó người ta quan sát thấy hiện tượng hấp thụ cộng hưởng từ. Nhưng cũng sẽ đến lúc mà số proton chuyển từ mức dưới lên mức trên bằng số proton thực hiện quá trình ngược lại, lúc đó ta sẽ không quan sát thấy hiện tượng hấp thụ cộng hưởng từ nữa. Người ta nói hệ thống đạt trạng thái bão hoà. Trạng thái bão hoà đạt được càng nhanh nếu cường độ từ trường biến thiên với tần số ν_0 càng lớn. Theo nguyên tắc, để quan sát được hiện tượng hấp thụ cộng hưởng từ, ta phải tắt nguồn có tần số ν_0 và chờ cho cân bằng Boltzmann thiết lập lại. Nhưng xác suất tự xảy ra quá trình

chuyển từ mức năng lượng cao xuống mức năng lượng thấp của hạt nhân rất bé, nên quá trình lập lại cân bằng Boltzmann rất chậm (theo tính toán phải hàng triệu năm!).

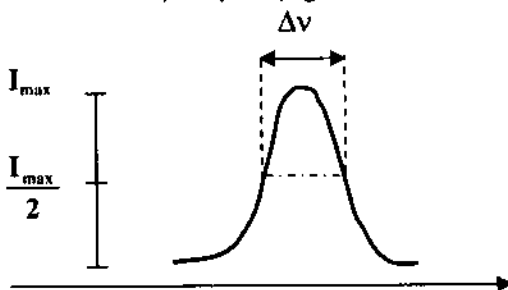
Tuy nhiên, trong thực tế người ta không thấy hiện tượng bão hoà vì hạt nhân nhanh chóng hồi phục cân bằng Boltzmann do xảy ra các quá trình trao đổi năng lượng không phát xạ. Trong quá trình trao đổi năng lượng không phát xạ có quá trình trao đổi giữa hạt nhân ở trạng thái kích thích cho các hạt nhân khác loại và các điện tử xung quanh, tức các hạt nhân ở trạng thái kích thích truyền năng lượng cho “**mạng lưới**”. Người ta gọi đó là hiện tượng **tích thoát spin - mạng lưới**. Hiệu quả của hiện tượng tích thoát spin - mạng lưới được đặc trưng bằng hằng số T_1 , gọi là thời gian tích thoát spin - mạng lưới. Hạt nhân ở trạng thái kích thích cũng có thể truyền năng lượng cho các hạt nhân cùng loại ở mức năng lượng thấp (như đã mô tả ở trên), quá trình này gọi là hiện tượng tích thoát spin - spin được đặc trưng bằng hằng số T_2 , gọi là thời gian tích thoát spin - spin. Thời gian tích thoát spin - spin dĩ nhiên không ảnh hưởng đến số hạt nhân ở trạng thái kích thích. Tuy nhiên, nó ảnh hưởng đến vài đặc trưng của tín hiệu cộng hưởng từ.

Với quá trình tích thoát spin - mạng lưới đã ngăn cản hiện tượng bão hoà, do đó người ta đã quan sát hiện tượng hấp thụ cộng hưởng từ một cách liên tục. Trong thực tế người ta chỉ quan sát thấy trạng thái bão hoà bộ phận và có thể bỏ qua nếu cường độ của từ trường biến thiên tần số ν_0 không lớn. Trạng thái bão hoà cũng phụ thuộc hằng số tích thoát spin - mạng lưới T_1 . T_1 càng bé thì càng ít thấy trạng thái bão hoà. Mà T_1 càng bé nếu nồng độ của hạt nhân có từ tính càng lớn và momen từ của hạt nhân này càng lớn.

Các ion thuận từ cũng như các gốc tự do có chứa các điện tử chưa ghép đôi có momen từ lớn. Vì vậy sự có mặt ngay cả một lượng nhỏ ion thuận từ cũng làm giảm thời gian tích thoát spin - mạng lưới T_1 . Trong các tinh thể T_1 đo bằng phút, trong các chất khí và chất lỏng ít nhất T_1 đo bằng giây. Sự có mặt các ion thuận từ trong chất lỏng có thể làm giảm T_1 xuống còn khoảng 10^{-4} s.

Từ các vấn đề vừa nêu trên ta thấy phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân thuận lợi để nghiên cứu các hệ thống đậm đặc vì với hệ thống này ta dễ tránh được hiện tượng bão hoà.

Tập hợp các tín hiệu NMR tức là sự phụ thuộc cường độ tín hiệu theo từ trường đến H (hay theo tần số ν của từ trường biến thiên) người ta gọi là phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Các đặc trưng cơ bản của phổ là chiều cao tín hiệu (cường độ cực đại) và độ rộng của tín hiệu, độ rộng được đo ứng với nửa chiều cao của tín hiệu.



Hình 5-5. Độ rộng tín hiệu NMR.

Sở dĩ tín hiệu NMR có độ rộng $\Delta\nu$ vì tính không đồng đều của từ trường H , do đó tác dụng của từ trường H không tác dụng giống nhau lên các hạt nhân phân bố trong khối lượng mẫu đo. Mặt khác $\Delta\nu$ còn phụ thuộc thời gian tích thoát spin - mạng lưới và tích thoát spin - spin theo hệ thức:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{2\pi T_2} \quad (5-13)$$

Từ (5-13) ta thấy thời gian tích thoát spin - spin T_2 tuy không ảnh hưởng đến sự phân bố năng lượng của hạt nhân nghiên cứu nhưng có ảnh hưởng đến độ rộng của tín hiệu cộng hưởng từ.

5.2.3. Lượng chất nghiên cứu

Để thu được tín hiệu NMR đủ rõ thì mẫu nghiên cứu cần phải chứa một số lượng hạt nhân có từ tính đủ lớn. Cho nên với phổ NMR đòi hỏi lượng chất nghiên cứu lớn hơn phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại. Lượng chất nghiên cứu cần thiết chịu ảnh hưởng các yếu tố sau:

- Dạng hạt nhân ghi phổ.*
- Hàm lượng tự nhiên của loại hạt nhân.*
- Lượng hạt nhân nghiên cứu trong phân tử.*
- Tần số làm việc và độ nhạy của máy.*

Ví dụ, để ghi phổ PMR ở tần số làm việc 100 MHz (ghi một lần) đòi hỏi 1-20 mg chất nghiên cứu. Máy có độ nhạy càng cao nếu từ trường của máy càng mạnh, khi đó lượng chất nghiên cứu có thể yêu cầu ít hơn. Ví dụ, khi ghi phổ PMR ở tần số ν_0 60 MHz, do từ trường làm việc có tần số bé hơn, đòi hỏi chất lượng chất nghiên cứu lớn hơn khi ghi phổ ở tần số 100 MHz.

§5.3. Sự dịch chuyển hoá học

Trong phân tử, một hạt nhân được bao bọc bằng các điện tử và các hạt nhân có từ tính khác ở lân cận. Do đó, tác dụng thực của từ trường vào hạt nhân nghiên cứu không còn giống với giá trị của từ trường ngoài, nơi đặt mẫu nghiên cứu. Ở đây có hai yếu tố ảnh hưởng đến tác dụng của từ trường ngoài lên hạt nhân nghiên cứu, đó là sự che chắn của đám mây điện tử quanh các hạt nhân nghiên cứu và ảnh hưởng của các hạt nhân có từ tính khác có trong phân tử. Yếu tố đầu gây ra sự dịch chuyển hoá học, yếu tố sau gây sự tách tín hiệu do tương tác spin - spin.

5.3.1. Khái niệm về sự dịch chuyển hoá học

Đây là hiệu ứng của phổ cộng hưởng từ hạt nhân mà các nhà hoá học quan tâm nhất. Vì chính hiệu ứng này do sự che chắn của đám mây điện tử quanh hạt nhân gây ra, tức chính do ảnh hưởng trực tiếp của việc tạo liên kết hoá học.

Thực vậy, do các điện tử che chắn hạt nhân nghiên cứu mà từ trường tác dụng vào hạt nhân nghiên cứu H_{hd} sẽ khác với cường độ H_0 của từ trường ngoài.

$$H_{hd} = H_0 (1 + \sigma_i) \quad \sigma_i - \text{hằng số chắn}$$

Và tần số hấp thụ cộng hưởng từ thực sẽ là:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \gamma H_{hd} = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0 (1 + \sigma_i) \quad (5-14)$$

Vậy do sự tạo hợp chất hoá học mà tần số cộng hưởng từ ν_i của hạt nhân nghiên cứu có trong hợp chất hoá học sẽ khác tần số ν_0 của hạt nhân ở trạng thái tự do (!). Và sự lệch tần số

Từ (5-13) ta thấy thời gian tích thoát spin - spin T_2 tuy không ảnh hưởng đến sự phân bố năng lượng của hạt nhân nghiên cứu nhưng có ảnh hưởng đến độ rộng của tín hiệu cộng hưởng từ.

5.2.3. Lượng chất nghiên cứu

Để thu được tín hiệu NMR đủ rõ thì mẫu nghiên cứu cần phải chứa một số lượng hạt nhân có từ tính đủ lớn. Cho nên với phổ NMR đòi hỏi lượng chất nghiên cứu lớn hơn phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại. Lượng chất nghiên cứu cần thiết chịu ảnh hưởng các yếu tố sau:

- Dạng hạt nhân ghi phổ.*
- Hàm lượng tự nhiên của loại hạt nhân.*
- Lượng hạt nhân nghiên cứu trong phân tử.*
- Tần số làm việc và độ nhạy của máy.*

Ví dụ, để ghi phổ PMR ở tần số làm việc 100 MHz (ghi một lần) đòi hỏi 1-20 mg chất nghiên cứu. Máy có độ nhạy càng cao nếu từ trường của máy càng mạnh, khi đó lượng chất nghiên cứu có thể yêu cầu ít hơn. Ví dụ, khi ghi phổ PMR ở tần số ν_0 60 MHz, do từ trường làm việc có tần số bé hơn, đòi hỏi chất lượng chất nghiên cứu lớn hơn khi ghi phổ ở tần số 100 MHz.

§5.3. Sự dịch chuyển hoá học

Trong phân tử, một hạt nhân được bao bọc bằng các điện tử và các hạt nhân có từ tính khác ở lân cận. Do đó, tác dụng thực của từ trường vào hạt nhân nghiên cứu không còn giống với giá trị của từ trường ngoài, nơi đặt mẫu nghiên cứu. Ở đây có hai yếu tố ảnh hưởng đến tác dụng của từ trường ngoài lên hạt nhân nghiên cứu, đó là sự che chắn của đám mây điện tử quanh các hạt nhân nghiên cứu và ảnh hưởng của các hạt nhân có từ tính khác có trong phân tử. Yếu tố đầu gây ra sự dịch chuyển hoá học, yếu tố sau gây sự tách tín hiệu do tương tác spin - spin.

5.3.1. Khái niệm về sự dịch chuyển hoá học

Đây là hiệu ứng của phổ cộng hưởng từ hạt nhân mà các nhà hoá học quan tâm nhất. Vì chính hiệu ứng này do sự che chắn của đám mây điện tử quanh hạt nhân gây ra, tức chính do ảnh hưởng trực tiếp của việc tạo liên kết hoá học.

Thực vậy, do các điện tử che chắn hạt nhân nghiên cứu mà từ trường tác dụng vào hạt nhân nghiên cứu H_{hd} sẽ khác với cường độ H_0 của từ trường ngoài.

$$H_{hd} = H_0 (1 + \sigma_i) \quad \sigma_i - \text{hằng số chắn}$$

Và tần số hấp thụ cộng hưởng từ thực sẽ là:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \gamma H_{hd} = \frac{1}{2\pi} \gamma H_0 (1 + \sigma_i) \quad (5-14)$$

Vậy do sự tạo hợp chất hoá học mà tần số cộng hưởng từ ν_i của hạt nhân nghiên cứu có trong hợp chất hoá học sẽ khác tần số ν_0 của hạt nhân ở trạng thái tự do (!). Và sự lệch tần số

cộng hưởng từ của hạt nhân so với tần số của hạt nhân ở trạng thái tự do được gọi là *sự dịch chuyển hoá học*.

5.3.2. Độ dịch chuyển hoá học

Giá trị σ_i phụ thuộc nhiều yếu tố (*đặc trưng lai hoá, độ âm điện của các nhóm chức bên cạnh hạt nhân,...*), đo được σ_i ta sẽ có các thông tin quan trọng về liên kết hoá học mà hạt nhân tham gia. Thực tế, người ta không đo được giá trị tuyệt đối của σ_i (hoặc H_{hi}) mà chỉ đo được theo cách tương đối.

Giả sử hạt nhân nghiên cứu có hằng số chắn σ_{nc} và một chất chuẩn có hằng số chắn σ_c .

Gọi H_{nc} là cường độ từ trường hiệu dụng của hạt nhân trong chất nghiên cứu; H_c là cường độ từ trường hiệu dụng của hạt nhân trong chất chuẩn. Ta có:

$$H_{nc} = H_o (1 + \sigma_{nc})$$

$$H_c = H_o (1 + \sigma_c)$$

Từ đó:

$$\frac{H_{nc}}{H_o} = 1 + \sigma_{nc} \quad (5-15)$$

$$\frac{H_c}{H_o} = 1 + \sigma_c \quad (5-16)$$

Trừ (5-16) vào (5-15) ta có:

$$\delta = \sigma_{nc} - \sigma_c = \frac{H_{nc} - H_c}{H_o} \quad (5-17)$$

Đại lượng $\sigma_{nc} - \sigma_c$ được gọi là *độ dịch chuyển hoá học*. Công thức (5-17) biểu diễn sự phụ thuộc độ dịch chuyển hoá học theo cường độ của từ trường ngoài. Ta cũng có thể biểu diễn δ phụ thuộc tần số. Từ các phương trình:

$$\nu_{nc} = \frac{1}{2\pi} \gamma H_o (1 + \sigma_{nc})$$

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi} \gamma H_o (1 + \sigma_c)$$

ta dễ dàng đi đến biểu thức:

$$\delta = \sigma_{nc} - \sigma_c = \frac{\nu_{nc} - \nu_c}{\nu_o} \quad (5-18)$$

Công thức (5-18) biểu diễn sự phụ thuộc độ dịch chuyển hoá học theo tần số của từ trường biến thiên tần số ν .

5.3.3. Thang đo độ dịch chuyển hoá học

Trong phương pháp cộng hưởng từ proton người ta hay dùng chất chuẩn là tetrametylsilan (viết tắt là TMS) có công thức $(CH_3)_4Si$. Sở dĩ người ta hay chọn TMS là chất chuẩn vì các lý do sau đây:

1. Tetrametylsilan cho một tín hiệu hẹp tương ứng với cường độ của từ trường ngoài lớn nhất (khi quét theo từ trường) so với tín hiệu của đa số hợp chất hữu cơ.
2. Tetrametylsilan khá trơ về mặt hoá học nên có thể trộn nó với bất cứ hợp chất hoá học nào mà không sợ các hiệu ứng phụ, do đó thích hợp cho việc chọn làm chất nội chuẩn.
3. Do hàm lượng của proton trong TMS lớn nên ta có thể thêm vào mẫu nghiên cứu một lượng nhỏ TMS cũng cho được tín hiệu PMR có cường độ đủ lớn.
4. Vị trí của tín hiệu PMR của TMS ít phụ thuộc dung môi.
5. Nhược điểm cơ bản của TMS là nhiệt độ sôi thấp ($t_s = 27^\circ C$) và không trộn lẫn với nước.

Do nhược điểm trên, khi cần làm việc ở nhiệt độ cao người ta thay TMS bằng hexametyldisiloxan và 1,1', 3,3', 5,5'- hexakis (tridotêrometyl)-1,3,5-trisilaxyclohexan. Để đo trong dung dịch nước người ta có thể dùng natri-3-(trimetylsilyl) propansunfonat hay natri-3-(trimetylsilyl) tetradotêripropyonat làm chất chuẩn. Cũng như TMS, các chất nêu sau cũng cho một tín hiệu PMR duy nhất.

Dựa vào (5-18) ta có:

$$\delta = \sigma_{nc} - \sigma_c = \frac{\nu_{nc} - \nu_c}{\nu_o} = \frac{\Delta}{\nu_o} \quad (5-19)$$

trong đó: Δ - khoảng cách giữa tín hiệu mẫu nghiên cứu và tín hiệu chất chuẩn. Giá trị của Δ được tính bằng Hz, còn giá trị ν_o là tần số làm việc của máy đo bằng MHz.

$$\text{Giả sử } \nu_o = a \text{ (MHz)} = a \cdot 10^6 \text{ (Hz)}$$

Theo (5-9) ta có:

$$\sigma = \frac{\Delta(\text{Hz})}{\nu_o(\text{MHz})} = \frac{\Delta(\text{Hz})}{a \cdot 10^6(\text{Hz})} = \frac{\Delta}{a} \cdot 10^{-6} = K \cdot 10^{-6}$$

Nếu chọn δ là đại lượng không thứ nguyên thì số đo của δ bằng $K \cdot 10^{-6}$. Nếu chọn 10^{-6} làm đơn vị thì số đo của δ chính bằng K. Đơn vị 10^{-6} gọi là đơn vị một phần triệu, viết tắt bằng ppm (lấy ba phụ âm đầu của ba từ tiếng Anh part per million).

Người ta gọi thang đo độ dịch chuyển này là thang δ có đơn vị ppm (ppm là đơn vị không thứ nguyên giá trị độ dịch chuyển hoá học đo theo thang đo δ độc lập với điều kiện đo).

Khi chọn TMS làm chất chuẩn thì tín hiệu PMR của TMS được lấy làm gốc và đánh số 0. Các tín hiệu PMR của đa số hợp chất hữu cơ ở bên trái tín hiệu của TMS. Vậy nếu xét cả dấu thì tín hiệu PMR của đa số hợp chất hữu cơ có dấu âm.

Trước đây bên cạnh thang δ người ta còn dùng thang:

$$\tau = 10 + \delta \quad (5-21)$$

Thực chất của thang τ là dịch chuyển gốc trục về bên trái đơn vị khi chọn TMS làm chất chuẩn. Với thang τ thì TMS không phải có độ dịch chuyển bằng 0 mà bằng 10.

§5.4. Tín hiệu PMR và cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ

5.4.1. Các proton tương đương

Các proton không chỉ bị chắn khác nhau trong các phân tử hợp chất khác nhau mà còn khác nhau trong giới hạn một phân tử. Ví dụ, ta xét trường hợp các proton trong phân tử rượu etylic $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

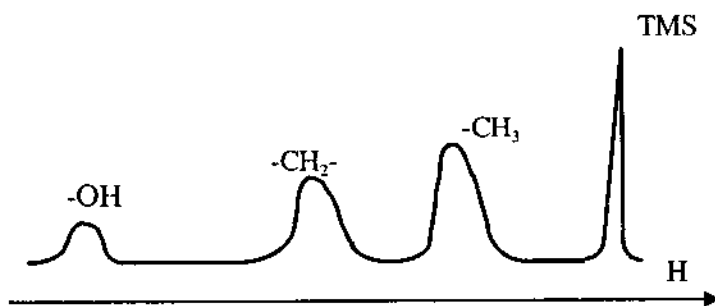
Các proton ở đây tham gia tạo liên kết ở ba nhóm khác nhau: -OH , $\text{-CH}_2\text{-}$, -CH_3 .

Proton tham gia tạo liên kết trong nhóm OH bị chắn yếu nhất (do nguyên tử oxy có độ âm điện mạnh nên đám mây điện tử lệch về nguyên tử oxy nên tác dụng chắn yếu đối với proton). Các proton trong nhóm -CH_3 bị chắn mạnh nhất, còn proton nhóm $\text{-CH}_2\text{-}$ ở vị trí trung gian. Điều cần chú ý là cường độ tín hiệu cũng tỉ lệ với 1:2:3 là số nguyên tử H tham gia tạo liên kết trong mỗi nhóm. Vậy trong phân tử rượu etylic có ba loại proton tham gia tạo các nhóm, mỗi loại proton cùng chịu tác dụng chắn của điện tử giống nhau, ta gọi các proton tham gia cùng một nhóm là các proton tương đương. Các proton khác loại được gọi là các proton không tương đương.

5.4.2. Phổ PMR và cấu tạo phân tử

Như vậy các proton tương đương chịu tác dụng chắn của các điện tử trong liên kết giống nhau vì vậy chúng cho các tín hiệu cộng hưởng từ PMR giống nhau. Do đó, trong phân tử có bao nhiêu loại proton tương đương sẽ cho bấy nhiêu tín hiệu PMR. Ví dụ, với các máy có năng suất phân giải thấp chỉ ghi được tín hiệu của các proton tương đương thì với phân tử $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ta có ba tín hiệu PMR.

Proton của nhóm OH bị chắn yếu nhất nên sẽ cho tín hiệu PMR ở miền từ trường yếu. Proton của nhóm -CH_3 cho tín hiệu miền có cường độ từ trường mạnh, còn proton của nhóm $\text{-CH}_2\text{-}$ cho tín hiệu ở miền có cường độ từ trường trung bình (hình 5-6).

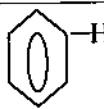


Hình 5-6. Tín hiệu cộng hưởng từ của rượu etylic.

Vậy độ dịch chuyển hoá học phản ánh trạng thái của proton tham gia các liên kết hoá học. Độ dịch chuyển hoá học là một đại lượng quan trọng nhất để đo đạc trong cộng hưởng từ. Các proton không tương đương chịu tác dụng chắn của điện tử khác nhau, vì thế chúng cho các tín hiệu riêng biệt ở trong phổ. Như vậy độ dịch chuyển hoá học chứa các thông tin về số lượng và kiểu các proton có trong phân tử.

Phân tích phổ PMR của nhiều hợp chất hữu cơ cho thấy giá trị của độ dịch chuyển hoá học là đại lượng đủ đặc trưng cho các proton trong các liên kết hoá học. Trong đa số trường hợp độ dịch chuyển hoá học của proton do các điện tử bao bọc nó, kể các liên kết ở 2-3 liên kết gần nó quyết định. Trong một trường hợp người ta quan sát thấy độ dịch chuyển hoá học của proton thay đổi trong khoảng khá hẹp. Ví dụ, proton của nhóm metoxyl trong các hợp chất không phụ thuộc phân tử chứa nhóm đó. Proton của olefin có δ trong khoảng 4,0-6,5... Bảng 5-2 nêu lên độ dịch chuyển hoá học của vài nhóm có chứa proton.

Bảng 5-2. Độ dịch chuyển hoá học của vài loại proton

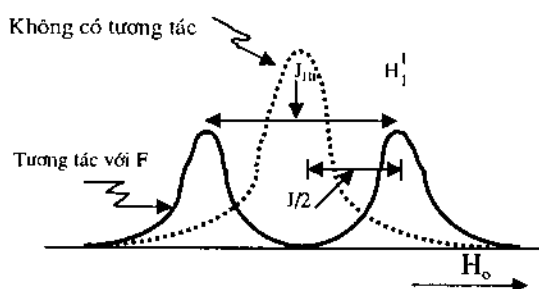
Loại proton	δ (ppm)	Loại proton	δ (ppm)
$\text{CH}_3\text{-C}$	0,9		
$\text{CH}_3\text{-C-C=C}$	1,1	C-CH-C	1,5
$\text{CH}_3\text{-C-O}$	1,4	-CH-CH-C=O	2,0
$\text{CH}_2\text{-C=C}$	1,6	-CH-Ar	3,0
$\text{CH}_3\text{-Ar}$	2,3	-CH-C-Cl	2,0
$\text{CH}_3\text{-O-Ar}$	3,8	-CH-C-Br	1,9
$\text{CH}_3\text{-N}$	2,3	-CH-Cl	4,0
$\text{CH}_2\text{-Cl}$	3,0	-CH-Br	4,1
$\text{CH}_3\text{-Br}$	2,7	=CH (olefin)	4÷6,5
$\text{-C-CH}_2\text{-C}$	1,3		7,2
$\text{-C-CH}_2\text{-C=C}$	1,7		
$\text{-C-CH}_2\text{-Ar}$	2,7		
$\text{-CH}_2\text{-Cl}$	3,4	CHCl_3	7,25
$\text{-CH}_2\text{-Br}$	3,4	H_2O	≈5,0

5.4.3. Tương tác spin - spin và phổ PMR năng suất phân giải cao

Độ dịch chuyển hoá học là thông tin đầu tiên của tín hiệu PMR về cấu trúc của proton trong phân tử. Với các máy có năng suất phân giải cao, tín hiệu PMR còn có đặc trưng quan trọng khác là cấu trúc tế vi. Cấu trúc tế vi là sự tách tín hiệu PMR do tác dụng của hạt nhân có từ tính ($I \neq 0$) bên cạnh hạt nhân đang xét gây ra (ví dụ proton không tương đương bên cạnh). Ví dụ, hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$, dưới tác dụng của từ trường ngoài (từ trường H_0) sẽ xuất hiện hai momen từ $m_I = -\frac{1}{2}$ và $m_I = +\frac{1}{2}$. Momen từ $m_I = -\frac{1}{2}$ sẽ làm tăng tác dụng của từ trường ngoài và momen từ $m_I = +\frac{1}{2}$ sẽ làm giảm tác dụng của từ trường ngoài lên hạt nhân đang xét. Vậy với tác dụng hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ sẽ tách tín hiệu PMR của proton đang xét thành hai tín hiệu và tạo nên cấu

trúc tế vi của tín hiệu PMR. Vì xác suất để hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$ có các momen từ $m_I = -\frac{1}{2}$ và $m_I = +\frac{1}{2}$ dưới tác dụng của từ trường ngoài H_0 là như nhau như ở hình 5-7. Khoảng cách J giữa hai tín hiệu tế vi được gọi là hằng số tách tế vi và được đo bằng đơn vị ppm hay đơn vị hec. Giá trị J phụ thuộc hạt nhân tương tác, nhưng không phụ thuộc cường độ từ trường ngoài.

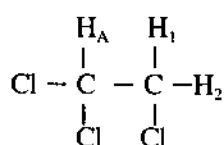
Ví dụ, hằng số tách tế vi của phân tử HF là 615 hec không phụ thuộc cường độ từ trường ngoài H_0 . Vì mỗi hạt nhân H_1^1 hay F_9^{19} cho lực tương tác cộng hưởng từ như nhau dưới tác dụng của từ trường ngoài nên hằng số tách tế vi của nguyên tử F đối với proton hay ngược lại nên cấu trúc tế vi của tín hiệu NMR là như nhau ($J_{HF} = J_{FH}$) cho cả hai trường hợp.



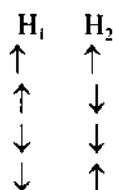
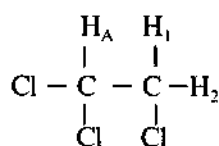
Hình 5-7. Sự tách tế vi của phân tử HF.

Có nhiều trường hợp tương tác spin - spin cho những hằng số tách khá bé nên người ta không quan sát thấy như ở các hợp chất có chứa Cl, Br, I. Ví dụ, J_{HBr} , J_{HBr} và J_{HI} rất bé nên trong thực tế không quan sát thấy tương tác spin - spin.

Số pic của cấu trúc tế vi của phổ NMR phụ thuộc số spin và cách sắp xếp các momen từ m_I dưới tác dụng của từ trường ngoài. Ví dụ, với phân tử:



ta ký hiệu $m_I = +\frac{1}{2}$ là $\uparrow$ và $m_I = -\frac{1}{2}$ là $\downarrow$ thì tương tác của proton H_1 và H_2 bên cạnh H_A sẽ được trình bày như dưới đây:



như vậy có thể có 4 tổ hợp trạng thái spin sau đây:

Tổ hợp spin	Hiệu ứng tổng cộng
$\uparrow \quad \uparrow$	$\frac{J}{2} + \frac{J}{2} = J$
$\downarrow \quad \downarrow$	$-\frac{J}{2} - \frac{J}{2} = -J$
$\uparrow \quad \downarrow$	$+\frac{J}{2} - \frac{J}{2} = 0$
$\downarrow \quad \uparrow$	$-\frac{J}{2} + \frac{J}{2} = 0$

Ta thử xét có bao nhiêu pic xuất hiện trong cấu trúc tế vi của proton H_A . Chú ý rằng ta sẽ không quan sát được J_{HCl} và do đó có 3 kiểu sắp xếp spin khác nhau của các proton H_1 và H_2 . Vì xác suất của trạng thái $m_1=+\frac{1}{2}$ và $m_1=-\frac{1}{2}$ là như nhau nên ta có thể tiên đoán có 3 pic trong cấu trúc tế vi của hạt nhân H_A . Số pic trong cấu trúc tế vi của tín hiệu PMR (NMR) được gọi là độ bội của tín hiệu PMR.

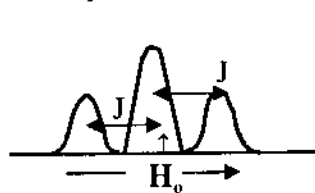
Trong phổ PMR có thể có loại pic đơn (không có tương tác spin - spin), pic kép, pic có độ bội là ba, bốn,..., pic đa bội (có nhiều pic con).

5.4.4. CƯỜNG ĐỘ TÍN HIỆU PHỔ PMR

Cường độ tín hiệu PMR được đo bằng diện tích pic tương ứng. Cường độ tín hiệu đo bằng diện tích tín hiệu gọi là cường độ tích phân, trong đó cường độ tín hiệu có thể đo từ nhiều pic nếu có tương tác spin - spin. Nhiều máy NMR có lắp tích phân kế để đo cường độ tích phân, nhưng nếu không có tích phân kế, người ta có thể đo cường độ tín hiệu bằng cách xác định diện tích bằng đồ thị. Trong nhiều trường hợp ta có thể ước lượng cường độ tín hiệu bằng cách xác định diện tích bằng đồ thị. Trong nhiều trường hợp người ta lại có thể ước lượng cường độ tín hiệu dựa vào đo chiều cao của các pic. Dù rằng phương pháp đo cường độ dựa vào chiều cao của pic đôi khi có thể mắc sai lầm, nhưng nói chung vẫn có ích cho việc giải quyết nhiều vấn đề về phân tích cấu trúc phân tử.

Cường độ tín hiệu phổ PMR nói chung phụ thuộc nhiều vào các điều kiện vật lý (như cường độ từ trường ngoài H_0 , nhiệt độ, tần số dao động chuẩn ν_0 ,...), nhưng cường độ của tín hiệu cũng phụ thuộc số proton tương đương trong các nhóm chức. Các pic có cấu trúc tế vi thì diện tích ở mỗi pic của cấu trúc tế vi tỉ lệ với spin tổng hợp của các tương tác spin - spin. Ví dụ, với hợp chất C_2H_5Cl , đã nêu ở trên thì pic tương ứng với spin tổng hợp bằng không ($\uparrow\downarrow$ và $\downarrow\uparrow$) gấp đôi diện tích của các tương tác khác ($\downarrow\downarrow$ và $\uparrow\uparrow$ tương ứng với hiệu ứng tổng hợp $-J$ và $+J$). Nhờ các đặc điểm về cường độ tín hiệu người ta có thể nhận biết một số hợp chất hữu cơ có cấu trúc đơn giản.

Hình 5-8 trình bày cấu trúc tế vi của các proton H_A đối với hai proton H_1 và H_2 . Tỉ lệ diện tích các pic là 1:2:1.



Hình 5-8



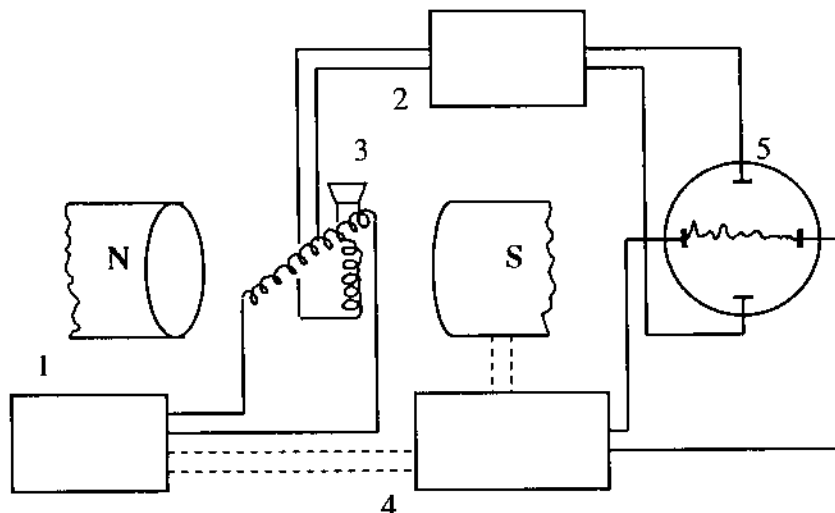
Hình 5-9. Tín hiệu PMR của rượu etylic với máy có năng suất phân giải cao.

Hình 5-9 trình bày tín hiệu PMR của phân tử rượu etylic với máy có năng suất phân giải cao. Nghiên cứu tương tác spin - spin cho phép đánh giá yếu tố ảnh hưởng của các nhóm chức trong phân tử, một yếu tố quan trọng trong nghiên cứu cấu trúc phân tử.

§5.5. Ứng dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân

5.5.1. Máy cộng hưởng từ hạt nhân

Về nguyên lý máy cộng hưởng từ hạt nhân có cấu tạo như ở hình 5-8.



Hình 5-10. Sơ đồ nguyên lý máy cộng hưởng từ hạt nhân:

1- máy phát tần số ν_0 ; 2- máy thu tín hiệu; 3- cuộn cảm kép; 4- bộ điều khiển quét từ trường H; 5- dao ký điện tử - bộ ghi.

Bộ phận chính của máy là nam châm mạnh cho từ trường đều cường độ H để gây hiệu ứng nén hạt nhân. Sau đó nhờ một nguồn phát sóng radio G cung cấp sóng radio có năng lượng ΔE . Khi tần số máy phát radio bằng tần số cộng hưởng (xác định theo (5-11)) thì hạt nhân nghiên cứu đi vào trạng thái cộng hưởng và có trao đổi năng lượng giữa nguồn và mẫu. Nếu hạt nhân nhận năng lượng để chuyển sang trạng thái kích thích (ví dụ với proton thì hạt nhân từ trạng thái $m_I = +1/2$ sang trạng thái $m_I = -1/2$) tức là xảy ra hiện tượng hấp thụ cộng hưởng. Mẫu nghiên cứu được đặt trong lòng cuộn cảm L, cuộn này lại được đặt giữa hai cực của nam châm. Khi xảy ra hiện tượng hấp thụ cộng hưởng thì năng lượng được chất nghiên cứu hấp thụ làm điện trở của khung giảm đi và do đó điện thế giữa hai nút E giảm đi. Sự thay đổi điện thế được khuếch đại và sẽ được ghi bằng máy ghi thích hợp.

5.5.2. Kỹ thuật thực nghiệm

1. **Chuẩn bị mẫu nghiên cứu:** Lượng mẫu chất nghiên cứu từ 1-20mg và thường ở trạng thái lỏng. Nếu là chất rắn thì phải hoà tan trong một dung môi không chứa proton (ghi phổ PMR), ví dụ, CCl_4 , CS_2 , C_2Cl_4 , CDCl_3 , v.v... Mẫu được chứa trong bóng thuỷ tinh kín, đường kính ngoài 5mm, dài 100-150mm.
2. **Chọn chất chuẩn:** Thông thường hay dùng chất chuẩn tetrametylsilan.

3. **Chọn chế độ ghi phổ:** Bao gồm các bước chọn chế độ tạo từ trường đều, chọn chế độ tạo mẫu, chọn cường độ của sóng radio.
4. **Giải phổ:** Khi phân tích phổ PMR của hợp chất chưa biết, việc đầu tiên là phải loại bỏ tín hiệu của tạp chất và tín hiệu do nhiễu của máy. Để phân định tín hiệu tạp chất người ta thường so sánh phổ nghiên cứu với phổ của dung môi. Tốt nhất là ghi 2-3 phổ để có đủ tín hiệu về sự lặp lại của tín hiệu.

Dựa vào tín hiệu PMR, phân định sơ bộ một số nhóm chức trong phân tử chất nghiên cứu.

Nhóm metyl thực tế có các proton luôn tương đương. Các proton của nhóm này ít bị proton hoặc các hạt nhân có từ tính khác ảnh hưởng làm sai lệch. Nhóm metyl dù cho ở cạnh bất kỳ nhóm chức nào (như nguyên tử cacbon bậc bốn, khi có các nhóm phenyl hay cacbonyl, khi có nguyên tử nitơ không nối trực tiếp với proton, v.v...) bao giờ cũng cho vạch hẹp, cường độ lớn. Việc phân tích phổ PMR thường bắt đầu từ việc phân định nhóm $-CH_3$. Các đám vạch phức tạp bị tách yếu (máy có năng suất phân giải cao) trong khoảng 0,8-1,5 ppm thường thuộc các nhóm ankyl thường. Các đám tín hiệu rộng dạng hình cái chuông ở 1,0-4,0 ppm thường liên quan đến sự có mặt của nhóm amin. Vạch ba ở 1,2-1,4 ppm hay vạch bốn ở miền từ trường nhỏ, đa số trường hợp chứng tỏ sự có mặt của nhóm etyl với các nguyên tử có độ âm điện lớn. Các vạch đơn hay tách yếu ở 9,0-10,0 ppm chứng tỏ có nhóm andehyt.v.v...

Sau khi có phân định sơ bộ người ta dẫn đi đến các chi tiết và phân định chính xác hơn sau khi đã xét mọi yếu tố.

Tóm lại vấn đề giải phổ bao giờ cũng là vấn đề phức tạp đòi hỏi phải có kinh nghiệm mới phân định đúng đắn được.

5.5.3. Ứng dụng phổ PMR trong hoá hữu cơ

Vì trong hợp chất hữu cơ phổ biến chứa nguyên tử hydro, nên trong hoá hữu cơ người ta hay dùng phổ cộng hưởng từ proton. Đôi khi cần người ta cũng dùng phổ cộng hưởng từ của hạt nhân ^{13}C . Người ta ứng dụng phổ PMR để nghiên cứu các hợp chất hữu cơ trong các lĩnh vực sau đây:

1. Ứng dụng phổ PMR để xác định cấu trúc

Phương pháp xác định cấu trúc nhờ phổ PMR rất đa dạng. Trong một số trường hợp có thể thiết lập công thức cấu trúc trên cơ sở số liệu phổ PMR và phân tích nguyên tố. Nhưng thông thường thì cần phải xét phổ PMR cùng với các tính chất hoá học cũng như phổ hồng ngoại.

Qua phân tích nguyên tố người ta xác định được công thức nguyên của hợp chất. Các số liệu phổ PMR có thể cho biết các nhóm chức chứa hydro trong phân tử. Việc phân tích các đám phổ với các máy có năng suất phân giải cao sẽ biết vị trí tương đối của các nhóm chức và dạng hình học của các phân tử.

2. Ứng dụng phổ PMR vào quá trình đồng nhất chất

Thường thì với phương pháp phổ PMR quá trình đồng nhất chất hay gắn với việc nghiên cứu cấu trúc. Tuy nhiên đôi khi cũng cần phải tiến hành quá trình đồng nhất một chất nghiên cứu nào đó với một chất giả định. Trong trường hợp này thường tiến hành bằng cách so sánh phổ của mẫu nghiên cứu với phổ chuẩn trong atlas. Đương nhiên là phổ nghiên cứu phải được ghi cùng

điều kiện với mẫu chuẩn. Nếu dạng của hai phổ đồng nhất với nhau hoặc gần đồng nhất thì có thể xem hai hợp chất cùng loại với nhau.

3. Ứng dụng phổ PMR vào quá trình phân tích định lượng

Khi ứng dụng phổ PMR trong quá trình phân tích định lượng phải chú ý đến ảnh hưởng của trạng thái bão hoà đến diện tích của tín hiệu. Thực tế người ta chọn điều kiện để ít xảy ra trạng thái bão hoà.

Ở đây việc xác định định lượng một hợp chất nào đó dựa vào xác định định lượng hydro của một nhóm nào đó chứa trong chất nghiên cứu. Lượng hydro của nhóm lại tỉ lệ với cường độ tín hiệu PMR của nhóm đó. Đo được cường độ tín hiệu PMR sẽ suy ra hàm lượng chất nghiên cứu trong mẫu. Việc tính hàm lượng chất nghiên cứu có thể thực hiện theo phương pháp thêm hoặc phương pháp đường chuẩn.

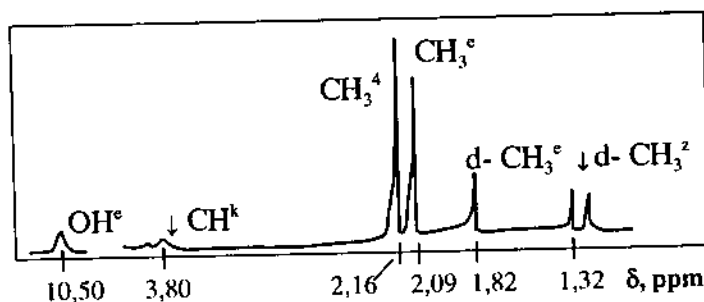
Dựa vào đặc điểm là cường độ tín hiệu chỉ phụ thuộc tỉ lệ nhóm đó trong mẫu, người ta xây dựng phương pháp định lượng theo phổ PMR không xây dựng đường chuẩn. Tuy nhiên, phương pháp không đường chuẩn chỉ tiến hành thuận lợi khi các tín hiệu cô lập, việc đo diện tích của tín hiệu không bị ảnh hưởng các tín hiệu khác. Vì vậy việc phân tích định lượng không đường chuẩn cho đến nay còn bị hạn chế. Đối với các nhóm chức không chứa proton ($C=O$, $-O-C=O$, $-NO$, ...), người ta có thể tiến hành gián tiếp qua tín hiệu của proton ở vị trí α so với nhóm đó.

Một trong những khó khăn của việc phân tích định lượng các nhóm chức là proton của nhiều nhóm chức ($-OH$, $-COOH$, $-NH$, $-SH$, ...) có thể tham gia phản ứng trao đổi. Vì vậy, ví dụ khi có mặt một lượng không đáng kể nước thì cường độ tín hiệu cũng tăng lên nhiều lần làm giảm độ chính xác của phép phân tích.

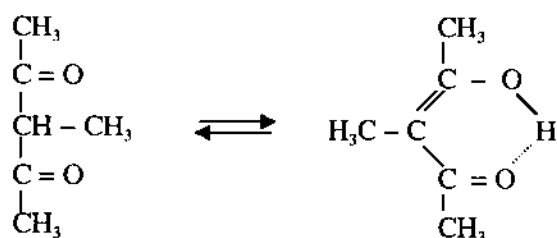
4. Phổ PMR và đồng phân tautome

Ngày nay phổ PMR được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu đồng phân tautome. Ưu điểm quan trọng của phổ PMR so với phổ khác là xác định hằng số cân bằng tautome không cần ghi trước phổ của từng dạng tautome tinh khiết. Ở đây dễ dàng tính hằng số cân bằng khi so sánh cường độ các tín hiệu của từng thành phần hỗn hợp.

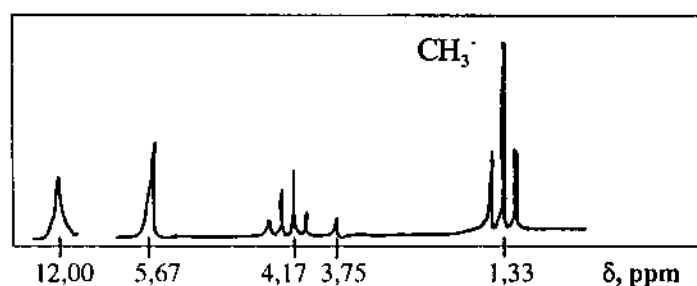
Ví dụ, từ tỉ số diện tích các tín hiệu của CH_3 - xeton và CH_3 - enol của α -metyl-axetylaxeton (hình 5-11) người ta tính được trong hỗn hợp có 30% enol.



Hình 5-11. Phổ PMR của α -metyl-axetylaxeton.



Tương tự đối với este etyl triflo axetat tính theo tỉ lệ diện tích các tín hiệu của nhóm CH-enol và CH₂-xeton, ta tính được có 89% enol trong hỗn hợp (hình 5-12).



Hình 5-12. Phổ PMR của este etyltriflo axetat.

Ngoài các ứng dụng kể trên phổ PMR nói riêng và phổ NMR nói chung còn được ứng dụng để nghiên cứu hoá lập thể, nghiên cứu động học phản ứng,... Tuy nhiên, các chiều hướng này cho đến nay vẫn còn gặp khó khăn, nên chỉ ứng dụng được cho một số trường hợp riêng.

5.5.4. Ứng dụng phổ PMR trong hoá vô cơ

Đối với các hợp chất vô cơ, ngoài phổ proton người ta hay dùng hiện tượng cộng hưởng từ của các hạt nhân khác như ¹⁹F, ³¹P. Một số trường hợp người ta cũng dùng phổ NMR của các hạt nhân ¹³C, ¹¹B, ¹⁷O, ¹⁵N, ⁵⁹Co. Để thu được phổ NMR của các hạt nhân khác nhau, ta phải thay đổi thiết bị, nghĩa là dùng các tần số radio khác nhau phù hợp cho từng nguyên tố. Đối với các hợp chất có hạt nhân cho tín hiệu cộng hưởng từ, người ta trực tiếp ghi tín hiệu cộng hưởng từ của hợp chất. Với các chất không chứa hạt nhân cho tín hiệu cộng hưởng từ, người ta có thể ghi gián tiếp. Ví dụ, người ta có thể ghi phổ PMR của hydrua kim loại, qua đó nghiên cứu đặc trưng của từng hydrua kim loại.

Người ta cũng ghi phổ PMR để nghiên cứu phức của kim loại với các ligan có chứa hydro hoặc bản thân hydro là ligan. Ở đây qua sự tách tín hiệu do sự tách spin - spin có thể đưa đến các kết luận hữu ích về liên kết của kim loại với ligan. Ví dụ, phổ $\text{HRh}(\text{CN})_5^{3-}$ là vạch kép, tâm của nó chuyển dời 15,6 ppm về phía từ trường mạnh so với tín hiệu của H₂O. Sự tách và dịch chuyển tín hiệu cho thấy có liên kết giữa ion kim loại Rh và hydro.

Trên đây đã nêu kết quả vài ứng dụng phổ NMR trong việc nghiên cứu hợp chất vô cơ. So với việc vận dụng NMR vào hoá hữu cơ thì việc vận dụng ở đây còn hạn chế rất nhiều. Tình trạng đó có liên quan đến khó khăn chế tạo các máy cộng hưởng từ thích hợp cho nhiều hạt nhân.

§5.6. Phổ cộng hưởng từ điện tử

5.6.1. Khái niệm hiện tượng cộng hưởng từ điện tử

Phổ cộng hưởng từ điện tử được nhà vật lý Zavoiski phát hiện từ năm 1944. Phổ cộng hưởng từ điện tử (thường viết tắt là EPR) liên quan đến trạng thái của điện tử trong từ trường. Chúng ta biết điện tử có spin $S = \frac{1}{2}$ ứng với các số lượng tử momen góc $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Khi không có từ trường sẽ có trạng thái suy biến về năng lượng cấp hai. Khi đặt điện tử vào từ trường thì sẽ mất trạng thái suy biến về năng lượng. Mức năng lượng thấp ứng với trạng thái momen từ của điện tử định hướng theo từ trường tương ứng với $m_s = -\frac{1}{2}$. Trạng thái năng lượng cao ứng với $m_s = +\frac{1}{2}$ và momen từ định hướng ngược chiều với chiều của từ trường ngoài. Bước chuyển năng lượng này ứng với hệ thức:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_0, \quad (5-22)$$

trong đó: h - hằng số Planck; ν - tần số bức xạ hấp thụ cộng hưởng; β - số magneton Bo; g - hệ số tách phổ Landé; H_0 - cường độ của từ trường.

Ta có thể tính được β từ một số hằng số vật lý:

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc}; \quad (\beta = 9,274096 \pm 0,000050 \cdot 10^{-21} \text{ ec/G})$$

trong đó: e - điện tích của điện tử; h - hằng số Planck; m - khối lượng điện tử; c - vận tốc ánh sáng.

Còn g là hệ số phụ thuộc cấu tạo điện tử của phân tử. Với các điện tử tự do, người ta tính được $g = 2,0023$. Trong nhiều gốc tự do giá trị g của điện tử không ghép đôi có giá trị gần với giá trị vừa nêu. Nhưng ở các ion kim loại thì giá trị của g khác nhiều so với giá trị g của điện tử tự do.

Trong trường hợp chung g phụ thuộc sự định hướng của phân tử có điện tử không ghép đôi với phương của từ trường. Trong dung dịch và trong pha khí do phân tử chuyển động tự do, g có giá trị trung bình cho mọi hướng có thể của phân tử. Nhưng ở trạng thái tinh thể thì chuyển động của phân tử bị hạn chế. Sự định hướng của phân tử với phương của từ trường phụ thuộc sự định hướng của tinh thể với phương của từ trường.

Nếu gốc hay ion thuận từ (có điện tử chưa ghép đôi) ở trong các tinh thể thuộc hệ đối xứng cao như hệ lập phương, giá trị g không phụ thuộc sự định hướng của tinh thể. Người ta gọi chúng có tính đẳng hướng. Trong hệ thống tinh thể có bậc đối xứng thấp, giá trị g phụ thuộc sự định hướng của tinh thể, chúng có tính dị hướng. Giá trị của g rất nhạy với sự thay đổi trạng thái đối xứng. Chỉ cần một sự méo mó rất nhỏ trong đối xứng (phương pháp Röntgen không quan sát thấy) cũng gây sự sai lệch của giá trị g đo được.

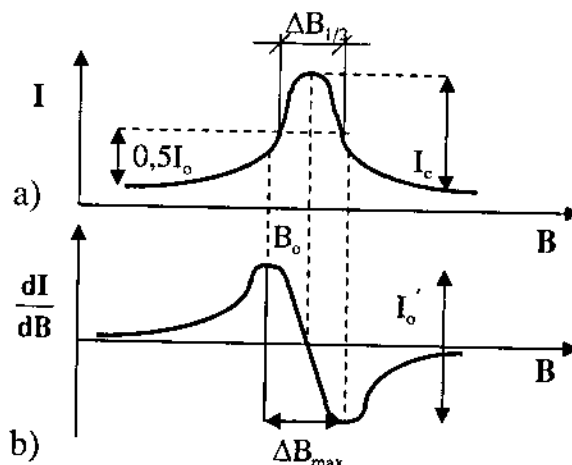
Do đó hệ số g là một đại lượng hết sức đặc trưng cho trạng thái của điện tử. Do tương tác spin - orbital của điện tử không ghép đôi, thừa số g phụ thuộc cấu trúc phân tử hay nguyên tử cũng như trạng thái bao bọc của chúng. Vì vậy nghiên cứu, đo các giá trị của g sẽ cho ta các thông tin về cấu trúc vật chất.

5.6.2. Tín hiệu cộng hưởng từ và đặc điểm

Như đã trình bày ở trên, khi đặt điện tử vào từ trường đủ mạnh thì điện tử bị mất trạng thái suy biến về năng lượng và chia thành hai phân mức. Phân mức thấp ứng với $m_s = -\frac{1}{2}$ và phân mức cao ứng với $m_s = +\frac{1}{2}$. Nếu ta cấp năng lượng cho hệ thống bằng bức xạ điện từ thoả mãn điều kiện (5-22) thì điện tử có thể chuyển mức năng lượng từ mức thấp lên mức cao và ta sẽ có hiện tượng hấp thụ cộng hưởng từ điện tử. Dùng máy có cơ cấu giống với hình 5-8 ta có thể ghi tín hiệu cộng hưởng này mà người ta gọi là tín hiệu cộng hưởng từ điện tử (*tín hiệu EPR*).

Về bản chất phổ EPR cũng giống như phổ NMR đều dựa trên hiện tượng hấp thụ cộng hưởng từ. Tuy nhiên, so với phổ NMR phổ EPR có một số đặc điểm sau:

- Điểm khác biệt đầu tiên là tần số cộng hưởng. Vì momen từ của điện tử hàng nghìn lần lớn hơn momen từ của hạt nhân (*hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$*) nên tần số cộng hưởng của phổ EPR không phải là tần số radio như ở phổ NMR mà ở trong miền sóng viba của thang bức xạ điện từ. Ví dụ, momen từ của điện tử là 9270.10^{24} ec/G trong khi momen từ của proton là $14,1.10^{24}$ ec/G và trong từ trường 10000 G, tần số cộng hưởng EPR là 28000 MHz (*khi điện tử có $g=2$*) khác với tần số 40 MHz của phổ PMR.
- Đặc điểm khác biệt thứ hai là cách ghi phổ. Trong phổ EPR ít ghi phổ theo kiểu đường cong hấp thụ (*trực tiếp ghi độ hấp thụ, trực hoành ghi cường độ từ trường*) (hình 5-13a) mà ghi ở dạng phức tạp hơn. Phổ là đường cong đạo hàm bậc một của đường hấp thụ (hình 5-13b). Bằng cách ghi này người ta tăng được độ chính xác của việc xác định vị trí cực đại cũng như độ rộng của đám phổ.



Hình 5-13. Các dạng phổ EPR:
a) dạng vi phân; b) dạng tích phân.

Từ các đặc điểm nói trên đưa đến sự khác biệt về cấu trúc máy của phổ EPR so với phổ NMR.

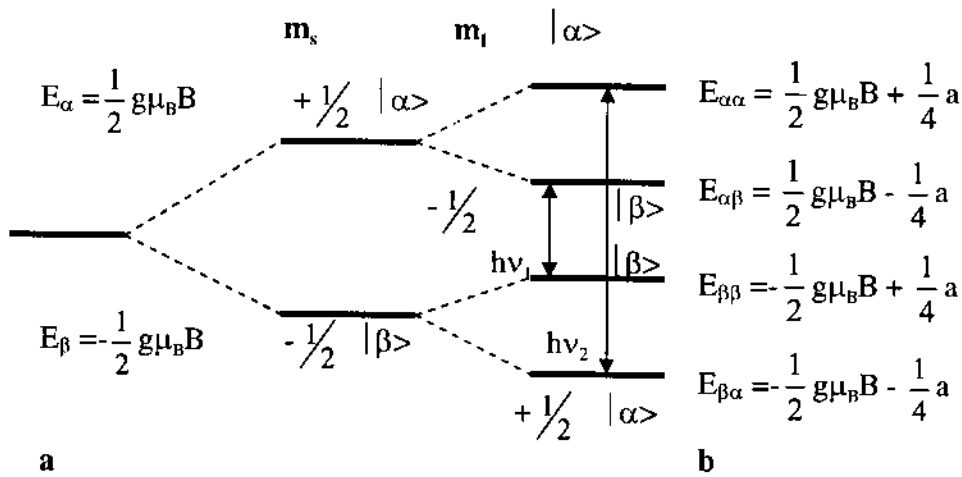
Ví dụ, bộ phát sóng G của phổ EPR không thể dựa trên nguyên lý khung dao động đơn giản R-C mà phải dùng đèn phát sóng siêu cao tần. Hoặc khi ghi dạng vi phân phải dùng bộ tách sóng riêng.

Dù phổ EPR cũng như NMR có thể quét theo từ trường hay quét theo tần số, nhưng thông thường ở phổ EPR người ta thực hiện quét theo từ trường.

Việc xác định giá trị g của vạch đối xứng, thực hiện tại điểm cực trị của đường cong hấp thụ hay tương ứng với điểm đạo hàm bằng không (*đường vi phân*). Đo tần số cộng hưởng ứng với cường độ từ trường tại điểm đó ta tính g theo (5-22).

5.6.3. Cấu trúc siêu tế vi

Một đặc điểm nữa của phổ EPR là có sự tách siêu tế vi, do tương tác spin điện tử không ghép đôi với hạt nhân có spin I ở gần nó. Như đã biết hạt nhân có spin $I \neq 0$ khi đặt vào từ trường sẽ tách thành $2I+1$ sự định hướng có thể so với phương của từ trường. Vì vậy khi điện tử không ghép đôi ở gần hạt nhân có spin I , do tương tác sẽ tách thành $2I+1$ thành phần, đó là lý do xuất hiện cấu trúc siêu tế vi.



Hình 5-14. Sơ đồ mức năng lượng điện tử khi tương tác với hạt nhân có $I = \frac{1}{2}$:
a- mức năng lượng điện tử trong từ trường; b- sự tách mức năng lượng do ảnh hưởng của hạt nhân $I = \frac{1}{2}$ và các bước chuyển năng lượng.

Ta thử xét trường hợp đơn giản nhất là nguyên tử hydro có $I = \frac{1}{2}$. Hai mức năng lượng của điện tử tự do (ứng với $g=2,0023$) biểu diễn trên hình 5-14a ứng với $m_s = -\frac{1}{2}$ và $m_s = +\frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}$ định hướng theo chiều của H_0 và $m_s = +\frac{1}{2}$ định hướng ngược chiều với H_0 .

Với mỗi giá trị của momen góc spin của điện tử cũng tương tác với mỗi số lượng tử spin m_I của hạt nhân $m_I = \pm \frac{1}{2}$ do đó xuất hiện bốn mức năng lượng khả dĩ (hình 5-14b). Dựa vào lý luận điện tử học ta có thể tiên đoán: sự tương tác của $m_I = -\frac{1}{2}$ với momen $m_s = +\frac{1}{2}$ đưa đến giảm năng lượng (ghép đôi hạt nhân- điện tử phản song song) và tương tác giữa hạt nhân với momen $m_I = +\frac{1}{2}$ với điện tử có $m_s = +\frac{1}{2}$ (ghép đôi song song) làm tăng năng lượng. Cũng

tương tự ta xét tương tác điện từ có momen $m_s = -\frac{1}{2}$ với hạt nhân có $m_s = +\frac{1}{2}$. Từ các lý luận đó ta đi đến sắp xếp các mức năng lượng như hình 5-14b.

Tổng quát lại các mức năng lượng ta có thể xác định bằng biểu thức:

$$E = g\beta H m_s + A m_s m_I, \quad (5-23)$$

trong đó: A - hằng số tách siêu tế vi.

Thay các giá trị m_I và m_s vào (5-23) ta sẽ tính được các giá trị mức năng lượng ghi ở hình 5-14b.

Qui tắc chọn lọc: “*Trong phổ EPR có thể có các bước chuyển năng lượng ứng với $\Delta m_I = 0$ và $\Delta m_s = \pm 1$* ”. Các bước chuyển năng lượng ghi ở hình 5-14b theo đúng qui tắc này. Và phổ EPR của hydro thực tế có hai pic có cường độ bằng nhau với tâm ở $g=2,0023$.

Trong các trường hợp hạt nhân có $I \neq \frac{1}{2}$, ta thay m_I trong (5-23) bằng các giá trị $m_I = -I, -I+1, -I+2, \dots, I$ ta sẽ thu được $2I+1$ trạng thái năng lượng của hạt nhân, mỗi trạng thái này sẽ tương tác với momen m_s của điện tử ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) do đó sẽ có $2I+1$ vạch phổ. Vì sự khác nhau về các mức năng lượng không lớn, và các mức năng lượng đều bị chiếm chỗ nên các thành phần của cấu trúc siêu tế vi đều có cường độ bằng nhau và phân bố cách đều nhau.

Mức độ tách biểu hiện qua hằng số tương tác siêu tế vi A . Hằng số A phụ thuộc các yếu tố sau:

- Giá trị momen từ hạt nhân
- Mật độ điện tử ở gần sát hạt nhân
- Hiệu ứng dị hướng

Vì vậy, nếu bằng thực nghiệm ước lượng được hằng số A ta có thể ước lượng mật độ điện tử và mật độ spin trên các nguyên tử khác nhau cấu các gốc và phán đoán về cấu trúc của chúng.

5.6.4 Ứng dụng phổ EPR

1. Chuẩn bị mẫu phân tích

Trong phổ EPR người ta dùng dung dịch có nồng độ bé 10^{-3} - 10^{-5} mol/l. Vì ở nồng độ lớn, do tương tác trao đổi làm cho vạch phổ nở rộng, làm giảm năng suất phân giải của máy.

Oxy hoà tan trong dung dịch cũng làm dẫn nở vạch phổ, nên phải tìm cách đuổi oxy trong dung dịch trước khi ghi phổ. Ngoài ra độ nhớt cao của dung dịch cũng làm vạch phổ nở rộng. Đối với các hợp chất hữu cơ, đa số có tính kháng từ, nên để nghiên cứu phổ EPR của các hợp chất hữu cơ ta phải biến chúng thành các gốc tự do bằng các biện pháp sau đây:

- a. **Phương pháp hoá học:** Khử các hợp chất hữu cơ thành các ion âm bằng kim loại kiềm hay các chất khử khác (*natri hypophosphit, Zn, glucosơ*). Oxy hoá chúng thành các ion dương bằng axit sunfuric đậm đặc hay $SbCl_5$ trong metylen clorua. Khử bằng các gốc khác.
- b. **Phương pháp điện hoá:** Điện phân hợp chất hữu cơ trong các dung môi phân cực (*N, N' - dimethylformamit, dimetyl sunfoxyl, axetonitryl*) trên điện cực Pt hay Hg.
- c. **Phương pháp quang hoá học:** Chiếu xạ các hợp chất hữu cơ bằng các bức xạ như tia cực tím, chùm điện tử, tia X, tia γ , v.v...

2. Kỹ thuật thực nghiệm

Chọn điều kiện ghi phổ: từ trường, tần số, dạng chất nghiên cứu. Tiến hành ghi phổ, ít nhất vài lần để đủ tin cậy về độ lặp lại của phổ đã ghi.

3. Giải phổ

Đây là vấn đề phức tạp nhất của phổ EPR. Dựa vào số vạch, cường độ tương đối của chúng, khoảng cách giữa các vạch phổ,... người ta sẽ tính được hằng số tương tác A, từ đó tính mật độ điện tử tương đối ứng với mỗi pic và đi đến các kết luận cần thiết về cấu tạo của phân tử.

4. Các ứng dụng của phổ EPR

Phổ EPR có thể được ứng dụng vào các mục đích dưới đây.

- a. **Phân tích cấu trúc:** Dựa vào số vạch, cường độ tương đối của chúng trong cấu trúc siêu tế vi, ta xác định hằng số tương tác, xác định tâm của gốc từ đó đi đến kết luận về khả năng phản ứng của gốc.
- b. **Phân tích định lượng:** Từ cường độ vạch phổ xác định nồng độ tương đối của các gốc tự do vì cường độ vạch phổ tỉ lệ với số điện tử không ghép đôi trong mẫu. Người ta tìm thấy sự phụ thuộc cường độ I với số điện tử N không ghép đôi theo hệ thức:

$$I = \frac{2\pi^2}{3} \nu_0 B_z^2 KTS(S+1)g^2\beta^2 N, \quad (5-24)$$

trong đó: B_z - hệ số cảm ứng từ; K - hằng số Boltzman; T - nhiệt độ tuyệt đối; S - momen động lượng toàn phần.

Các tham số khác theo qui ước ở các mục trước.

Tuy nhiên thực tế người ta không tính N theo công thức (5-24) mà thường việc xác định nồng độ được tiến hành theo phương pháp đo tương đối với mẫu chuẩn biết trước nồng độ. Cường độ tín hiệu được xác định theo phương pháp tích phân v.v...

- c. **Nghiên cứu động học phản ứng:** Qua nồng độ của gốc tự do xác định theo phổ EPR, người ta xác định các giai đoạn hình thành gốc tự do qua quá trình phản ứng.

Câu hỏi và bài tập

1. Thế nào là hiện tượng cộng hưởng từ?
2. Trạng thái năng lượng của hạt nhân trong từ trường.
3. Điều kiện cộng hưởng từ hạt nhân.
4. Hiện tượng tích thoát spin - mạng lưới là gì? ý nghĩa.
5. Thế nào là độ dịch chuyển hoá học? Thang đo δ .
6. Hợp chất CH_3I độ dịch chuyển hoá học so với TMS là cho hai pic cách nhau 150 Hz ở tần số 60MHz. Tính khoảng cách các tín hiệu ở tần số 52 MHz; 100Hz.
7. Các ứng dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân.
8. Hiện tượng cộng hưởng từ điện tử. Các đặc điểm của phổ cộng hưởng từ điện tử.

CHƯƠNG 6

PHƯƠNG PHÁP KHỐI PHỔ

§6.1. Đặc điểm của phương pháp khối phổ

Phương pháp khối phổ là phương pháp nghiên cứu các chất bằng cách đo chính xác khối lượng phân tử chất đó. Chất nghiên cứu trước tiên được chuyển thành trạng thái hơi sau đó được chuyển thành ion bằng những phương pháp thích hợp. Các ion tạo thành được đưa vào nghiên cứu trong bộ phận phân tích của máy khối phổ kế. Tùy theo loại điện tích của ion đem nghiên cứu mà người ta phân biệt máy khối phổ ion dương hoặc ion âm. Loại máy khối phổ làm việc với ion dương cho nhiều thông tin hơn về ion nghiên cứu nên được dùng phổ biến hơn.

Người ta có thể dùng phương pháp khối phổ để nghiên cứu tất cả các nguyên tố hay hợp chất có thể biến thành dạng khí hay hơi.

Đối với hợp chất vô cơ, phương pháp phân tích khối phổ thường được dùng để nghiên cứu thành phần đồng vị hoặc để xác định vết các chất nghiên cứu.

Đối với các hợp chất hữu cơ, phương pháp phân tích khối phổ thường được dùng trong quá trình đồng nhất chất hoặc phân tích cấu trúc.

§6.2. Sự hình thành khối phổ

6.2.1. Sự ion hoá

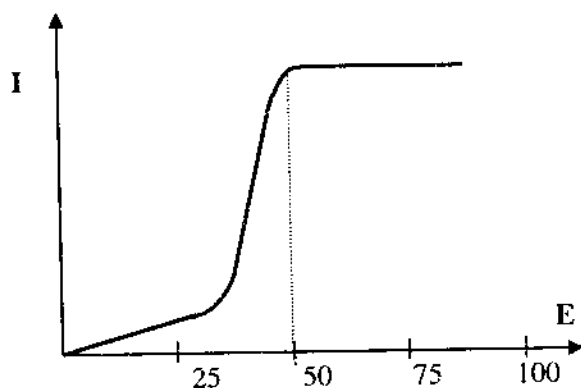
Để có thể nghiên cứu các chất bằng phương pháp khối phổ, thì các phân tử chất nghiên cứu ở dạng khí hoặc hơi phải được ion hoá bằng các phương pháp thích hợp. Có nhiều phương pháp ion hoá các phân tử, sau đây sẽ nêu đặc điểm của vài phương pháp.

1. Phương pháp ion hoá bằng va chạm điện tử

Đây là phương pháp ion hoá phổ biến nhất. Trong buồng ion hoá, các điện tử phát ra từ catot bằng vonfram hoặc reni khi đốt nóng, sẽ bay về anot với vận tốc lớn. Các phân tử chất nghiên cứu ở trạng thái hơi sẽ va chạm với điện tử trong buồng ion hoá, có thể nhận năng lượng điện tử và bị ion hoá.

Sự phụ thuộc của hiệu ứng ion hoá với năng lượng của điện tử được biểu diễn trên hình 6-1.

Đường cong có phần dâng lên ứng với năng lượng của miền điện tử trong miền 20-40eV. Phần nằm ngang ứng với miền 50eV và cao hơn. Điều cần chú ý là năng lượng của điện tử phát ra từ catot không phải là đơn trị mà có sự thăng giáng đáng kể (*biên độ thăng giáng thường là $\pm 5\text{eV}$*). Do đó, để cho khối phổ đo thu được có độ lặp lại tốt, chỉ nên cho máy làm việc ở miền năng lượng điện tử ứng với phần nằm ngang của đường cong hiệu ứng ion hoá (*tức miền 50eV-80eV*).



Hình 6-1. Đường cong hiệu quả ion hoá.

Với miền năng lượng ion hoá này (50-80eV) các khối phổ đo thu được từ các máy khác nhau, của cùng một hợp chất sai khác nhau không quá 10-15%.

Các khối phổ đo thu ở năng lượng thấp (10-25eV) có số ít vạch, và có cường độ bé, tuy nhiên vì năng lượng của các điện tử gần với thế năng ion hoá nhiều hợp chất hữu cơ (7-12eV) nên vẫn hay được dùng trong quá trình đồng nhất các ion phân tử hữu cơ.

2. Ion hoá bằng trường điện từ

Đây cũng là một phương pháp ion hoá dùng khá phổ biến. Tại buồng ion hoá người ta đặt các bộ phận phát từ trường là các “mũi nhọn” đặc biệt dưới dạng các dây dẫn mảnh (2,5 μm) hay các lưới mảnh (*lưới dao cạo*). Người ta đặt điện áp vào các “mũi nhọn”. Ở tại các “mũi nhọn” sẽ cho một trường điện từ có gradien 10^7 - 10^{10}V/cm . Dưới ảnh hưởng của trường điện từ mạnh này, các điện tử bị bật khỏi phân tử chất nghiên cứu do hiệu ứng đường hầm vì vậy ở đây không gây sự kích thích. Vậy trong phương pháp ion hoá này các ion phân tử được tạo thành vẫn giữ nguyên ở trạng thái cơ bản, do đó các vạch phổ sẽ rất mảnh.

Ngoài các phương pháp ion hoá kể trên, người ta còn dùng các phương pháp ion hoá học, chiếu xạ bằng các photon, v.v... Tuy nhiên, các phương pháp ion này còn ít được phổ biến hơn hai phương pháp vừa mô tả trên đây.

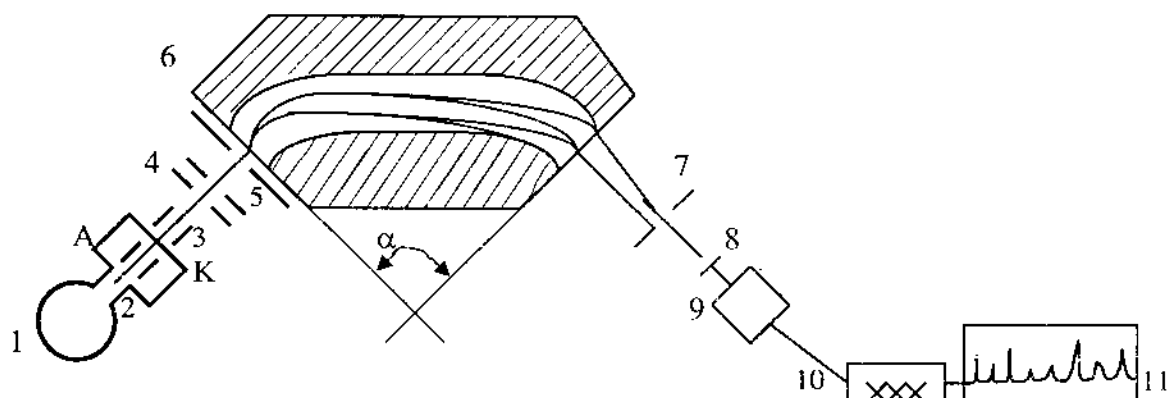
6.2.2. Máy khối phổ

Các ion được tạo thành theo phương pháp vừa mô tả trên đây, được phân ly thành các thành phần có khối lượng khác nhau trong các máy khối phổ. Bất kỳ máy khối phổ nào cũng có bốn chức năng sau đây: hệ thống nạp mẫu (*hệ nạp*); buồng ion hoá; bộ phân tích; bộ ghi tín hiệu. Trong bốn khối chức năng, khối nào cũng quan trọng; nhưng quan trọng nhất trong các khối-quả tìm của máy khối phổ là bộ phận để phân ly các ion có khối lượng khác nhau thành từng phần. Dựa vào bộ phận phân tích mà người ta chia các máy khối phổ thành mấy loại: máy có bộ phân tích từ, bộ phân tích tứ cực, bộ phân tích theo thời gian bay và bộ phân tích cộng hưởng ion cyclotron. Các tính năng chủ yếu của máy, phụ thuộc chính vào bộ phận phân tích. Trong các loại máy kể trên phổ biến nhất thuộc ba loại máy đầu.

Máy có bộ phân tích từ là loại máy truyền thống, thường có độ phân giải lớn nên được dùng khá phổ biến. Tuy nhiên, máy có các cấu trúc khá cồng kềnh. Máy có bộ phân tích tứ cực có ưu điểm là gọn nhẹ, độ phân giải đủ lớn. Máy làm việc theo thời gian bay có cấu trúc gọn nhẹ, nhưng máy có năng suất phân giải không đủ lớn, chỉ thích hợp cho việc phân tích các quá trình nhanh.

Loại máy thứ tư đang trên đường thử nghiệm để có thể sản xuất hàng loạt.

Theo tính năng bộ ghi, người ta chia các máy khối phổ làm hai loại: máy khối phổ ký; ghi bằng kính ảnh. Tín hiệu phổ được ghi bằng kính ảnh ở dạng vạch có độ đen khác nhau. Các máy khối phổ đầu tiên thuộc loại này.



Hình 6-2. Sơ đồ máy khối phổ ký:

1-bộ nạp; 2-buồng ion hoá; 3-thấu kính đẩy; 4-"thấu kính" hội tụ (điện cực); 5-khe vào buồng phân tích; 6-bộ phân tích từ; 7-khe ra; 8-bộ thu; 9-điện nghiệm; 10-nhân điện tử; 11-bộ ghi.

Các máy khối phổ kế: Các tín hiệu của chùm ion được ghi dưới dạng xung điện bằng các dao động ký điện tử nhiều kênh hoặc đưa vào bộ nhớ của máy tính điện tử, qua máy tính, tín hiệu sẽ được đưa ra dưới dạng bảng số hoặc dạng đồ thị thích hợp. Ngày nay trong phân tích khối phổ người ta dùng các máy khối phổ kế. Ta nghiên cứu nguyên lý làm việc của loại máy có bộ phân tích từ. Sơ đồ nguyên lý của máy được trình bày trên hình 6-2. Đây là loại máy khối phổ kế có bộ phân tích từ hội tụ đơn. Chất nghiên cứu từ bộ nạp 1, đưa vào buồng ion hoá 2. Nguồn tạo ion 2 là một đại bác điện tử gồm có catot (vonfram hay reni) nung đỏ, phóng ra chùm điện tử bay với vận tốc lớn đến anốt. Do va chạm với chùm điện tử này các phân tử chất nghiên cứu từ bộ nạp 1 bay vào buồng ion hoá 2 và vào khoảng A-K của buồng sẽ bị ion hoá. Các chùm ion hoá vừa được tạo thành sẽ bị đẩy vào "thấu kính" 4 và đi vào khe phân tích 5. Các chùm ion có khối lượng khác nhau sẽ được tăng tốc nhờ điện thế đặt ở bảng của khe vào phân tích 5 (2-10kV) và bay vào từ trường của bộ phân tích từ. Ở đây chùm ion được phân ly thành các phân có tỉ số m/e (m-khối lượng ion; e-điện tích) khác nhau và bay qua khe 7, máy thu 8 chỉ xuất hiện hạt có tỉ số m/e xác định. Bộ thu 8 sẽ thu dạng ion xác định có cường độ tương ứng. Dòng ion được được khuếch đại lên 10^6 lần khi qua máy điện nghiệm 9, máy nhân điện tử 10. Máy ghi 11 là kính ảnh, potentiometre (chiết áp) tự ghi, giấy ảnh, dao động ký điện tử nhiều kênh hay đầu vào của máy tính điện tử.

Nếu hạt có khối lượng m, điện tích e bay trong từ trường H với vận tốc $\vec{v}$, $\vec{v}$ vuông góc với đường sức của từ trường H, nó sẽ chuyển động trên đường tròn bán kính R. Khối lượng m bị chi phối bởi các lực: lực ly tâm $(mv^2)/R$ cân bằng với lực hướng tâm Hev. Mặt khác, khi ion bay vào

từ trường H , các ion sẽ được gia tốc bởi điện trường cường độ V . Động năng của hạt lúc này sẽ là:

$$\frac{mv^2}{2} = eV \quad (6-1)$$

Từ $\frac{mv^2}{R} = Hev \quad (6-2)$

ta có $R = \frac{mv}{eH} \quad (6-3)$

Khử v từ (6-1) và (6-3) và biến đổi ta có:

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 R^2}{2V} \quad (6-4)$$

Từ đó: $R = \sqrt{\frac{m}{e} \cdot \frac{2V}{H^2}} \quad (6-5)$

Với số H và V xác định ở khe ra chỉ có các hạt với tỉ số m/e xác định. Vì bán kính R của bộ phân tích từ cố định nên khi quét từ trường H (hay điện trường V) cho phép trên khe ra các hạt có tỉ lệ m/e khác nhau.

Như vậy do tác dụng của bộ phân tích từ trong máy khối phổ mà người ta có thể ghi nhận được các hạt có m/e khác nhau và trên khối phổ đồ chúng ta sẽ thu được các tín hiệu ứng với từng tỉ số m/e khác nhau. Đó cũng chính là nội dung của phân tích khối phổ.

§6.3. Bản chất quá trình hình thành khối phổ

6.3.1. Quá trình xảy ra trong buồng ion hoá

Ta xét trường hợp ion hoá do sự va chạm điện tử. Khi các điện tử catot của buồng ion hoá bắn ra cách phân tử chất nghiên cứu một khoảng cách đủ bé $r < 0,5A^\circ$, thì các điện tử sẽ truyền năng lượng cho các phân tử. Các phân tử nhận năng lượng sẽ bị kích thích, các điện tử trong phân tử chuyển sang mức năng lượng cao hơn và có thể đi đến mất một điện tử (hoặc có khi mất nhiều điện tử) đưa đến sự tạo thành ion phân tử. Cần chú ý là quá trình kích thích điện tử xảy ra rất nhanh, chỉ xảy ra trong khoảng thời gian $10^{-17}s$, tức là ba bốn bậc nhỏ hơn dao động của phân tử ($10^{-1} - 10^{-14}s$). Nên trong khoảng thời gian xảy ra sự kích thích khoảng cách giữa các nhân nguyên tử trong phân tử chưa kịp thay đổi, do đó ion phân tử tạo thành có cùng cấu hình với phân tử ban đầu. Khi năng lượng của các điện tử gây ion hoá đủ lớn ($50-80eV$), trong quá trình ion hoá, phân tử sẽ nhận năng lượng (cao hơn thế năng ion hoá) bổ sung, do đó các ion phân tử bị kích thích. Một phần năng lượng kích thích sẽ chuyển thành năng lượng dao động, một phần tiêu tốn cho quá trình kích thích điện tử. Các điện tử bị kích thích có thể chuyển lên mức năng lượng phản liên kết và phân tử bị phân ly ở liên kết đó. Quá trình này xảy ra trong khoảng $10^{-12} - 10^{-13}s$. Tuy nhiên, nếu việc chuyển điện tử lên mức năng lượng kích thích nhưng chưa đủ điều kiện để bẻ gãy liên kết và sự phân rã nhanh không thể thực hiện được thì thời gian sống của ion phân tử sẽ tăng đáng kể và trở nên bằng chu kỳ dao động của phân tử.

Trong trường hợp khác, các ion phân tử có thể xảy ra quá trình sắp xếp lại cấu hình ion. Thời gian sắp xếp lại có thể trong khoảng 10^{-10} - 10^{-11} s, một hai bậc lớn hơn chu kỳ dao động của phân tử, còn thời gian tồn tại cấu hình tạo được còn lớn hơn.

Vậy các ion phân tử ở trạng thái kích thích nhưng không bị phân rã, sẽ có sự biến năng lượng kích thích thành năng lượng dao động.

Vì vậy sự kích thích sẽ được lan truyền trong toàn mạch phân tử, và nếu tại một liên kết nào đó của mạch bị yếu đi (do sự phân cực, do hiệu ứng liên hợp...) thì năng lượng kích thích đủ phân ly liên kết đó. Do đó phân tử bị bẻ gãy tại chính liên kết đó. Xác suất bẻ gãy một liên kết nào đó (nghĩa là xác suất tạo các mảnh ion) không chỉ phụ thuộc độ bền của liên kết, giá trị năng lượng kích thích mà còn phụ thuộc độ ổn định các ion tạo thành do tương tác cảm ứng hay đồng phân trong chúng.

6.3.2. Ion phân tử

Khi phân tử bị mất một điện tử sẽ trở thành ion phân tử. Khi tạo thành ion phân tử, điện tử có thể bị bật ra từ một liên kết bất kỳ. Tuy nhiên, trong ion sẽ nhanh chóng xảy ra sự phân bố lại mật độ điện tích (10^{-16} s) trong toàn mạch và điện tích sẽ định xứ tại chỗ có điện tử π tự do, hoặc điện tử p hay điện tử d. Thường đó là ở chỗ các nguyên tử dị nhân (S, O, N) chứa trong các nhóm (ví dụ, $C=O$, $C\equiv N$, $C=S$,...) ở các nối đôi hoặc các hệ thống nối đôi (ví dụ, ở các nhân thơm). Cường độ của pic ion phân tử phụ thuộc độ bền của nó, nghĩa là khả năng không bị phân ly trong thời gian bay từ buồng ion hoá đến bộ phận thu nhận (10^{-6} s).

Việc giảm năng lượng của điện tử gây ion hoá sẽ làm giảm năng lượng kích thích ion phân tử và đương nhiên sẽ làm giảm xác suất phân ly tiếp tục. Hệ quả là làm tăng cường độ của tín hiệu ion M^+ và làm giảm cường độ của các mảnh ion.

Điều này được ứng dụng để kiểm tra, khi người nghiên cứu không tin chắc là ion có khối lượng lớn nhất là ion phân tử.

Khi giảm năng lượng của điện tử gây ion hoá đến 10-15eV thì sẽ giảm mạnh cường độ các pic, trừ pic ion phân tử. Đối với các pic ion phân tử thì cường độ tương đối (không phải cường độ tuyệt đối) của ion phân tử tăng nhanh. Đây cũng là phương pháp để nhận biết tín hiệu ion phân tử trong nhiều tín hiệu của khối phổ đồ. Phương pháp có tên là phương pháp phân tích khối phổ điện thế thấp. Phương pháp ứng dụng hiệu quả khi cần phân tích định lượng hỗn hợp hydrocarbon phức tạp.

6.3.3. Tín hiệu của các ion phân tử đồng vị

Đa số các nguyên tố trong thiên nhiên gồm hỗn hợp nhiều đồng vị. Do đó với các ion phân tử, ngoài tín hiệu của của ion M^+ còn có các ion phân tử có khối lượng $(M-1)^+$ hoặc $(M+1)^+$, $(M+2)^+$... làm cho khối phổ có thể có nhiều tín hiệu lân cận M^+ . Các nguyên tử đồng vị của một nguyên tố có cùng số điện tích hạt nhân, chỉ khác nhau về số neutron trong nhân do đó khác nhau về khối lượng nguyên tử. Vì tính chất hoá học của đồng vị tuyệt đối giống nhau, nên hàm lượng tương đối các đồng vị của một nguyên tố trong các hợp chất hoá học cũng giống như bản thân trong nguyên tố đó. Hàm lượng tương đối của một số đồng vị của một số nguyên tố cho ở bảng 6-1.

Bảng 6-1. Khối lượng, thành phần của một số đồng vị bền của một số nguyên tố thường gặp

STT nguyên tử	Ký hiệu nguyên tố	Khối lượng đồng vị	Khối lượng chính xác đồng vị	Thành phần thiên nhiên, %
1	H	1	1,0078	99,985
		2	2,0141	0,015
6	C	12	12,0000	99,893
		13	13,0034	1,107
7	N	14	14,00031	99,634
		15	15,0001	0,336
8	O	16	15,9949	99,759
		17	16,9991	0,037
		18	17,9992	0,204
17	Cl	35	34,9698	75,529
		37	36,9659	24,471
35	Br	79	78,9183	50,537
		81	80,9163	49,463

Ví dụ, cacbon thiên nhiên có 98,9% ^{12}C và 1,1% ^{13}C do đó trong metan $^{12}\text{CH}_4$ và $^{13}\text{CH}_4$ cũng có hàm lượng tương tự. Trong phân tử etan có hai nguyên tử cacbon nên xác suất tìm thấy phân tử có ^{13}C sẽ tăng gấp đôi. Nghĩa là với sự tăng của số nguyên tử cacbon trong phân tử thì cường độ của pic liên quan đến khối lượng $(M+1)^+$ tức của ion có chứa ^{13}C tăng lên. Do đó, với các ion phân tử, trong đó có chứa các nguyên tố có đồng vị bền cạnh tín hiệu M^+ ta có thể thấy các tín hiệu $(M+1)^+$, $(M+2)^+$, tỉ số cường độ các tín hiệu của các ion $(M+1)^+$, $(M+2)^+$, so với tín hiệu M^+ , tỉ lệ với thành phần các đồng vị của nguyên tố đó trong thiên nhiên. Ví dụ, tỉ lệ của ^{15}N so với ^{14}N trong thiên nhiên là 0,37%, thì với những hợp chất có chứa nitơ, tín hiệu của ion $(M+1)^+$ có cường độ bằng 0,37% cường độ ion M^+ .

Trong khi đó với các hợp chất của oxy (có ba đồng vị ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) tương ứng có thành phần 99,759%, 0,037%, 0,204% người ta tìm thấy cường độ của tín hiệu $(M+2)^+$ bằng 0,2% cường độ M^+ .

Nếu hợp chất có chứa nhiều nguyên tố có nhiều đồng vị, người ta có thể tính toán cường độ các pic một cách khá đơn giản.

Giả sử cho phân tử (hay ion) có hai nguyên tố A, B, mỗi nguyên tố có một số đồng vị $A_1, A_2, \dots, A_i$ và $B_1, B_2, \dots, B_j$. Thành phần tương ứng của chúng trong thiên nhiên là $a_1, a_2, \dots, a_i$; $b_1, b_2, \dots, b_j$. Hệ số hoá học của A, B trong hợp chất tương ứng là n và m. Cường độ tương đối của các pic có thể tính được dựa vào hệ thức:

$$(a_1 + a_2 + \dots + a_i)^n \cdot (b_1 + b_2 + \dots + b_j)^m$$

Khi khai triển đa thức này cần chú ý tổ hợp các số hạng đồng nhất sẽ cho ion cùng khối lượng và cường độ ứng với các ion phải bằng tổng của chúng.

Ví dụ, tính cường độ tương đối của các ion có công thức nguyên CHCl_2Br . Từ bảng 6-1 ta có ^{35}Cl ($A_1=35$) $a_1 = 1,0$; với ^{37}Cl ($A_1=37$) $a_2 = 0,32$. Với ^{79}Br ($B_1=79$) $b_1 = 1$; với ^{81}Br ($B_2=81$) $b_2 = 0,98$; Cường độ tương đối các pic ứng với các ion phân tử xác định bằng hệ thức:

$$(a_1 + a_2)^2 \cdot (b_1 + b_2)$$

Khai triển biểu thức và ta viết dưới mỗi số hạng tương ứng khối lượng của các đồng vị A, B.

$a_1^2 b_1 + 2a_1 a_2 b_1 +$		$a_2^2 b_1 + a_1^2 b_2 + 2 a_1 a_2 b_2 +$			$a_2^2 b_2$
35	35	37	35	35	37
35	37	37	35	37	37
79	79	79	81	81	81
Σ	149	151	153	151	153

Sau khi cộng khối lượng đồng vị tương ứng, ta thấy khối lượng ứng với số lượng thứ hai và thứ tư bằng nhau, thứ ba và thứ năm bằng nhau. Vì vậy, cường độ ứng với mỗi khối lượng (151 và 153) phải bằng tổng các tổ hợp tương ứng với khối lượng đó. Nếu sắp xếp các tổ hợp có cùng khối lượng thành từng nhóm ta sẽ có:

$$a_1^2 b_1 + (2a_1 a_2 b_1 + a_1^2 b_2) + (a_2^2 b_1 + 2 a_1 a_2 b_2) + a_2^2 b_2$$

Thay các giá trị a_1, a_2, b_1, b_2 vào biểu thức trên ta có:

$$1,0 \cdot 1,0 + (2 \cdot 1,0 \cdot 0,32 + 1,0 \cdot 0,98) + (0,32^2 \cdot 1 + 2 \cdot 1,0 \cdot 0,32 \cdot 0,98) + 0,32^2 \cdot 0,98 =$$

$$1,0 + 1,62 + 0,73 + 0,1$$

Vậy tổ hợp các thành phần Cl_2Br ứng với các đồng vị khác nhau có 4 số khối lượng 149, 151, 153, 155 có cường độ ứng với 1,0; 1,62; 0,73; 0,1. Tương ứng với chúng là các ion phân tử có khối lượng: 162, 164, 166, 168.

Cùng với các pic ứng với khối lượng trên ứng với ^{13}C cũng tương ứng với các ion phân tử có khối lượng: 163, 165, 167, 169.

Tuy nhiên, cường độ các tín hiệu này cực bé, chỉ bằng 1,1% cường độ của ion phân tử ứng với ^{12}C tương ứng.

6.3.4 Mảnh ion và con đường cắt đoạn

Mảnh ion hình thành do sự bẻ gãy một liên kết nào đó của ion phân tử, khi ion phân tử nhận năng lượng bổ sung. Khi năng lượng của điện tử gây ion hoá trong khoảng 8-12eV thì với các chất hữu cơ, về nguyên tắc không có mảnh ion.

Khi tăng năng lượng của điện tử (là tác nhân ion hoá) sẽ xuất hiện các pic có khối lượng nhỏ hơn M.

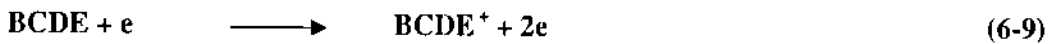
Ở miền từ 15-20eV chỉ bẻ gãy được một số liên kết yếu, nên ở miền này khối phổ đồ cũng chỉ có một số ít vạch. Còn năng lượng từ 30-50eV và cao hơn (nhưng nhỏ hơn 100eV) thì có thể bẻ gãy một liên kết bất kỳ, nên trong miền này, khối phổ đồ có thể xuất hiện nhiều vạch. Tuy nhiên, xác suất bẻ gãy một liên kết nào đó phụ thuộc độ bền của liên kết đó cũng như độ ổn định của các ion được hình thành. Ta nghiên cứu kỹ hơn về quá trình này. Trong trường hợp đơn giản ta có thể biểu diễn quá trình ion hoá bằng sơ đồ:



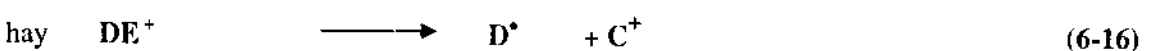
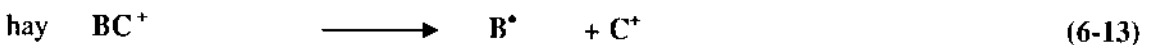
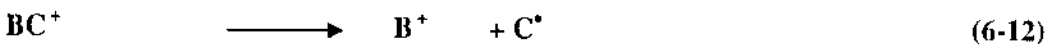
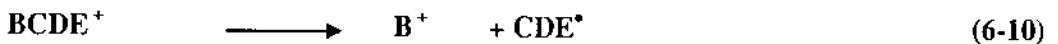
Ở điều kiện năng lượng thấp (8-15eV), quá trình ion hoá thường xảy ra theo phản ứng (6-6). Đây là quá trình quan trọng nhất trong phân tích khối phổ.

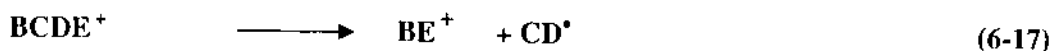
Khi năng lượng điện tử bắn phá (điện tử gây sự ion hoá) vừa bằng năng lượng ion hoá của phân tử, thì dễ gây nên sự ion hoá, điện tử phải truyền toàn bộ năng lượng cho phân tử. Sự kiện này có xác suất bé. Khi tăng năng lượng điện tử thì tăng khả năng va chạm đưa đến sự ion hoá tăng lên, do đó cường độ của các pic tăng lên. Khi tiếp tục tăng năng lượng thì phần lớn năng lượng dư có thể được chuyển cho ion phân tử tạo thành. Nếu năng lượng dư đủ lớn thì có thể gây sự bẻ gãy liên kết trong ion phân tử và tạo thành các mảnh ion. Thế năng cần thiết để các điện tử bắt đầu tạo được các mảnh ion gọi là thế năng xuất hiện các mảnh ion. Khi tăng năng lượng khá lớn thì không chỉ có thể bẻ gãy một liên kết mà có thể bẻ gãy nhiều liên kết cho nhiều mảnh ion. Sau đây ta thử xét cho trường hợp phân tử gồm nhiều hợp phần khác nhau, ví dụ, ABCDE. Khi va chạm với các điện tử có thể xảy ra cá khả năng sau:

Sự ion hoá:

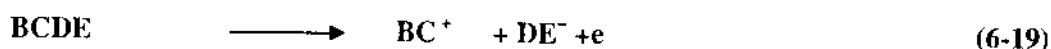


Bẻ gãy các ion dương:





hay tạo thành các cặp

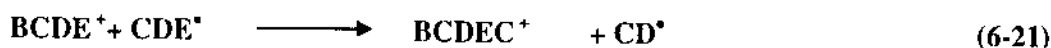


hoặc có sự bắt cộng hưởng



Như vậy có thể có nhiều khả năng bẻ gãy các phân tử phức tạp tạo thành các mảnh ion. Với các máy khối phổ thiết kế làm việc ion dương thì chỉ có ion dương mới bay vào bộ phân tích, ở đó sẽ có sự phân ly khối lượng và cuối cùng cho tín hiệu trên khối phổ đồ. Trong các sơ đồ bẻ gãy kể trên, các quá trình xảy ra theo (6-17) có mảnh ion tạo thành có liên kết mà trong phân tử ban đầu không có (ví dụ mảnh BE^+). Người ta nói trong quá trình có sự sắp xếp lại khi phân tử phân ly. Sự sắp xếp lại này nói chung khó khăn cho việc giải phổ.

Có vài trường hợp trong khối phổ đồ có thể có các pic có khối lượng lớn hơn khối lượng phân tử của chất nghiên cứu. Điều đó xảy ra do có thể đã xảy ra các quá trình thứ cấp:



Quá trình xảy ra theo các sơ đồ từ (6-9) - (6-17) thường được gọi là phương hướng cắt đoạn, hay con đường cắt đoạn. Đây là đặc trưng hết sức quan trọng trong việc đồng nhất và xác định cấu trúc phân tử.

§6.4 Ứng dụng phương pháp khối phổ

6.4.1 Năng suất phân giải R của máy khối phổ và ý nghĩa của R

Khả năng làm việc của máy khối phổ được đặc trưng bằng tính năng quan trọng của máy là năng suất phân giải của máy.

Theo định nghĩa năng suất phân giải R của một máy khối phổ đo khả năng có thể phân biệt hai pic ứng với khối lượng gần nhau nhất M và $M+\Delta M$ trên khối phổ đồ.

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (6-22)$$

Từ (6-22) cho thấy nếu R càng lớn thì hai khối lượng M và $M+\Delta M$ càng gần nhau, nghĩa là nếu máy có R càng lớn thì người ta có thể phân biệt các hạt có khối lượng càng gần nhau.

Ví dụ, với số khối lượng $M = 28$ có thể có bốn hợp chất có khối lượng $M \approx 28$ là CO , C_2H_4 , N_2 , CNH_2 . Giá trị khối lượng chính xác của bốn hợp chất cho ở bảng 6-2.

Bảng 6-2. Giá trị chính xác của các hợp chất có khối lượng M=28

Công thức nguyên	Khối lượng M	ΔM			
CNH ₂	28,031300	0,012576	0,025152	0,023809	0,036385
C ₂ H ₄	28,018724	0,012576			
N ₂	28,006148	0,012576			
CO	27,994915	0,011233			

Để phân biệt được hai tín hiệu của C₂H₄ và CO ta cần có năng suất phân giải:

$$R = \frac{28}{0,036385} \approx 770$$

Nhưng để phân biệt được tín hiệu của ion phân tử hai hợp chất N₂ và CO ta cần có năng suất phân giải:

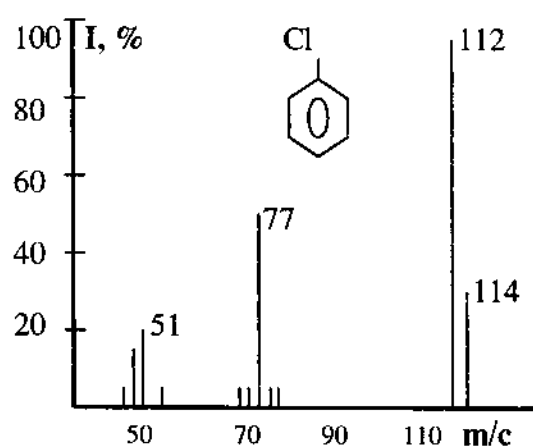
$$R = \frac{28}{0,011233} \approx 2500$$

Nghĩa là cần có năng suất phân giải lớn gấp ba lần khi cần phân biệt C₂H₄ và CO.

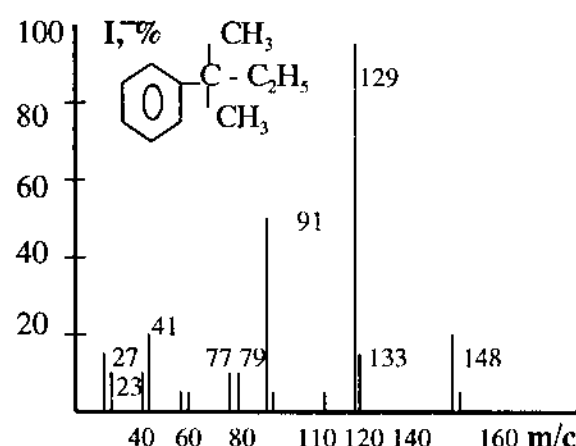
6.4.2 Các ứng dụng của phương pháp khối phổ

1. Ứng dụng vào quá trình đồng nhất chất

Dùng phương pháp khối phổ người ta có thể đo hết sức chính xác khối lượng các ion phân tử. Mà khối lượng phân tử lại là đặc trưng hết sức quan trọng của hợp chất hoá học. Để xác định khối lượng phân tử, người ta thường dựa vào pic của ion phân tử. Trong điều kiện bình thường dựa vào pic của ion phân tử có cường độ lớn. Bên cạnh pic này thường có các pic của ion (M+1)⁺ hay (M+1)²⁺ là pic của hợp chất đồng vị. Khi đã xác định được pic ion phân tử ta thu được khối lượng chính xác của phân tử nghiên cứu. Hình 6-3 cho khối phổ đồ của phân tử clorua benzen.



Hình 6-3. Khối phổ đồ của phân tử clorua benzen.



Hình 6-4. Khối phổ đồ của 2-phenyl, 2-metyl butan.

Tuy nhiên, có vài trường hợp việc phát hiện pic ion phân tử có thể gặp khó khăn. Đó là trường hợp các ion phân tử không đủ bền, dễ bị bẻ gãy để cho các mảnh ion, do đó ở đây cường độ của tín hiệu thuộc ion phân tử thường bé. Cường độ các pic ion phân tử thường giảm dần theo dãy sau: hợp chất vòng > olefin > *n*-ankan > amin > xeton > rượu > axit > izo ankan > rượu izo.

Đối với các hợp chất ở đầu dãy thì sự phân định pic ion phân tử không có khó khăn. Đối với các hợp chất ở cuối dãy việc xác định pic ion phân tử khó hơn, ít tin cậy hơn do cường độ của chúng quá bé.

Sau khi đã xác định pic ion phân tử ta tìm các pic đồng vị $(M+1)^+$, $(M+2)^+$... Dựa vào các pic đồng vị, tỉ số cường độ của chúng so với pic ion phân tử, dựa vào khối lượng vài mảnh ion tiếp theo, người ta có thể xác định công thức nguyên của chất nghiên cứu. Ví dụ, nếu gặp pic $(M+1)^+$ có cường độ bằng 3,3% cường độ của M^+ thì ta có thể suy đoán trong phân tử có 3 nguyên tử C. Bởi vì ở đây ion $(M+1)^+$ có thể do sự có mặt của ^{13}C , mà hàm lượng của ^{13}C trong thiên nhiên là 1,1% và cường độ của pic $(M+1)^+$ gần bằng $n.1,1\%$ (nếu số carbon trong phân tử là *n*).

Ví dụ, ta gặp các pic ứng với $m/e = 94$ và $m/e = 96$ có cường độ gần bằng nhau. Ta có thể nghĩ ngay các pic này tương ứng với phân tử CH_3Br . Vì Br có hai đồng vị là 79 và 81 với hàm lượng trong thiên nhiên là 50,54 và 49,96 nên các pic M^+ và $(M+2)^+$ có cường độ gần bằng nhau.

2. Ứng dụng vào xác định công thức cấu tạo

Sau khi xác định được công thức nguyên của chất nghiên cứu, nếu nghiên cứu kỹ hơn khối phổ đồ ta có thể xác định công thức cấu trúc của phân tử.

Muốn thế ta phải nghiên cứu kỹ hơn về các mảnh ion và con đường cắt đoạn phân tử. Dựa vào sơ đồ cắt đoạn và chú ý đến điều kiện để thu được con đường cắt đoạn ta có thể ấn định độ bền tương đối của các liên kết trong phân tử. Đó cũng chính là các đặc trưng cơ bản về cấu tạo phân tử của hợp chất. Các bước tiến hành có thể theo thứ tự sau đây:

1. Xác định khối lượng ion phân tử M^+
2. Xác định khối lượng các mảnh ion
3. Xác định hiệu số khối lượng của ion phân tử và các mảnh ion
4. Tìm các pic $(M+1)^+$ và $(M+2)^+$, ..., xác định tỉ lệ cường độ của các pic này với pic M^+ ;
5. Ghi thế hiệu xuất hiện các mảnh ion

Đối với hợp chất hữu cơ thì mỗi loại hợp chất có thể cho một số các mảnh ion và hiệu số khối lượng giữa phân tử và mảnh ion đặc trưng. Bảng 6-3 và 6-4 nêu lên giá trị đặc trưng của các mảnh ion và hiệu số khối lượng giữa phân tử và các mảnh ion.

Sau khi qua các giai đoạn 1-5 ta có thể thiết lập công thức cấu tạo, dựa vào sơ đồ con đường cắt đoạn ta kiểm tra và phát hiện có mâu thuẫn hoặc không có mâu thuẫn trong sơ đồ.

Bảng 6-3

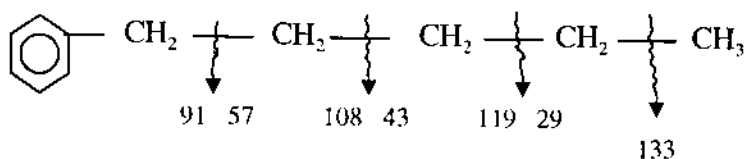
Khối lượng	Công thức dự đoán mảnh ion	Loại hợp chất tương ứng với mảnh ion
30	$\text{CH}_2 = \text{NH}_2^+$	Amin
30	NO^+	Nitrozo
31	$\text{CH}_2 = \text{O}^+\text{H}$	Rượu, ete đơn
39	C_3H_3^+	Hợp chất vòng và dị vòng
43	$\text{CH}_3 - \text{CO}^+$	Hợp chất có chứa nhóm CH_3O
43	C_3H_7^+	Hợp chất có chứa nhóm C_3H_7 , các hydrocacbon
44	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$	Amin
45	$\text{CH}_3\text{CH} = \text{O}^+\text{H}$	Rượu
45	$\text{CH}_3 - \text{O}^+ = \text{CH}_2$	Ete etylic
45	COO^+H hay $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	Axit cacboxylic
45	CHS^+	Tiol, tioete
47	CCl_3^+	Hợp chất có clo
48	$\text{CH}_3\text{S}^+\text{H}$	Tioete metylic
51	C_4H_3^+	Hợp chất vòng, dị vòng

Bảng 6-4. Hiệu số khối lượng phân tử và mảnh ion

Hiệu số khối lượng	Công thức dự đoán	Loại hợp chất tương ứng với mảnh ion
15	CH_3	Nhóm metyl
16	NH_2	Amin, amit của axit thơm
17	OH	Rượu, axit cacboxylic
17	NH_3	Amin
18	H_2O	Rượu, phenol, aldehyt
19	F	Hợp chất chứa flo
26	C_2H_2	Hợp chất thơm ngưng tụ
27	HCN	Hợp chất dị vòng có N, các amin thơm
28	CO	Hợp chất dị vòng có O, các phenol, các quinon
28	$\text{HCN} + \text{H}$	Hợp chất dị vòng có N, các amin thơm
29	C_2H_5	Hợp chất có nhóm etyl
29	CHO	Thuộc nhiều loại hợp chất
34	H_2S	Các tiol
35	Cl	Hợp chất có clo
36	HCl^{35}	Hợp chất có clo
46	NO_2	Hợp chất nitro
48	CH_3SH	Tioete metylic
59	CH_3COO	Ete metylic phức tạp
60	CH_3COOH	Axetat mạch thẳng
64	SO_2	Sunfoamit
91	C_7H_7	Hợp chất vòng, dị vòng

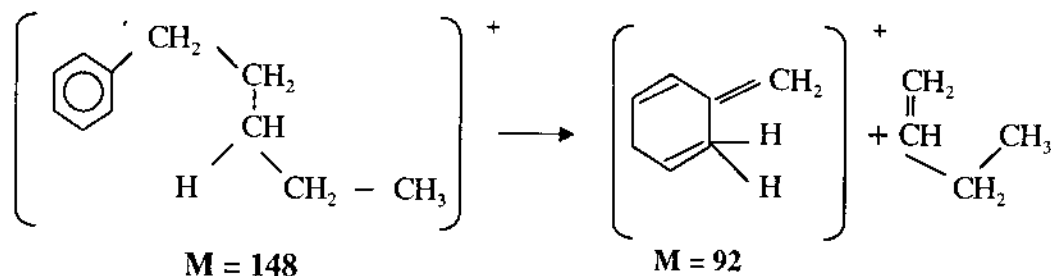
Ví dụ, từ khối phổ đồ trên hình 6-4 ta có thể xác định khối lượng phân tử hợp chất bằng 148. Sau khi đo chính xác thấy pic ứng với khối lượng 149 có cường độ bằng 12% cường độ pic ion M^{+1} . Từ đó ta có thể suy đoán có 11 nguyên tử cacbon trong phân tử. Trong phân tử không có chứa Cl, Br, S vì không có pic $(M+2)^{+1}$.

Trong khối phổ có các pic 39; 51; 65; 77; 91 ta có thể đi đến kết luận là hợp chất thuộc loại ankyl benzen. Cường độ pic $(M+1)$ tương đối lớn chứng tỏ hợp chất thuộc các chất cacbua thơm. Hiệu số khối lượng phân tử với mảnh bằng 15 chứng tỏ có nhóm $-CH_3$. Hiệu số mảnh cho khối lượng 14 chứng tỏ có nhóm $-CH_2-$ (133, 119, 105 và 90). Từ các số liệu thực nghiệm và cách phân tích vừa nêu trên ta có thể dự đoán chất đó là n-amyl benzen.



Các pic $C_3H_5^+$ ($M=41$); $C_3H_7^+$ ($M=43$); $C_4H_9^+$ ($M=57$); và một số pic khác có cường độ bé. Pic cơ bản ($M=91$) do sự tạo thành ion $C_3H_7^+$ (do sự tách gốc $C_4H_9^+$).

Pic có cường độ lớn ($M=92$) do sự tạo gốc và sự sắp xếp lại ion $C_3H_7^+$ thành ion $C_7H_8^+$ theo cơ chế sau:



3. Ứng dụng vào phân tích định lượng

Phân tích khối phổ định lượng dựa vào sự phụ thuộc cường độ vạch I với nồng độ

$$I = KC, \quad (6-23)$$

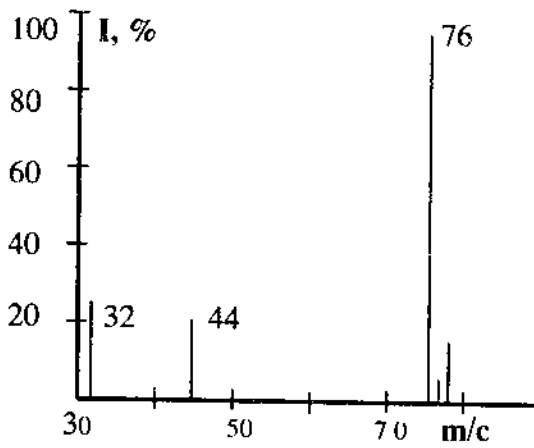
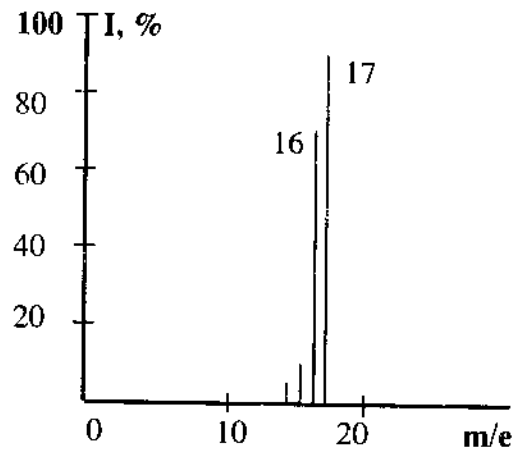
trong đó: K - hệ số tỉ lệ; C - nồng độ; I - cường độ vạch phổ;

Việc ứng dụng phương pháp khối phổ rất đa dạng. Dùng phương pháp khối phổ có thể xác định các chất ở trạng thái rắn, lỏng, khí. Đặc biệt người ta dùng phương pháp khối phổ để xác định các hỗn hợp phức tạp của hydrocarbon và các sản phẩm khác trong dầu mỏ. Trong phân tích vô cơ, dùng phương pháp khối phổ có thể phân tích tất cả các nguyên tố trong bảng tuần hoàn. Với một thể tích khí nhỏ, người ta có thể phân tích tất cả các cấu tử của hỗn hợp. Khi kết hợp với phương pháp sắc ký, người ta có thể nâng cao độ nhạy và độ chính xác của kết quả phân tích lên nhiều lần. Độ phát hiện tuyệt đối đạt đến 10^{-10} - 10^{-14} g, trong vài trường hợp đạt đến 10^{-7} g. Kết quả phân tích ít phụ thuộc chất nền, chuẩn bị mẫu đơn giản. Lượng cân của mẫu phân tích rất nhỏ, có thể chỉ cần cân 1 mg hay bé hơn. Sai số phương pháp 5-10%.

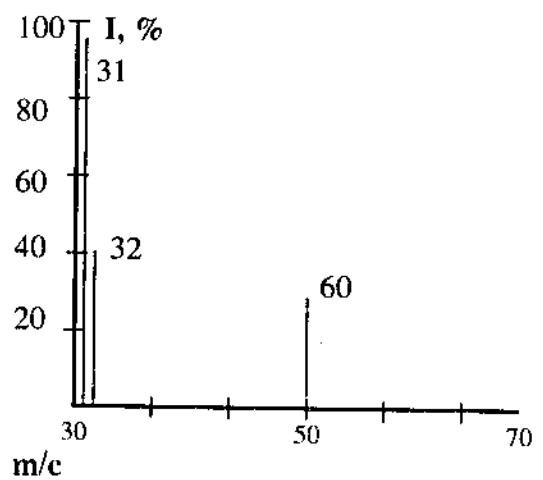
Câu hỏi và bài tập

1. Nêu các nguyên tắc ion hoá phân tử các hợp chất?
2. Con đường cắt đoạn phân tử, ý nghĩa?
3. Phân tích nguyên lý làm việc của máy khối phổ dựa vào phân tích từ.
4. Năng suất phân giải của máy khối phổ. Ý nghĩa của năng suất phân giải trong phân tích khối phổ.
5. Nêu các ứng dụng chính của phương pháp khối phổ.
6. Giả thiết về cấu trúc của hợp chất trên hình 6-5.
7. Hãy tiên đoán về thành phần nguyên tố của hợp chất có khối phổ đồ trên hình 6-6. Nếu cường độ tương đối của các pic ion m/e: 78, 77 và 76 tương ứng bằng 8,8; 2,7; và 100%.
8. Hãy tiên đoán cấu trúc phân tử của hợp chất có khối phổ đồ cho trên hình 6-7. Hợp thức có công thức nguyên $C_2H_4O_2$.

Hình 6-5



Hình 6-6



Hình 6-7

CHƯƠNG 7

NGUYÊN TẮC GIẢI PHỔ TRONG KỸ THUẬT PHƯƠNG PHÁP PHỔ NGHIỆM

§7.1 Đặc điểm chung

Nội dung của phương pháp giải phổ trong kỹ thuật phương pháp phổ nghiệm là tìm mối tương quan giữa số liệu thực nghiệm và cấu trúc nội tại của phân tử nghiên cứu. Đây là công việc khá khó khăn, phức tạp của kỹ thuật phổ nghiệm. Để công việc giải phổ được thuận lợi đưa đến các giải thích hợp lý cho kết quả thực nghiệm thu được, phản ánh được bản chất phân tử nghiên cứu.

§7.2 Nguyên tắc chung của phương pháp giải phổ

Trong các chương từ 2-6, chúng ta đã nghiên cứu các phương pháp phổ phân tử và cũng đã làm quen với việc sử dụng số liệu thực nghiệm của từng phương pháp trong việc nhận dạng các nhóm chức, nhận dạng một vài loại hợp chất đơn giản. Tuy nhiên, nếu chỉ dùng một vài phương pháp riêng lẻ thì khó có thể nhận được các giải thích hợp lý về một loại hợp chất nghiên cứu, đặc biệt với các hợp chất hoá học mới, phức tạp. Để nhận được các thông tin tương đối toàn diện về một hợp chất nghiên cứu, công việc giải phổ được tiến hành theo qui trình hợp lý, kết hợp với sự nhạy bén của người phân tích mới đưa đến các kết luận phù hợp cho các số liệu thực nghiệm thu được.

Để thu được kết quả tốt, thông thường người ta hay sử dụng số liệu thực nghiệm của ba phương pháp phổ nghiệm cơ bản: phổ điện tử (*phổ UV-VIS*), phổ hồng ngoại (*IRS*), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (*phổ NMR*) làm cơ sở nghiên cứu cấu trúc phân tử. Phương pháp khối phổ tuy cho các thông tin khá sâu sắc về hợp chất nghiên cứu, tuy nhiên do đầu tư cho thiết bị khá lớn nên hiện tại vẫn còn sử dụng khá hạn chế. Các số liệu thực nghiệm của phương pháp khối phổ còn có vai trò bổ trợ. Số liệu thực nghiệm của phổ điện tử tuy ít đặc trưng cho phương pháp nghiên cứu nhưng lại có ý nghĩa để khẳng định hiệu ứng liên hợp, để phát hiện các hợp chất họ dien, polyen đặc thù, phát hiện các nối đôi liên hợp của các vòng thơm.

Số liệu thực nghiệm của phổ hồng ngoại cho phép xác định tin cậy một số nhóm chức (như các nhóm $-OH$, $>C=O$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-H$, v.v...) cũng như xác định vị trí nhóm thế trong vòng thơm v.v...

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân cho phép phán đoán đặc trưng của các nhóm có chứa hydro (phổ PMR) và cho các thông tin hết sức bổ ích về tính chất, vị trí các nhóm chức có chứa proton hay cacbon ^{13}C .

Việc quan sát, nhận dạng các nhóm chức dựa vào số liệu thực nghiệm của các phương pháp phân tích phổ có thể đi đến các kết luận hợp lý, tin cậy về các hợp chất nghiên cứu.

§7.3 Một số ví dụ tính toán, phân tích cấu trúc phân tử

Từ các số liệu ban đầu của phân tử chất nghiên cứu như khối lượng phân tử, công thức nguyên (được xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phân tích vật lý khác), người ta có thể tính toán để xác định một số trạng thái đặc thù của phân tử hợp chất như số nối đôi, số nhóm không no trong phân tử, số nguyên tử hydro, số nguyên tử cacbon trong phân tử v.v... là những đặc trưng quan trọng nhất của phân tử

7.3.1 Tính số nối đôi và các bộ phận có chứa nối đôi trong phân tử

Giả sử từ các kết quả phân tích nguyên tố, phân tích khối phổ v.v... ta có thể xác định thành phần của phân tử. Có mấy trường hợp đáng chú ý sau đây:

1. **Khi phân tử chỉ có thành phần phân tử gồm các nguyên tử: C, H, O hay S.** Loại hợp chất này có công thức tổng quát là $C_nH_{2n+2}O_aS_b$, có thể là hợp chất hữu cơ no hoặc không no. Mỗi nối đôi hoặc vòng tương đương với một đơn vị không no, có một nối ba tương đương với hai đơn vị không no. Mỗi đơn vị có nối đôi sẽ giảm 2 nguyên tử hydro trong phân tử. Ta có thể tính số đơn vị không no N trong phân tử theo công thức:

$$N = \frac{2n + 2 - \text{số nguyên tử hydro}}{2}$$

n là số nguyên tử cacbon trong phân tử

Ví dụ:

- a. Hợp chất có công thức là C_5H_8O . Tính số đơn vị không no trong phân tử và dự đoán công thức cấu tạo:

$$\text{Ta tính } N = \frac{2n + 2 - 8}{2} = \frac{2.5 + 2 - 8}{2} = 2$$

Hợp chất có thể có một nối đôi và một vòng năm cạnh là xyclopentanon

- b. Hợp chất có công thức là C_4H_4O . Tính số đơn vị không no trong phân tử và dự đoán công thức cấu tạo:

$$\text{Ta tính } N = \frac{2n + 2 - 4}{2} = \frac{2.4 + 2 - 4}{2} = 3$$

có thể có 2 nối đôi + 1 vòng, đây có thể là hợp chất furan.

1. **Hợp chất hữu cơ chứa nitơ.** Loại hợp chất này có công thức tổng quát là $C_nH_{2n+2+m}N_m$. Mỗi đơn vị không no sẽ giảm 2 nguyên tử hydro trong phân tử. Số đơn vị không no N trong phân tử có thể được tính theo công thức:

$$N = \frac{2n + 2 + m - \text{số nguyên tử hydro trong ph.tử}}{2}$$

n và m là số nguyên tử cacbon và nitơ trong phân tử

Ví dụ:

- Hợp chất có công thức là C_5H_7N . Ta tính số đơn vị không no trong phân tử và dự đoán công thức cấu tạo:

$$N = \frac{2n + 2 + m - 7}{2} = \frac{2.5 + 2 + 1 - 7}{2} = 3$$

Phân tử có thể có các kiểu cấu trúc: phân tử có thể có 3 nối đôi,
 hoặc một nối đôi + 1 nối ba
 hoặc 2 nối đôi + 1 vòng hay 1 nối ba + 1 vòng
 hoặc 1 nối đôi + 2 vòng hoặc 3 vòng

2. Hợp chất trong phân tử có chứa C, H và các nguyên tử halogen

Công thức chung của hợp chất hữu cơ có chứa halogen sẽ là $C_nH_{2n+2-x}X_x$

X là nguyên tử halogen;

n : số nguyên tử cacbon trong phân tử;

x : số nguyên tử halogen trong phân tử;

Số đơn vị không no N trong phân tử loại hợp chất này sẽ là:

$$N = \frac{2n + 2 - x - \text{số nguyên tử hydro trong ph.tử}}{2}$$

Ví dụ:

- Với hợp chất có công thức là C_8H_7Cl , ta có thể tính:

$$N = \frac{2n + 2 - x - 7}{2} = \frac{2.8 + 2 - 1 - 7}{2} = 5$$

Phân tử có 5 đơn vị không no.

3. Tìm công thức phân tử hợp chất nghiên cứu dựa vào số liệu cộng hưởng từ proton (PMR)

Từ số liệu phổ PMR ta có thể:

- Nhận dạng sự có mặt các nhóm chức chứa proton trong phân tử.
- Giả thiết về công thức phân tử của hợp chất khi biết: khối lượng phân tử của hợp chất, thành phần các nguyên tố khác có thể có trong phân tử.

Cường độ tín hiệu phổ PMR phụ thuộc số nguyên tử hydro trong phân tử nên số nguyên tử hydro trong hợp chất nghiên cứu tỉ lệ với tổng diện tích các pic của phổ PMR của từng nhóm chức chứa hydro, khi có số liệu phổ PMR ta có thể tính số nguyên tử hydro có trong phân tử.

Khi biết các số liệu như khối lượng phân tử của hợp chất M, số nguyên tử hydro trong phân tử, thành phần các nguyên tố khác trong phân tử, ta có thể tính số nguyên tử cacbon #C trong phân tử theo công thức:

$$\#C = \frac{M - \text{số nguyên tử hydro trong ph.tử} - \text{khối lượng các nguyên tố khác}}{12}$$

Trong đó khối lượng phân tử M của hợp chất có thể tính bằng các phương pháp khác nhau như: phương pháp tỉ trọng hơi, phương pháp khối phổ... Số nguyên tử hydro trong phân tử được xác định theo số liệu phổ PMR.

Ví dụ:

a. Cho hợp chất có khối lượng phân tử $M = 90 \pm 2$, phổ PMR của hợp chất có hai pic đơn có tỉ lệ cường độ 1:3. Hãy xác định công thức phân tử của hợp chất nếu biết hợp chất có thành phần nguyên tố C, H, O và giả thiết thêm hợp chất chỉ chứa 1 nguyên tử oxy.

Giải: Dựa vào tín hiệu phổ PMR ta biết số nguyên tử hydro trong phân tử tỉ lệ với số $1+3 = 4$ (vì tín hiệu phổ PMR có hai pic có tỉ lệ cường độ 1:3). Số nguyên tử hydro trong phân tử có thể là các bội số của 4 (như 4, 8, 12...). Ta tính #C cho các trường hợp:

$$\#C = \frac{90 \pm 2 - 4 - 16}{12} = 6 \text{ (hợp chất có công thức } C_6H_4O)$$

$$\#C = \frac{90 \pm 2 - 8 - 16}{12} = \frac{66 \pm 2}{12} \left(\frac{66+2}{12} \text{ và } \frac{66-2}{12} \right) \text{ (giữa hai số không có số nguyên tương ứng)}$$

$$\#C = \frac{90 \pm 2 - 12 - 16}{12} = 5 \text{ (hợp chất có công thức } C_5H_{12}O)$$

$$\#C = \frac{90 \pm 2 - 16 - 16}{12} = 5 \text{ (không thể tồn tại hợp chất } C_5H_{12}O)$$

b. Một hợp chất có thành phần 3 nguyên tố C, H, N. Phổ PMR có các pic phù hợp với tỉ lệ 1:2:3. Tìm công thức phân tử của hợp chất nếu hợp chất có khối lượng phân tử $M = 70 \pm 2$.

Giải: Vì hợp chất chứa các nguyên tố C, H, N, công thức tổng quát của hợp chất là $C_nH_{2n+2+m}N_m$. Nếu phân tử hợp chất có số lẻ nguyên tử nitơ thì số nguyên tử hydro trong phân tử phải là số lẻ. Ở đây số nguyên tử hydro trong phân tử là số chẵn (*số nguyên tử hydro trong phân tử theo số liệu phổ PMR tỉ lệ với số 6*) nên số nguyên tử nitơ trong phân tử phải là số chẵn 2, 4, 6.

Từ đó ta tính số nguyên tử cacbon #C trong phân tử sẽ là

$$\#C = \frac{70 \pm 2 - 6 - 28}{12} = 3$$

Hợp chất có thể có công thức phân tử $C_3H_{10}N_2$. Hợp chất không thể có các công thức có thành phần khác. Vì nếu phân tử hợp chất có số nguyên tử hydro với số nguyên tử hydro trong phân tử $2n+2+8=16$. Vì:

$$\#C = \frac{70 \pm 2 - 18 - 28}{12} = 2 \text{ (không thể tồn tại hợp chất } C_2H_{16}N_2)$$

§7.4 Xác định cấu trúc phân tử

Sau khi đã tiến hành các phép tính sơ bộ và xác định công thức phân tử của hợp chất, ta tiếp tục nghiên cứu, phân tích sâu hơn các số liệu thực nghiệm theo các bước sau đây:

Bước 1: Dựa vào số liệu của các phương pháp phổ nghiệm (*phổ PMR, phổ IR, phổ UV-VIS*), ta có thể xác định sự có mặt trong phân tử các bộ phận có cấu trúc đặc trưng (*nhóm chức đặc trưng*).

+ Từ số liệu phổ PMR người ta có thể nhận dạng các nhóm chức chứa hydro trong phân tử như các nhóm CH_3 -, $-CH_2$ -, $-OH$ -, $-NH_2$ -, nhân thơm...

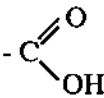
+ Từ số liệu phổ IR ta có thể nhận dạng các nhóm chức điển hình như: nhóm cacbonyl, nhóm $-OH$ -, nhân thơm, các nối đôi $C=C$ -, nối ba $C\equiv C$ -, ...

+ Phổ UV-Vis cho phép khẳng định hiệu ứng liên hợp của các nối đôi trong phân tử, các nối đôi liên hợp, các hợp chất họ xeton, aldehyt... không no, nhận dạng các nhóm thế trong phân tử.

Bước 2: Sau khi đã xác định các cấu trúc thành phần đặc trưng trong phân tử, có thể tiếp tục xác định các phần không chứa nhóm đặc trưng. Khối lượng nhóm không đặc trưng có thể tính toán dựa vào khối lượng phân tử và các nhóm đặc trưng, dựa vào số bộ phận không no của phân tử và các nhóm chức đặc trưng.

Ví dụ:

1. Một hợp chất có khối lượng phân tử $M=159 \pm 3$. Từ các số liệu phổ IR ta có thể nhận dạng các nhóm chức đặc trưng trong phân tử:

- Nối đôi $>C=C<$
- Nhóm cacboxylic - 
- Vòng benzen có một nhóm thế

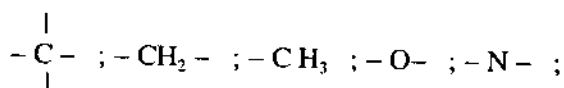
Giải: Biết $M=159\pm3$

Nhóm cacboxylic	COOH	$m_1 = -45$
	C_6H_5	$m_2 = -77$
	$>\text{C}=\text{C}<$	$m_3 = -24$

Do đó gốc không đặc trưng có khối lượng:

$$m_4 = M - (m_1 + m_2 + m_3) = 13\pm3$$

Nhóm không đặc trưng này có thể có cấu trúc



(Nếu có số liệu phổ PMR thì có thể khẳng định sự có mặt nhóm chức $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}$, ...)

2. Hợp chất có công thức $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Từ các số liệu phổ IR cho thấy hợp chất có các đặc trưng:

- Nhóm cacbonyl
- Nhóm hydroxyl
- Vòng benzen có một nhóm thế

Tìm cấu trúc có thể có của nhóm không đặc trưng theo số liệu phổ IR

Giải: Ở đây ta có thể ứng dụng số liên kết không no trong phân tử

Từ công thức phân tử ta tính được	$N = 5$
$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	$N = 5$
vòng benzen	$N = -4$
nhóm cacbonyl $>\text{C}=\text{O}$	$N = -1$
nhóm hydroxyl $-\text{HO}$	$N = 0$
nhóm không đặc trưng C_4H_8 có	$N = 0$

Nếu chỉ dựa vào số liệu phổ IR thì gốc C_4H_8 có thể có các cấu trúc $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ và $-\text{C}-$; $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ và $-\text{C}-\text{H}$, v.v...

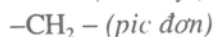
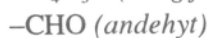
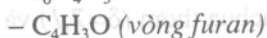
3. Hợp chất có công thức phân tử $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$. Phổ PMR có pic của aldehyt, có pic đa bội ở miền proton của nhóm cacbua thơm và pic đơn ở $\delta = 4,0$. Tỷ lệ diện tích các pic là 1: 3: 2. Tìm công thức của nhóm không đặc trưng (hợp chất vòng có thể là vòng benzen hay vòng furan)

Giải: Nếu hợp chất thuộc họ vòng benzen thì nhóm đặc trưng chỉ có thể là O_2 với 1 đơn vị không no:

có		$N = 6$
gốc	$-\text{C}_6\text{H}_3$ (benzen)	$N = -4$
	$-\text{CHO}$ (aldehyt)	$N = -1$
	$-\text{CH}_2-$ (pic đơn)	$N = 0$
	<u>O_2 (nhóm không đặc trưng)</u>	$N = 1$

Nếu hợp chất chứa vòng benzen thì nhóm không đặc trưng còn lại là C_2O còn 2 bộ vị không no

phân tử



$$N = 6$$

$$N = -3$$

$$N = -1$$

$$N = 0$$

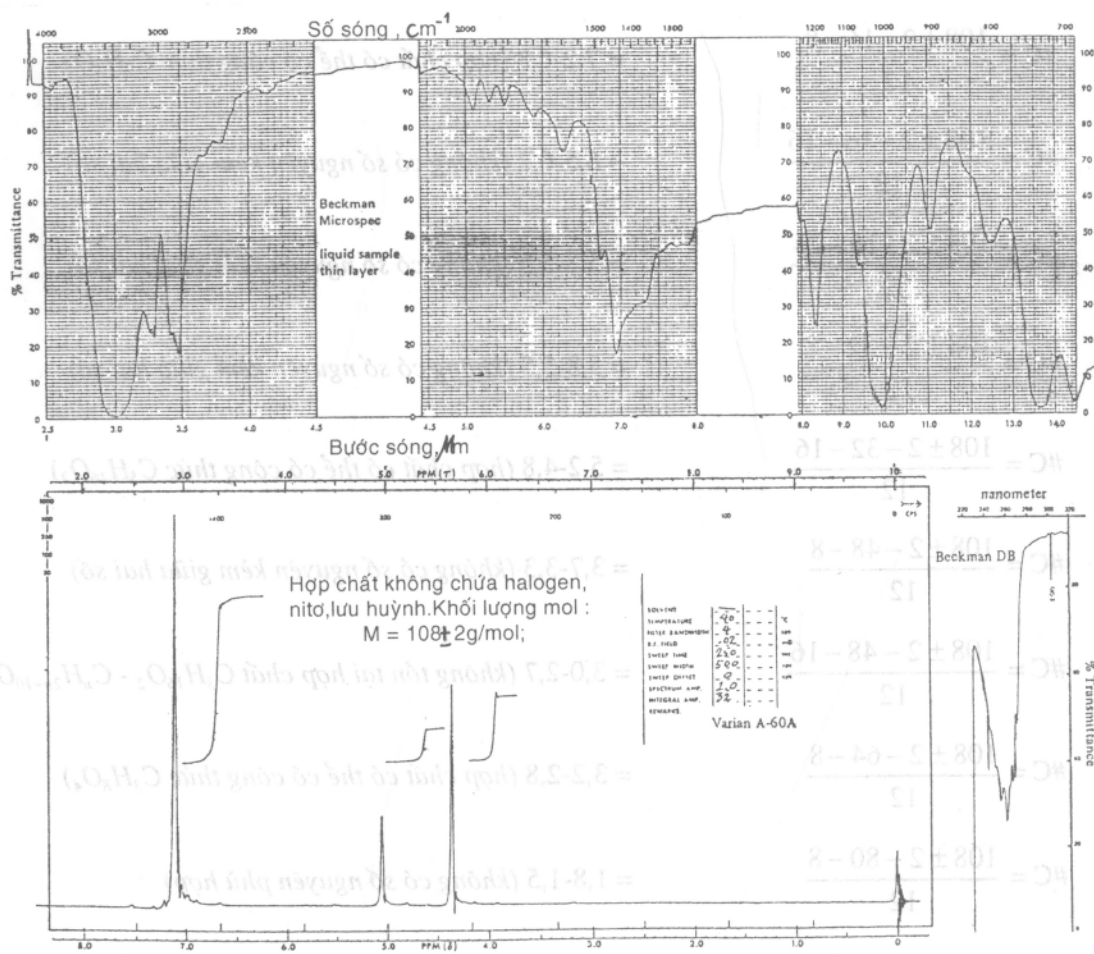
$$N = 2$$

Bước 3: Sau khi đã xác định được công thức phân tử, xác định các nhóm chức đặc trưng và không đặc trưng trong phân tử, vấn đề còn lại là ghép nối các phần với nhau, vạch ra công thức cấu tạo phân tử. Đây là việc cuối cùng và khó khăn nhất trong phép giải phổ. Ở đây cần phải nghiên cứu kỹ lưỡng các số liệu thực nghiệm để phân tích sát đúng với gốc đặc trưng. Như trên cho thấy việc phân định các nhóm không đặc trưng chỉ là tương đối. Khi biết phối hợp các số liệu phổ ta có thể hạn chế dần nhóm không đặc trưng để có thể đi đến cấu trúc phản ánh đúng thực chất của phân tử. Đây là công việc cần phải cân nhắc hết sức cẩn thận mới thu được kết quả tốt.

Ví dụ: Cho hợp chất có số liệu phổ PMR, IR và UV-VIS như ở hình 7-1

Giải:

1. Phân tích sơ bộ số liệu thực nghiệm



Hình 7-1. Số liệu phổ IR, PMR và UV-VIS.

Phổ UV cho thấy phân tử có hiệu ứng liên hợp. Phổ IR cho thấy có các nhóm chức -OH và $>C=O$. Số liệu phổ PMR cho thấy có proton của cacbua thơm ($\delta=7,1$) và các proton của nhóm ở từ trường mạnh ($\delta=4,3$).

2. Nghiên cứu chi tiết

Phổ PMR

Vị trí	Độ bội	Độ cao trên đường tích phân	Tỉ lệ	Số nguyên tử
7,1	đơn	9,2 cm	5,1	5
5,1	đơn	1,8 cm	1	1
4,3	đơn	3,7 cm	2,1	2

Hợp chất có chứa 8 nguyên tử hydro ($5+1+2$) hoặc là bội số của 8. Có thể chứa oxy. Phổ IR cho thấy ở tần số 3400 cm^{-1} của nhóm -OH. tìm công thức phân tử với giả định có 1 nguyên tử oxy hay nhiều nguyên tử oxy hơn trong phân tử cũng như chấp nhận phân tử có 8 nguyên tử hydro hay số nguyên tử hydro trong phân tử bằng bội số của 8.

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 16 - 8}{12} = 7,2-6,8 \text{ (hợp chất có thể có công thức } C_7H_8O)$$

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 16 - 16}{12} = 6,5-6,2 \text{ (không có số nguyên kèm giữa hai số)}$$

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 16 - 24}{12} = 5,8-5,5 \text{ (không có số nguyên kèm giữa hai số)}$$

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 32 - 8}{12} = 5,8-5,5 \text{ (không có số nguyên kèm giữa hai số)}$$

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 32 - 16}{12} = 5,2-4,8 \text{ (hợp chất có thể có công thức } C_5H_{16}O_2)$$

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 48 - 8}{12} = 3,7-3,3 \text{ (không có số nguyên kèm giữa hai số)}$$

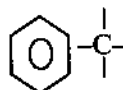
$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 48 - 16}{12} = 3,0-2,7 \text{ (không tồn tại hợp chất } C_3H_{16}O_2 - C_nH_{2n+10}O_2)$$

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 64 - 8}{12} = 3,2-2,8 \text{ (hợp chất có thể có công thức } C_3H_8O_4)$$

$$\#C = \frac{108 \pm 2 - 80 - 8}{12} = 1,8-1,5 \text{ (không có số nguyên phù hợp)}$$

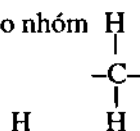
Vậy hợp chất có thể là C_7H_8O hay $C_3H_8O_4$

Từ pic đơn $\delta = 7,1$ có cường độ lớn tương ứng với 5 proton tương ứng với vòng benzen có 1 nhóm thế là gốc cacbua mạch thẳng có 1 nguyên tử cacbon

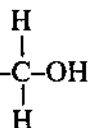


Từ pic đơn $\delta = 5,1$ có thể gán cho proton của nhóm $-\text{OH}$

Từ pic đơn $\delta = 4,3$ tương ứng với 2 proton có thể gán cho nhóm



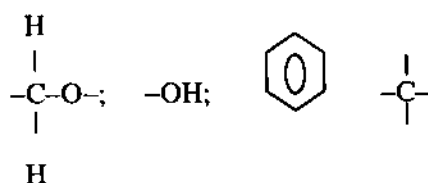
Kết hợp hai pic $\delta = 5,1$ và $\delta = 4,3$ có thể gán cho nhóm



Phổ UV cho thấy có hiệu ứng liên hợp của vòng thơm, ta loại bỏ công thức $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4$ (phân tử $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4$ không thể có hiệu ứng liên hợp).

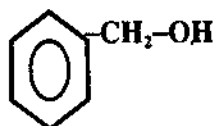
Phổ IR có tần số hấp thụ $\bar{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với tần số đặc trưng của nhóm $-\text{OH}$ và đám hấp thụ mạnh với $\bar{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ khẳng định cấu trúc vòng thơm của hợp chất.

Như vậy hợp chất có các mảnh cấu trúc



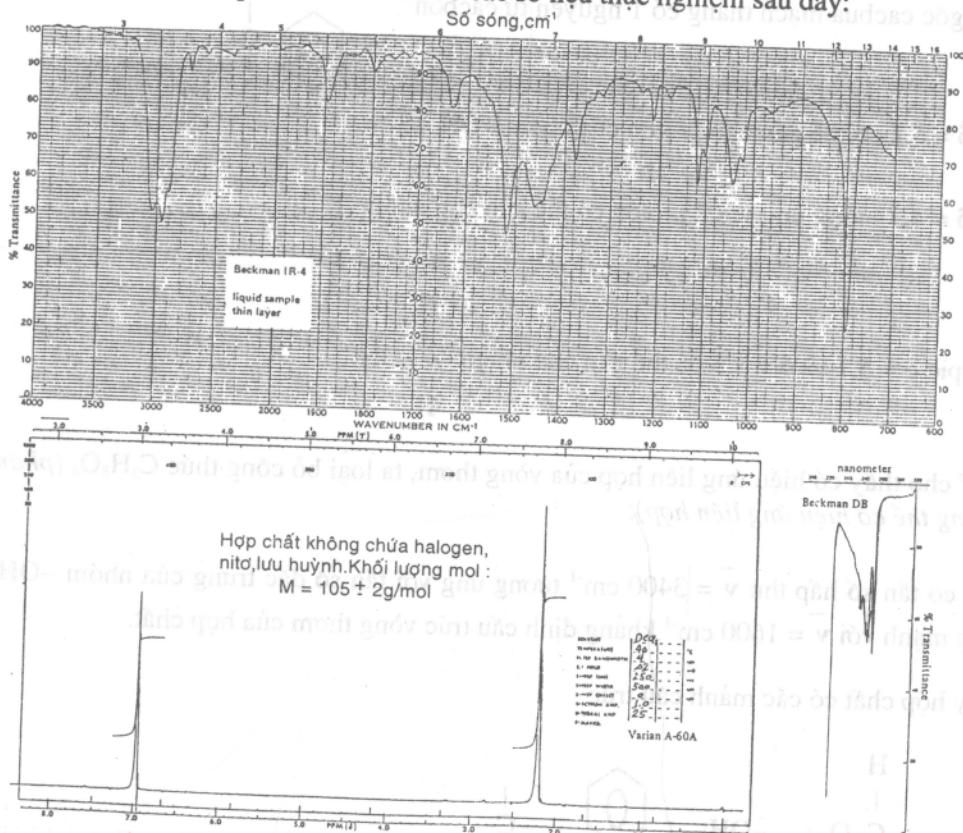
Nguyên tử oxy trong phân tử có thể ở dạng $-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Kết quả: ghép các mảnh của phân tử ta có thể đi đến công thức cấu trúc:

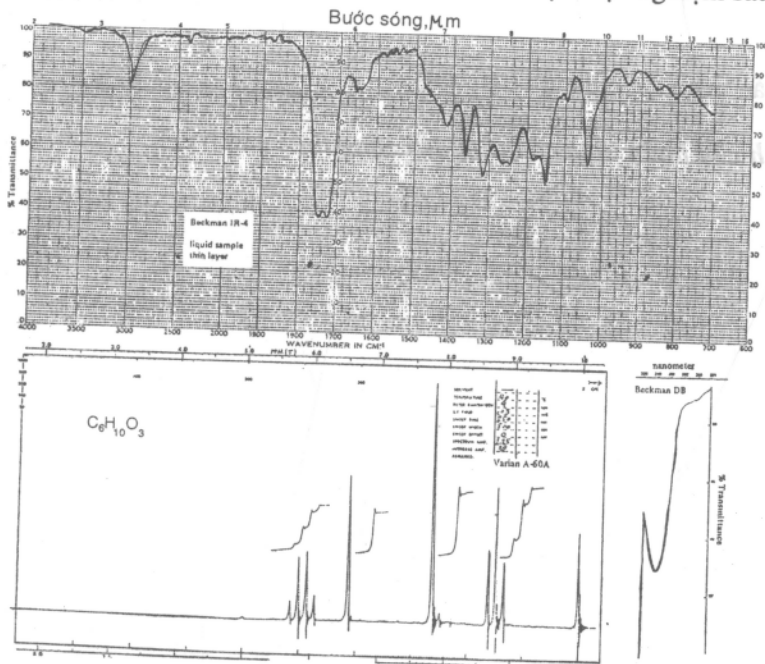


Bài tập

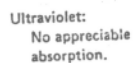
1. Phán đoán cấu trúc phân tử các chất có các số liệu thực nghiệm sau đây:



2. Phán đoán cấu trúc phân tử các chất có các số liệu thực nghiệm sau đây:



3. Phán đoán cấu trúc phân tử các chất có các số liệu thực nghiệm sau đây:



PHẦN II

CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH VÀ LÀM GIÀU HOÁ HỌC

CHƯƠNG 8

PHƯƠNG PHÁP CHIẾT

§8.1 Đặc điểm của quá trình chiết

8.1.1 Đặc điểm chung của phương pháp

Chiết là quá trình tách và phân ly các chất dựa vào quá trình chuyển một chất hoà tan trong một pha lỏng (*thường là nước*) vào một pha lỏng khác không hoà lẫn với nó (*thường là dung môi hữu cơ không hoà lẫn với nước*).

Sử dụng phương pháp chiết người ta có thể chuyển lượng nhỏ chất nghiên cứu trong một thể tích lớn dung dịch nước vào một thể tích nhỏ dung môi hữu cơ. Nhờ vậy, người ta có thể dùng biện pháp chiết để nâng cao nồng độ chất nghiên cứu hay nói cách khác đây chính là phương pháp chiết làm giàu. Mặt khác, dùng phương pháp chiết, người ta có thể thực hiện việc tách hay phân ly các chất trong một hỗn hợp phức tạp khi chọn điều kiện chiết thích hợp.

Quá trình chiết thường xảy ra với vận tốc lớn nên có thể thực hiện quá trình chiết tách, chiết làm giàu một cách nhanh chóng, đơn giản. Sản phẩm chiết thường khá sạch. Vì các lý do đó ngày nay phương pháp chiết không chỉ được ứng dụng trong phân tích mà còn được sử dụng vào quá trình tách, làm giàu, làm sạch trong sản xuất công nghiệp.

8.1.2 Phân loại quá trình chiết

Quá trình hoá học xảy ra khi chiết các hợp chất vô cơ bằng các dung môi hữu cơ xảy ra khá phức tạp. Do đó, có nhiều cách phân loại các quá trình chiết. Vì tính chất phức tạp của quá trình chiết nên cũng dễ nhận thấy là khó có cách phân loại nào hợp lý bao gồm được tất cả các trường hợp. Trong số các cách phân loại ta có thể nêu lên cách phân loại của Morison và Freizer.

Dựa vào bản chất hợp chất chiết, Morison và Freizer đã chia hợp chất chiết thành hai nhóm lớn: Chiết các hợp chất nội phức (*hay còn gọi là các chelat*) và chiết tập hợp ion. Theo các tác giả, chelat là các hợp chất phối tử, trong các hợp chất này, ion kim loại kết hợp với các phối tử

hữu cơ có nhiều nhóm chức tạo với các hợp chất vòng. Ion kim loại liên kết ít nhất với hai nguyên tử của phối tử hữu cơ.

Còn tập hợp ion là các tập hợp không tích điện do sự trung hoà điện tích của các ion đối nhau (*dương và âm*). Sự tạo thành tập hợp ion chủ yếu do lực tĩnh điện. Các tác giả đã chia tập hợp ion thành ba nhóm nhỏ có thể chiết được theo các kiểu sau:

1. Quá trình chiết xảy ra do các ion kim loại tham gia tạo thành ion có kích thước lớn có chứa các nhóm hữu cơ phức tạp, hoặc đôi khi ion kim loại liên kết với một ion có kích thước lớn.
2. Quá trình chiết ion kim loại do tạo các solvat: tham gia tạo solvat là các anion (*ví dụ các halogenua, troxanat...kim loại*) và các phân tử dung môi chứa oxy như rượu, ete thay vào vị trí của phân tử nước trong ion kim loại.
3. Quá trình chiết bằng amin và axit cacboxylic: Ở đây các ion kim loại được chiết dưới dạng muối có khối lượng phân tử lớn. Chính khối lượng phân tử lớn mà các muối này dễ tan vào dung môi hữu cơ.

58.2 Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết

8.2.1 Định luật phân bố Nernst

Quá trình chiết là quá trình tách và phân ly dựa vào sự phân bố khác nhau của các chất trong hai chất lỏng không hoà lẫn với nhau. Sự phân bố khác nhau là do tính tan khác nhau của các chất chiết trong các pha lỏng. Khi hoà tan một chất A vào hệ thống gồm hai dung môi không hoà lẫn, khi quá trình hoà tan vào hai dung môi đạt trạng thái cân bằng thì tỉ số nồng độ (*chính xác hơn là tỉ số hoạt độ*) của chất A trong hai dung môi là một hằng số. Đó chính là định luật phân bố Nernst.

$$K_A = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n}, \quad (8-1)$$

trong đó: K_A : hằng số phân bố;

$[A]_{hc}$, $[A]_n$: hoạt độ dạng xác định của chất hoà tan (được gọi là hợp chất chiết) trong pha hữu cơ và trong pha nước.

Với một hợp chất chiết xác định thì K_A chỉ phụ thuộc nhiệt độ và bản chất dung môi. K_A càng lớn thì khả năng hợp chất A từ pha nước vào pha hữu cơ càng lớn khi thực hiện quá trình chiết. Với các dung dịch có lực ion bằng không người ta có thể thay hoạt độ bằng nồng độ.

8.2.2 Hệ số phân bố

Trong thực tế rất khó xác định dạng xác định của hợp chất hoà tan trong cả hai pha. Ví dụ, với chất hoà tan là $HgCl_2$ thì pha hữu cơ chỉ là $HgCl_2$ nhưng trong pha nước có thể tồn tại cả ba dạng $HgCl_2$, $HgCl^+$, và Hg^{2+} ... Trong trường hợp này việc xác định riêng nồng độ dạng $HgCl_2$ thì rất khó khăn. Để có thể ước lượng khả năng chiết một hợp chất nào đó bằng dung môi hữu cơ người ta dùng hệ số phân bố D.

Theo định nghĩa, hệ số phân bố D được xác định bằng:

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} \quad (8-2)$$

C_{hc} : tổng nồng độ các dạng của hợp chất nghiên cứu trong pha hữu cơ;
 C_n : tổng nồng độ các dạng của hợp chất chiết trong pha nước.

Ví dụ, với hợp chất chiết là $HgCl_2$ thì

$$C_{hc} = [HgCl_2]$$

$$C_n = [HgCl_2] + [HgCl^+] + [Hg^{2+}] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]$$

Khác với hằng số phân bố K_A , hệ số phân bố không phải là hằng số mà phụ thuộc điều kiện thực nghiệm. Hệ số phân bố D chỉ không đổi khi không có các quá trình phân ly, quá trình tập hợp và các biến đổi khác của hợp chất chiết trong hai pha hữu cơ và nước.

Vì D là tỉ số giữa tổng nồng độ của các dạng hợp chất hoà tan trong pha hữu cơ và pha nước nên người ta dễ dàng xác định bằng thực nghiệm.

8.2.3 Độ chiết (hay hệ số chiết) R

Theo định nghĩa độ chiết R của một quá trình chiết được xác định bằng tỉ số giữa lượng hợp chất chiết đã chiết được vào pha hữu cơ với lượng chất trong pha nước ban đầu.

$$R = \frac{Q_{hc}}{Q_{bd}}, \quad (8-3)$$

trong đó: Q_{hc} : lượng hợp chất chiết A đã chiết vào pha hữu cơ;

Q_{bd} : lượng hợp chất chiết A đã chiết vào pha nước ban đầu.

Rõ ràng là:

$$Q_{hc} = [A]_{hc} V_{hc} \quad (8-4)$$

$$Q_{bd} = C_A^0 V_n = [A]_{hc} V_{hc} + [A]_n V_n \quad (8-5)$$

trong đó: C_A^0 : nồng độ chất chiết A trong dung dịch nước ban đầu;

$[A]_{hc}$, $[A]_n$: nồng độ cân bằng của chất A trong pha hữu cơ và pha nước sau khi chiết;

V_{hc} , V_n : là thể tích của pha hữu cơ và pha nước khi thực hiện quá trình chiết.

Thay các hệ thức (8-4) và (8-5) vào (8-3) ta có:

$$R = \frac{[A]_{hc} \cdot V_{hc}}{[A]_{hc} \cdot V_{hc} + [A]_n \cdot V_n} \quad (8-6)$$

Chia cả tử số và mẫu số (8-6) cho tích $[A]_n \cdot V_n$ và chú ý rằng: $D = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n}$, ta sẽ có:

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_n}{V_{hc}}} \quad (8-7)$$

Nếu khi thực hiện quá trình chiết ta chọn $V_{hc} = V_n$ thì (8-7) sẽ là:

$$R = \frac{D}{D + 1} \quad (8-8)$$

Từ (8-8) ta cũng có thể suy ra:

$$D = \frac{R}{1 - R} \quad (8-9)$$

(8-8) và (8-9) mô tả mối quan hệ giữa độ chiết R và hệ số phân bố D.

Thông thường thì phép tách được xem là định lượng khi độ chiết R đạt đến 99 hay 99,9% nghĩa là khi chỉ còn một lượng nhỏ chất chiết còn lại trong pha nước.

Tuy nhiên, trong thực tế không hiếm trường hợp độ chiết chỉ đạt được 90% hay nhỏ hơn sau một lần chiết. Trong trường hợp này, người ta có thể thu được độ chiết thực tế hoàn toàn khi thực hiện lặp lại quá trình chiết nhiều lần.

Các công thức (8-7) và (8-8) cho phép tính độ chiết R của quá trình chiết có hệ số phân bố D sau một lần chiết. Ta có thể tính độ chiết R_p của quá trình chiết sau p lần chiết.

Ta đã biết sau lần chiết thứ nhất ta có:

$$C_A^o \cdot V_n = [A_1]_{hc} V_{hc} + [A_1]_n V_n$$

Chỉ số "1" chỉ lần chiết thứ nhất. Ta chú ý $D = \frac{[A_1]_{hc}}{[A_1]_n}$ nên:

$$C_A^o \cdot V_n = D[A_1]_n V_{hc} + [A_1]_n V_n$$

và
$$[A_1]_n = \frac{C_A^o V_n}{D V_{hc} + 1} = \frac{C_A^o}{D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1}$$

Tương tự sau lần chiết thứ hai ta sẽ có nồng độ hợp chất chiết còn lại trong pha nước sau lần chiết thứ hai $[A_2]_n$ sẽ là:

$$[A_2]_n = \frac{[A_1]_n}{D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1} = \frac{C_A^o}{\left(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1 \right)^2}$$

và lượng chất còn lại trong pha nước sau p lần chiết $[A_p]_n$:

$$[A_p]_n = \frac{C_A^o}{\left(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1 \right)^p} \quad (8-10)$$

Công thức (8-10) cho phép tính toán nồng độ của chất chiết còn lại trong pha nước sau p lần chiết.

Từ (8-10) ta có thể tính số lần chiết p để đạt độ chiết R cần thiết:

$$P = \frac{\lg \frac{C_A^0}{[A_p]_n}}{\lg \left(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1 \right)} \quad (8-11)$$

Ví dụ, để đạt độ chiết $R = 99\%$ theo (8-11) ta có:

$$p = \frac{2}{\lg \left(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1 \right)} \text{ thì khi } D \frac{V_{hc}}{V_n} = Dr = 1 \text{ với } r = \frac{V_{hc}}{V_n}$$

$$p = \frac{2}{0,3} \approx 7; \text{ còn khi } Dr = 5 \text{ thì } p = \frac{2}{0,78} \approx 3$$

còn nếu muốn tính độ chiết R_p sau p lần chiết, ta có:

$$R_p = \frac{C_A^0 V_n - [A_p] V_n}{C_A^0 V_n} = 1 - \frac{C_A^0 V_n}{(Dr + 1)^p C_A^0 V_n} = 1 - \frac{1}{(Dr + 1)^p} \quad (8-12)$$

Công thức (8-12) cho phép tính độ chiết R_p sau p lần chiết, khi biết hệ số phân bố D và với tỉ số $r = \frac{V_{hc}}{V_n}$ đã chọn.

Ví dụ, với $p=1$ (khi chiết chọn thể tích hữu cơ bằng thể tích pha nước, $V_m = V_n$) ta sẽ có:

$$R_1 = \frac{D}{D + 1}$$

8.2.4 Hệ số tách và hệ số làm giàu

Giả sử ta có hỗn hợp hai chất A và B trong dung dịch nước. Ta thực hiện quá trình chiết để tách hai chất A và B ra khỏi nhau. Trong điều kiện xác định, chất A có hệ số phân bố D_A và chất B có hệ số phân bố D_B . Để ước lượng khả năng tách hai chất A, B ra khỏi nhau bằng quá trình chiết này người ta dùng **hệ số tách χ** . Theo định nghĩa:

$$\chi = \frac{D_A}{D_B}$$

Nếu $\chi = 1$, ta không thể thực hiện việc tách hai chất A và B ra khỏi nhau bằng quá trình chiết tương ứng, χ càng khác 1 bao nhiêu thì việc tách càng thực hiện dễ dàng.

Nhưng một tham số đặc trưng toàn diện hơn cho khả năng tách là **hệ số làm giàu S** .

Giả sử ta cần tách các chất A và B trong hỗn hợp ra khỏi nhau bằng một quá trình chiết nào đó. Người ta gọi hệ số làm giàu $S_{B/A}$ là tỉ số nồng độ của chất A so với chất B trong pha hữu cơ lớn hơn tỉ số nồng độ của chất A so với chất B trong dung dịch nước ban đầu bao nhiêu lần. Giả sử C_A^0 và C_B^0 là nồng độ các chất A và B trong nước ban đầu và $[A]_{hc}$ và $[B]_{hc}$ là nồng độ các chất

A và B trong pha hữu cơ sau khi quá trình chiết đạt trạng thái cân bằng. Theo định nghĩa ta có hệ số làm giàu của quá trình chiết tách được xác định bằng:

$$S_{B/A} = \frac{\frac{C_A''}{C_B''}}{\frac{[A]_{hc}}{[B]_{hc}}} = \frac{C_A''}{C_B''} \times \frac{[B]_{hc}}{[A]_{hc}} = \frac{C_A''}{[A]_{hc}} \times \frac{[B]_{hc}}{C_B''}$$

mà ta biết $R_A = \frac{[A]_{hc}}{C_A''}$ và $R_B = \frac{[B]_{hc}}{C_B''}$; R_A và R_B là độ chiết của chất A và chất B của quá trình chiết tương ứng; và:

$$S_{B/A} = \frac{R_B}{R_A} \quad (8-13)$$

Công thức (8-13) ứng dụng cho hệ số làm giàu với quá trình tách thực hiện bằng một lần chiết.

Khi quá trình tách thực hiện với p lần chiết thì thay hệ thức (8-12) vào (8-13) ta có:

$$S_{B/A} = \frac{[(D_B r + 1)p - 1](D_A r + 1)p}{[(D_A r + 1)p - 1](D_B r + 1)p} \quad (8-14)$$

Khi $p = 1$ và $r = 1$, ta sẽ có:

$$S_{B/A} = \frac{D_B(D_A + 1)}{D_A(D_B + 1)} \quad (8-15)$$

Bây giờ giả sử $D_A = 10^4$, còn $D_B = 0,1$ thì hệ số tách $\chi = \frac{D_A}{D_B} = \frac{10^4}{0,1} = 10^5$ nghĩa là hệ số tách rất lớn.

Tuy nhiên, quá trình chiết tách này không hoàn toàn thành công vì khi dùng quá trình chiết này để tách A khỏi B thì dù rằng ta tách được 99,99% chất A ra khỏi nước, nhưng trong sản phẩm chiết vẫn có một lượng khá lớn chất B (gần 10%) và theo phương trình (8-15) thì hệ số làm giàu của quá trình này là:

$$S_{B/A} = \frac{0,1(10^4 + 1)}{10^4(0,1 + 1)} \approx 0,1$$

Nhưng cũng với hệ số tách $\chi = 10^5$ nhưng nếu $D_A = 10^2$ và $D_B = 10^{-3}$ thì hệ số làm giàu $S_{B/A}$ sẽ là:

$$S_{B/A} = \frac{10^{-3}(10^2 + 1)}{10^2(10^{-3} + 1)} \approx 10^{-3}$$

nghĩa là $S_{B/A}$ sẽ nhỏ hơn hai bậc. Trong trường hợp này, chất A sẽ chuyển vào pha hữu cơ 99% còn chất B chỉ chuyển vào pha hữu cơ 0,1%. Vậy hệ số làm giàu S phản ánh khả năng tách hai chất ra khỏi nhau thực chất hơn hệ số tách χ .

§8.3 Chiết hợp chất nội phức

8.3.1 Đặc điểm chung của quá trình chiết hợp chất nội phức

Trong đa số các trường hợp, hợp chất nội phức được tạo ra do tương tác của các cation kim loại với các thuốc thử hữu cơ. Các thuốc thử hữu cơ này thường là những hợp chất mà phân tử của chúng có nhiều nhóm chức. Hợp chất nội phức thường là những hợp chất ít tan trong nước, tan tốt trong dung môi hữu cơ, đó chính là lý do các hợp chất nội phức dễ dàng chiết được từ pha nước vào pha hữu cơ. Các thuốc thử hữu cơ thường là các axit hữu cơ HR.

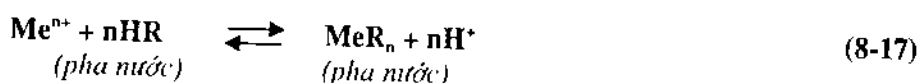
Quá trình chiết các ion kim loại Me^{n+} bằng thuốc thử HR có thể bao gồm các giai đoạn sau đây:

1. Quá trình chuyển các phân tử HR giữa pha nước và pha hữu cơ:

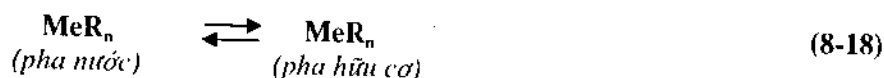


Thuốc thử HR thường ít tan trong nước hơn trong pha hữu cơ nên cân bằng (8-16) thường xảy ra theo chiều từ trái sang phải mạnh hơn chiều ngược lại.

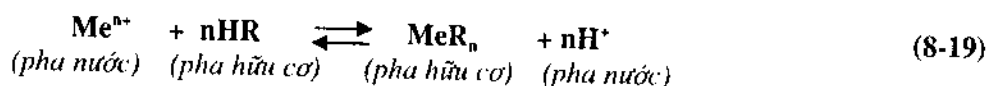
2. Sự tương tác của thuốc thử với ion kim loại trong pha nước:



3. Quá trình chuyển hợp chất nội phức MeR_n từ pha nước vào pha hữu cơ:



Quá trình chiết có thể mô tả bằng phương trình tổng:



Quá trình (8-19) được đặc trưng bằng hằng số cân bằng mà người ta gọi là hằng số chiết K_{ch}^o .

$$K_{ch}^o = \frac{a_{MeR_n} \cdot a_{H^+}^n}{a_{Me^{n+}} \cdot a_{HR}^n} \approx \frac{[MeR_n]_{hc} [H^+]^n}{[Me^{n+}] [HR]^n} \times \frac{\gamma_{MeR_n(hc)} \gamma_{H^+}^n}{\gamma_{Me^{n+}} \gamma_{HR(hc)}^n} \quad (8-20)$$

$$= K_{ch} \cdot \frac{\gamma_{MeR_n(hc)} \gamma_{H^+}^n}{\gamma_{Me^{n+}} \gamma_{HR(hc)}^n}; \text{ với } K_{ch} = \frac{[MeR_n]_{hc} [H^+]^n}{[Me^{n+}] [HR]^n} \quad (8-21)$$

K_{ch}^o là hằng số chiết ở dạng hoạt độ. Thông thường thì với lực ion của dung dịch không thay đổi ta có thể biểu diễn hằng số chiết ở dạng nồng độ K_{ch} như ở (8-21).

Ta lấy logarit phương trình (8-21) đưa tới:

$$\lg K_{ch} = \lg \frac{[MeR_n]_{hc}}{[Me^{n+}]} + n \lg [H^+] - n \lg [HR]_{hc}$$

chú ý rằng: $\frac{[MeR_n]_{hc}}{[Me^{n+}]} = D$ chính là hệ số phân bố của quá trình chiết, vì vậy:

$$\lg K_{ch} = \lg D + n \lg [H^+] - n \lg [HR]_{hc}$$

$$-\lg K_{ch} = -\lg D + npH + n \lg [HR]_{hc} \quad (8-22)$$

$$\text{và} \quad \frac{-\lg K_{ch}}{n} = \frac{-\lg D}{n} + pH + \lg [HR]_{hc} \quad (8-23)$$

Từ phương trình (8-23) ta có:

$$\frac{\lg D}{n} = \frac{\lg K_{ch}}{n} + pH + \lg [HR]_{hc} \quad (8-24)$$

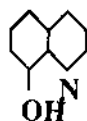
(8-24) cho thấy hệ số phân bố phụ thuộc trực tiếp pH của dung dịch chiết và ta có thể chọn giá trị pH để cho hệ số phân bố D của quá trình bằng 1 ứng với lúc có 50% chất chiết chuyển từ pha nước vào pha hữu cơ. Người ta gọi giá trị pH ứng với lúc có 50% lượng chất chiết chuyển vào pha hữu cơ là pH_{50} .

Giá trị pH_{50} là một trong những đặc trưng cho phép phán đoán khả năng chiết của quá trình chiết hợp chất nội phức.

8.3.2 Giới thiệu một số quá trình chiết hợp chất nội phức

Các thuốc thử 8- oxyquinolin và các dẫn xuất, ditizon, dixeton, okxin, ditiocarbamat, axit ankyphotphoric, v.v... là những thuốc thử được sử dụng trong quá trình chiết các hợp chất nội phức. Trong các thuốc thử này thường có chứa nhiều nhóm chức, có thể tác dụng với ion kim loại tạo thành hợp chất vòng, các hợp chất loại này thường khó tan trong nước; dễ tan trong dung môi hữu cơ, và thích hợp cho việc ứng dụng vào quá trình chiết.

1. Thuốc thử 8 - oxyquinolin



(là thuốc thử thuộc họ okxin).

Đây là thuốc thử ít tan trong nước ($3.6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), trong ete, nhưng tan tốt trong rượu, benzen, clorofom và nhiều dung môi hữu cơ khác. Trong quá trình chiết các ion kim loại, người ta hay dùng dung dịch oxyquinolin 1,5% trong clorofom. Dùng thuốc thử oxyquinolin người ta có thể chiết hơn 50 nguyên tố (trong đó có Pd, Mo, W, V, Ti, Fe, Zr, Ga, Cu, Ti, In, Bi, Ni, v.v...) Để tăng tính chọn lọc của quá trình chiết với thuốc thử oxyquinolin, người ta thường kết hợp việc điều chỉnh pH, chọn các chất che thích hợp từng kim loại.

2. Thuốc thử axetylaxeton $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$

Axetylaxeton là thuốc thử hoà lẫn với clorofom, benzen, ete và nhiều dung môi hữu cơ khác. Axetylaxeton cũng tan khá tốt trong nước, ở 25°C, độ hoà tan 172 g/l. Hệ số phân bố của axetylaxeton giữa nước và benzen là 5,8, giữa nước và clorofom là 25. Người ta có thể dùng axetylaxeton vừa là thuốc thử vừa là dung môi cũng như dung dịch axetylaxeton trong clorofom, benzen, tetraclocacbon và các dung môi khác. Dùng axetylaxeton làm thuốc thử có thể chiết hơn 60 nguyên tố (*Ph, Fe, Pu, U, Ga, Cu, Sc, Al, In, Th, Ph, La, v.v...*). Các axetylaxetonat tan tốt trong dung môi hữu cơ, bền với nhiệt độ.

3. Ditizon (hay diphenyltiocacbazon) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} = \text{N} - \overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_{11}$

Ditizon thực tế không tan trong nước, tan tốt trong clorofom và tetraclocuacacbon. Hằng số phân bố của ditizon giữa nước và clorofom là $2 \cdot 10^5$, giữa nước và tetraclocuacacbon là $1 \cdot 10^2$. Dùng ditizon người ta có thể chiết và xác định các nguyên tố: Pd, Au, Hg, Ag, Cu, Bi, Pt, In, Zn, Cd, Co, v.v... Với sự điều chỉnh pH và chọn chất che thích hợp người ta có thể tăng tính chọn lọc của quá trình chiết. Ví dụ, khi chiết bismut từ môi trường axit yếu ta có thể tách bismut khỏi Zn, Cd, Pb và nhiều nguyên tố khác. Khi có mặt xyanua, ditizon chỉ chiết kẽm và thiếc. Người ta có thể dùng tiocyanat, tiosunfat và EDTA để làm chất che cho các quá trình chiết tách.

4. Kali dietyl ditiocacbammat (DDTK) $\text{C}_2\text{H}_5 = \text{N} - \text{C} = \text{N} \quad \text{SK}$

Kali dietyl ditiocacbammat tan tốt trong nước, khó tan hơn trong rượu. Axit dietyl ditiocacbammat tan tốt trong clorofom, benzen, tetraclocuacacbon và các dung môi cùng loại. Hằng số phân bố của DDTK giữa dung môi hữu cơ và pha nước là 340 so với tetraclocuacacbon và 2360 với clorofom. Dung dịch nước của axit dietyl ditiocacbammat không bền. Kali dietyl ditiocacbammat tác dụng với nhiều nguyên tố (*Hg, Ag, Cu, Tl, Ni, Bi, Ph, Cd, Sb, v.v...*). Dùng EDTA làm chất che có thể tăng tính chọn lọc của nhiều quá trình chiết. Một vài dietyl ditiocacbammat có màu: phức bismut có màu vàng; cobalt có màu xanh; đồng có màu nâu.v.v... nhờ đó có thể dùng dietyl ditiocacbammat làm thuốc thử chiết đo quang các nguyên tố tương ứng.

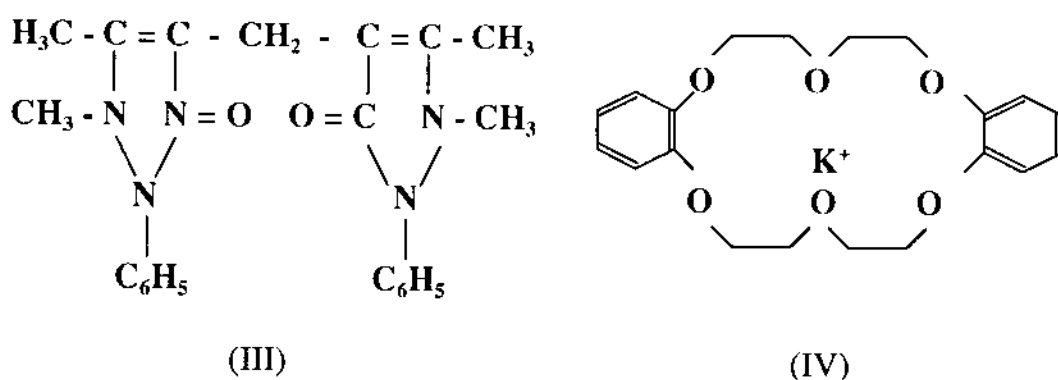
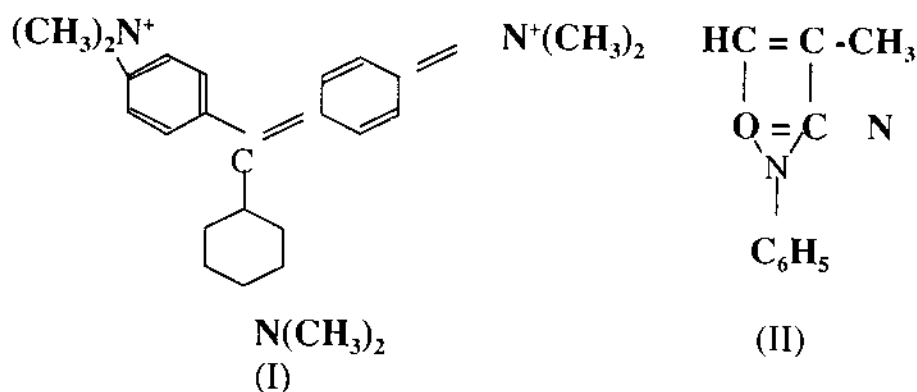
§8.4 Chiết các tập hợp ion

Tập hợp ion là những muối do các anion và cation có kích thước lớn tạo ra. Tập hợp ion là những tập hợp được tạo ra do các ion trái dấu, giữa các ion trái dấu phải không có các phân tử dung môi. Trong trường hợp dung dịch nước thì các anion và cation phải không ở trạng thái hydrat hoá. Khác với các ion, các tập hợp ion là những phân tử trung hoà điện, có khả năng bị solvat bằng các phân tử dung môi hữu cơ và dễ dàng chuyển vào pha hữu cơ.

Các cation có kích thước lớn có thể tạo nên các tập hợp ion như: các cation tetraphenylxonon (C_6H_5)₄As⁺, tetraphenylphotphoni (C_6H_5)₄P⁺, tetra butylamonon (C_4H_9)₄N⁺ và một số cation khác.

Các cation phức kim loại như phenantrolinat sắt Fe(Phen)^{2+} , v.v... Cation chất màu bazơ như cation tinh thể tím (I), một số cation bazơ hữu cơ như antipirin (II), diantipirin (III).

Trong dung dịch axit, các phân tử hợp chất này có thể kết hợp với ion H^+ , với nguyên tử oxy của nhóm cacboxylic tạo thành các cation có kích thước lớn AH^+ , A là phân tử (II) hay (III). Các cation kim loại kiềm có thể kết hợp với các ligand có kích thước rất lớn, ví dụ, dibenzo-18-crown-6 (được gọi là *este crown*) tạo thành cation kích thước hết sức lớn (IV).



Trong (IV) ion kali liên kết với các nguyên tử oxy của phân tử *este crown* (*este dạng hình vành khăn*) do lực tương tác giữa ion - lưỡng cực.

Nhiều ligand có kích thước lớn khác trong đó có nguyên tử oxy được thay bằng nguyên tử lưu huỳnh, nitơ còn benzen được thay bằng gốc khác. Các *este crown* có đặc điểm là có độ chọn lọc cao cho một số cation, như dibenzo-18-crown-6 ưu tiên tác dụng với ion kali còn các cation kim loại kiềm khác thì kém hơn nhiều.

Các cation vừa nêu trên có thể kết hợp với các cation có kích thước lớn, tạo được những tập hợp ion chiết tốt bằng các dung môi hữu cơ.

Ví dụ, một số anion axit vô cơ ClO_4^- , ReO_4^- , ... có thể tác dụng với cation tetraphenylaxoni, phenantrolinat sắt, v.v... tạo được các tập hợp ion chiết tốt bằng các dung môi hữu cơ.

Các anion của một số axit phức tạp như các axit HFeCl_4 , $\text{H}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$, HSbCl_6 , v.v... có thể kết hợp với các cation chất màu bazơ hữu cơ chiết tốt bằng benzen, toluen. Ví dụ, anion SbO_6^- tác dụng với metyl tím hay rodamin B tạo được các tập hợp ion chiết tốt bằng benzen, toluen trong phương pháp chiết đo quang antimoine.

Ngoài hai hệ thống chiết lớn kể trên, người ta có thể kể đến quá trình chiết theo cơ chế hoà tan vật lý (chiết iot bằng clorofom, benzen, v.v...), chiết hợp chất phân tử (như HgCl_2 , AsCl_3 , AsCl_5).

§8.5 Tốc độ quá trình chiết

Sự phân bố các chất giữa hai pha (nước và hữu cơ) là kết quả của nhiều quá trình hoá lý xảy ra trong các pha. Tốc độ quá trình chiết được quyết định do tốc độ tạo thành hợp chất chiết và tốc độ chuyển hợp chất chiết từ pha nước vào pha hữu cơ. Tuỳ thuộc quá trình chiết, tốc độ chiết được quyết định do tốc độ của một hay cả hai quá trình.

Thông thường, người ta cho rằng tốc độ chiết được quyết định do tốc độ tạo phức chiết mà không phụ thuộc tốc độ khuấy trộn.

Hợp chất chiết thuộc loại tập hợp ion được tạo thành với tốc độ lớn nên với đa số các tập hợp ion cân bằng chiết được thiết lập trong vòng 3÷5 phút. Nhiều quá trình chiết các hợp chất nội phức, cân bằng chiết cũng được thiết lập đủ nhanh và quá trình chiết thường được thiết lập trong vòng vài ba đến mười phút.

Tuy nhiên, cũng có nhiều quá trình tạo hợp chất nội phức phản ứng xảy ra với tốc độ khá chậm. Ví dụ, quá trình tạo các ditizonat kẽm, tali xảy ra khá chậm, cân bằng chỉ thiết lập sau 1÷3 giờ. Sự tạo thành hợp chất nội phức của một số ion kim loại như crom, các kim loại nhóm platin xảy ra với tốc độ bé, nên quá trình chiết hợp chất nội phức các ion kim loại này xảy ra khá chậm. Để tăng vận tốc quá trình chiết, người ta có thể dùng tác dụng nhiệt để tăng vận tốc tạo hợp chất, sau đó hạ nhiệt độ rồi mới thực hiện quá trình chiết.

Bản chất của các dung môi cũng ảnh hưởng lớn đến vận tốc quá trình chiết. Thông thường thì quá trình chiết xảy ra nhanh trong các dung môi mà thuốc thử khó tan trong dung môi đó. Ví dụ, độ hoà tan của axetylaxeton trong tetraclorua cacbon nhỏ hơn 10 lần so với trong dung môi clorofom. Cân bằng phân bố axetylaxetonat sắt (III) trong hệ $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ đạt được sau 30 phút, còn trong hệ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{-H}_2\text{O}$ là sau 3 giờ.

§8.6 Ứng dụng quá trình chiết

Phương pháp chiết là một phương pháp được ứng dụng rất có hiệu quả vào các mục đích tách, phân ly làm giàu các chất, đặc biệt cần tách một lượng rất nhỏ các tạp chất ra khỏi một lượng lớn các chất khác. Ưu điểm lớn nhất của phương pháp là quá trình thực hiện rất nhanh. Thông thường chỉ cần vài phút là có thể thực hiện được một phép chiết. Các thiết bị chiết lại rất đơn giản, khi tiến hành chiết từ phễu chiết thường người ta không cần đòi hỏi thiết bị gì thêm. Khi chọn thuốc thử, dung môi và điều kiện chiết thích hợp người ta có thể tách được bất kỳ cấu tử nào ra khỏi hỗn hợp bất kỳ. Trong trường hợp chất chiết có màu, ta có thể sử dụng trực tiếp phần chiết vào mục đích phân tích định lượng theo phương pháp chiết đo quang. Ngoài các mục đích phân tích trong phòng thí nghiệm, ngày nay phương pháp chiết còn được sử dụng trong phương pháp huấn luyện kim, trong công nghệ hợp chất vô cơ, đặc biệt trong việc sản xuất các hợp chất, nguyên tố đất hiếm.

Câu hỏi và bài tập

1. Nội dung phương pháp chiết. Phương trình mô tả định luật phân bố các chất giữa hai chất lỏng không hoà lẫn.
2. Thế nào là hệ số phân bố, hằng số phân bố, hằng số chiết, hệ số tách, hệ số làm giàu?
3. Cho một quá trình chiết có hệ số phân bố D . Giả sử khi thực hiện phép chiết, người ta dùng thể tích dung môi hữu cơ V_m bằng thể tích dung dịch nước V_n . Hãy tính số lần chiết p cần thực hiện lặp lại quá trình chiết để đạt được độ chiết R_p chọn trước.
4. Kể các loại hệ thống chiết chính. Nêu các đặc điểm chính của mỗi hệ thống chiết.
5. Hệ số tách của axit fomic và axit sunfuric với các dung môi rượu n -amylic, ete dietyl, metylisobutylxeton tương ứng bằng 15, 648 và 3864. Xét xem với dung môi nào thì ta thực hiện việc tách hỗn hợp các axit nêu trên tốt nhất.

CHƯƠNG 9

PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ

§9.1 Các vấn đề chung của phương pháp sắc ký

9.1.1 Đặc điểm chung của phương pháp sắc ký

Sắc ký là phương pháp tách, phân ly, phân tích các chất dựa vào sự phân bố khác nhau của chúng giữa hai pha động và tĩnh.

Khi tiếp xúc với pha tĩnh, các cấu tử của hỗn hợp sẽ phân bố giữa pha động và pha tĩnh tương ứng với tính chất của chúng (*tính bị hấp phụ, tính tan, .v.v...*). Trong hệ thống sắc ký chỉ có các phân tử pha động mới chuyển động dọc theo hệ sắc ký. Các chất khác nhau sẽ có ái lực khác nhau với pha động và pha tĩnh. Trong quá trình chuyển động dọc theo hệ sắc ký hết lớp pha tĩnh này đến lớp pha tĩnh khác, sẽ lặp đi lặp lại quá trình hấp phụ, phản hấp phụ. Hệ quả là các chất có ái lực lớn với pha tĩnh sẽ chuyển động chậm hơn qua hệ thống sắc ký so với các chất tương tác yếu hơn pha này. Nhờ đặc điểm này mà người ta có thể tách các chất qua quá trình sắc ký.

9.1.2 Cơ sở của phương pháp sắc ký

Phương pháp sắc ký dựa vào sự phân bố khác nhau của các chất giữa hai pha động và tĩnh. Có nhiều nguyên nhân đưa đến sự phân bố khác nhau của các chất, nhưng chính sự lặp đi lặp lại hiện tượng hấp phụ - phản hấp phụ của các chất khi dòng pha động chuyển động qua pha tĩnh là nguyên nhân chủ yếu của việc tách sắc ký.

Ở điều kiện nhiệt độ không đổi, định luật mô tả sự phụ thuộc của chất bị hấp phụ lên pha tĩnh với nồng độ của dung dịch (*hoặc với chất khí là áp suất riêng phần*) gọi là **định luật hấp phụ đơn phân tử đẳng nhiệt Langmuir**:

$$n = n_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}, \quad (9-1)$$

trong đó:

n : lượng chất bị hấp phụ lên pha tĩnh lúc đạt cân bằng;

n_{∞} : lượng cực đại của chất có thể bị hấp phụ lên một chất hấp phụ nào đó;

b : hằng số;

C là nồng độ của chất bị hấp phụ.

Theo Langmuir, trên bề mặt của vật rắn có những vị trí có năng lượng bé phân bố trên toàn bề mặt, ta gọi vị trí này là n_{∞} , các phân tử chất bị hấp phụ dung dịch hay dòng khí có thể bị hấp phụ lên vật rắn tại các điểm này.

Trong miền nồng độ đủ bé, thì hiện tượng hấp phụ có thể trở nên tuyến tính. Thực vậy, khi C đủ bé để cho $bC \ll 1$ và $1+bC \approx 1$ nên (9-1) sẽ trở thành:

$$n = n_{\infty}bC = KC \quad (9-2)$$

Đây là phương trình hấp phụ tuyến tính hay còn gọi là phương trình Henry. Miền nồng độ của chất hấp phụ tuân theo định luật hấp phụ tuyến tính đôi khi được gọi là miền Henry.

Cho dù cơ chế của hiện tượng hấp phụ, trao đổi chất giữa hai pha động và tĩnh có thể khác nhau nhưng hệ quả cuối cùng vẫn là hiện tượng hấp phụ - phản hấp phụ và sự trao đổi chất nói chung vẫn tuân theo định luật hấp phụ Langmuir hoặc định luật hấp phụ Henry.

Như vậy theo quan điểm của Langmuir, hiện tượng hấp phụ xảy ra theo kiểu đơn phân tử. Thực tế có thể có trường hợp hiện tượng hấp phụ xảy ra theo kiểu đa phân tử, nhưng trong quá trình sắc ký, hiện tượng hấp phụ đơn phân tử kiểu Langmuir (và Henry) vẫn là chủ yếu.

9.1.3 Phân loại các phương pháp sắc ký

Trong phương pháp sắc ký pha động phải là các lưu thể (các chất ở dạng khí hay lỏng) còn pha tĩnh có thể là các chất ở trạng thái lỏng hoặc rắn. Dựa vào trạng thái tập hợp của pha động, người ta chia sắc ký thành hai nhóm lớn: sắc ký khí và sắc ký lỏng. Dựa vào cơ chế trao đổi của các chất giữa hai pha động và tĩnh người ta lại chia các phương pháp sắc ký thành các nhóm nhỏ hơn.

Như vậy, tùy thuộc trạng thái tập hợp của các pha, loại tương tác và sự hình thành sắc ký mà người ta phân biệt các loại sắc ký như trình bày ở bảng 9-1.

Bảng 9-1. Các dạng sắc ký cơ bản

Dạng sắc ký	Pha động	Pha tĩnh	Cách bố trí pha tĩnh	Cơ chế trao đổi chất
Khí				
Khí - hấp phụ	khí	rắn	cột	hấp phụ
Khí - lỏng	khí	lỏng	cột	phân bố
Lỏng				
Lỏng - rắn	lỏng	rắn	cột	hấp phụ
Lỏng - lỏng	lỏng	lỏng	cột	phân bố
Lỏng - nhựa trao đổi	lỏng	rắn	cột	trao đổi ion
Lớp mỏng	lỏng	rắn	lớp mỏng	hấp phụ
	lỏng	lỏng	lớp mỏng	phân bố
giấy	lỏng	lỏng	giấy sắc ký	phân bố
Rây (sắc ký gel)	lỏng	lỏng	cột	theo kích thước phân tử

9.1.4 Các cách tiến hành phân tích sắc ký

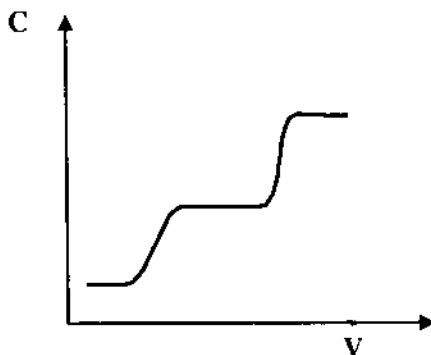
Tuỳ thuộc chế độ đưa mẫu vào hệ thống sắc ký cũng như các thao tác tiến hành sắc ký, người ta chia cách tiến hành sắc ký thành ba loại.

1. Phương pháp tiến lưu

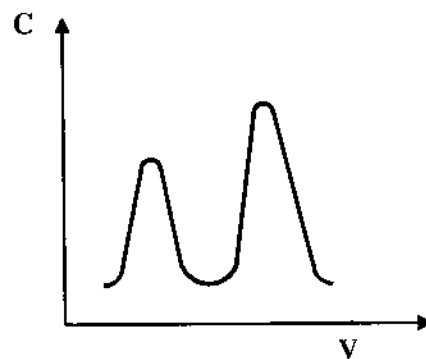
Đây là phương pháp sắc ký đơn giản nhất. Người ta cho hỗn hợp, ví dụ, hai chất A, B, liên tục chảy qua cột có nạp sẵn các chất hấp phụ. Người ta xác định nồng độ các cấu tử trong dung dịch chảy ra khỏi cột và xây dựng đồ thị theo hệ toạ độ: nồng độ cấu tử - thể tích dung dịch chảy qua cột. Đồ thị này thường gọi là sắc ký đồ hay đường cong thoát (có tác giả gọi là đường cong xuất). Do các cấu tử bị hấp phụ lên cột, nên trước hết từ cột chỉ chảy ra dung môi. Sau đó trong dung dịch thoát sẽ có cấu tử bị hấp phụ yếu hơn trên cột, ví dụ cấu tử A, sau đó đến phần dung dịch chứa hỗn hợp A+B. Đường cong thoát theo phương pháp tiến lưu cho trên hình 9-1a. Trong phương pháp tiến lưu, ta chỉ thu được dung dịch thoát có cấu tử A tinh khiết ở lúc đầu, sau đó là hỗn hợp A+B. Phương pháp tiến lưu không cho phép tách hoàn toàn các cấu tử ra khỏi nhau nên thực tế ít được dùng vào mục đích phân tích các chất.

2. Phương pháp rửa giải

Trong phương pháp rửa giải, đầu tiên người ta cho V_m dung dịch chứa hỗn hợp các cấu tử (ví dụ, hỗn hợp hai cấu tử A và B, trong đó A có ái lực với cột nhỏ hơn B) chảy qua cột. Các cấu tử A, B chứa trong V_m trước hết sẽ bị giữ lại ở phần trên của cột. Sau đó cho dung dịch rửa (thường là dung môi hoà tan các cấu tử) chảy qua cột. Lúc đó các cấu tử bị giữ ở phần trên của cột sẽ bị dung môi "rửa" và đưa dần xuống phía dưới. Cấu tử A có ái lực với cột nhỏ hơn B nên chuyển động xuống phía dưới nhanh hơn B. Nếu cột đủ dài và chế độ chảy của dung dịch rửa thích hợp thì sau một thời gian cho chảy dung dịch rửa, các cấu tử tách ra thành từng vùng. Các vùng này sẽ tuần tự thoát ra khỏi cột, mỗi vùng lại được cách nhau bằng một phần dung môi. Trên hình 9 — 1b biểu diễn đường cong thoát của quá trình rửa giải. Trong phương pháp rửa giải, người ta cũng hay dùng những dung dịch chứa một cấu tử có ái lực với cột nhưng phải nhỏ hơn ái lực của các cấu tử cần tách với cột.



Hình 9-1a. Đường cong thoát của phương pháp tiến lưu.



Hình 9-1b. Đường cong thoát của phương pháp rửa giải.

3. Phương pháp rửa đẩy

Trong phương pháp rửa đẩy, sau khi đưa mẫu vào cột, ta cho chảy qua cột một dung dịch rửa chứa chất có ái lực với pha tĩnh lớn hơn các cấu tử cần tách. Các cấu tử cần tách sẽ bị chuyển

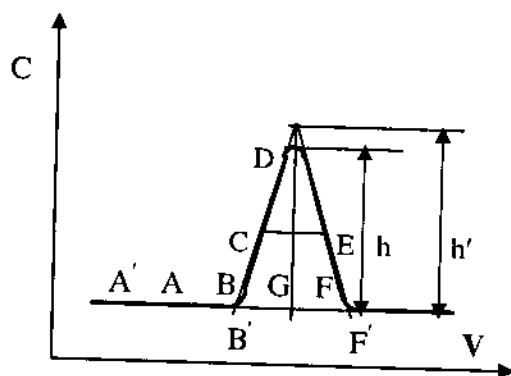
dẫn xuống phía dưới khi ta tiến hành quá trình rửa cột và tuần tự thoát ra khỏi cột. Cấu tử thoát ra khỏi cột đầu tiên là cấu tử tương tác với pha tĩnh yếu nhất, sau đó dần dần dẫn đến các cấu tử có ái lực với cột mạnh dần. Khác với phương pháp rửa giải, nồng độ các cấu tử không giảm qua quá trình sắc ký. Một nhược điểm quan trọng của phương pháp rửa đẩy là rất khó phân biệt các phần riêng của các cấu tử trong dung dịch thoát vì ở đây giữa các phần dung dịch thoát chứa các cấu tử không tách nhau bằng các thể tích dung dịch rửa.

§9.2 Pic sắc ký và các đặc trưng của quá trình rửa giải

Trong phân tích sắc ký người ta hay dùng phương pháp rửa giải. Trong phương pháp rửa giải, pha động (*khí hay lỏng*) thoát ra khỏi cột được phân tích liên tục. Dựa vào kết quả phân tích, người ta xây dựng đồ thị hệ tọa độ: nồng độ chất nghiên cứu C và thể tích V của pha động chạy qua cột.

Nếu gọi A' là lúc đưa dung dịch mẫu (hoặc hỗn hợp khí phân tích), A là lúc xuất hiện cấu tử không bị hấp phụ lên cột, còn B là lúc xuất hiện chất phân tích, thì đường $A'AB$ và phần kéo dài của nó là đường BF được gọi là đường không hay đường chân. Đường cong BDF là pic sắc ký (hay đỉnh pic sắc ký).

Pic sắc ký được đặc trưng bằng chiều cao, độ rộng, diện tích và vị trí của pic. Đường cong pic sắc ký thường có thể mô tả bằng phương trình toán học:



Hình 9-2. Các đặc trưng của phân tích sắc ký.

$$C = C_{\max} e^{-\frac{(V-V_0)^2}{2\mu_c^2}}, \quad (9-3)$$

trong đó:

V - thể tích pha động;

V_0 - thể tích pha động ứng $C_{\max}$;

μ_c - độ lệch chuẩn bằng độ rộng pic ứng với

$$\frac{C_{\max}}{C} = e^{1/2} \quad (9-4)$$

Chiều cao của pic (tỉ lệ với $C_{\max}$) được tính bằng giá trị h hay h' (hình 9-2). h' chính là khoảng cách từ đường không đến giao điểm của các tiếp tuyến vẽ từ điểm uốn của đường cong. Độ rộng của pic được tính bằng khoảng cách giữa hai điểm trên đường cong ứng với nửa chiều cao h ($CE = \mu_c$). Tuy nhiên, cũng còn nhiều cách tính độ rộng của pic khác nhau. Người ta có thể chọn độ rộng của pic là khoảng cách giữa các điểm uốn (μ_c) hay khoảng cách $B'F'$ là khoảng

cách giữa các giao điểm của các đường tiếp tuyến tại điểm uốn với đường không ($B'F' = \mu_K = \omega$). Người ta có thể xác định mối liên quan giữa các đại lượng này:

$$\mu_{0,5} = 2,36 \mu_C; \quad \mu_u = 0,850 \mu_{0,5} = 2\mu_C$$

$$\mu_K = 1,700\mu_C; \quad \mu_{0,5} = \omega = 4\mu_C \quad (9-5)$$

Một đặc trưng quan trọng của hệ thống sắc ký là *thời gian lưu* và đại lượng tỉ lệ với thời gian lưu là *thể tích lưu*. Trên hình 9-2, đoạn AG tương ứng với thể tích lưu thu gọn (hay thể tích lưu qui đổi), còn A'G là thể tích lưu chung.

Nếu độ dài của đoạn A'G là l thì thời gian lưu t_r sẽ là:

$$t_r = \frac{l}{U},$$

trong đó: U - vận tốc chuyển động của băng ghi.

Thể tích lưu V_r tỉ lệ với thời gian lưu t_r :

$$V_r = t_r \omega,$$

trong đó: ω - vận tốc thể tích của pha động (dung dịch hay khí mang) chạy qua cột.

Thể tích lưu thu gọn V_r' ứng với đoạn AG được xác định bằng hệ thức:

$$V_r' = V_r - V_0$$

V_0 tỉ lệ với đoạn A'A có độ dài tương ứng là l_0 . V_0 đặc trưng cho thể tích lưu của cấu tử không bị hấp phụ hay còn gọi là thể tích "chết".

Thể tích lưu thu gọn tương ứng với thời gian lưu thu gọn t_r' , $t_r' = t_r - t_0$, t_0 tỉ lệ với độ dài l_0 đặc trưng cho thời gian lưu của cấu tử không bị hấp phụ lên cột.

Tích số của thể tích lưu thu gọn V_r' với hệ số nén J (cho sắc ký khí) được gọi là thể tích lưu hiệu quả V_{hq} :

$$V_{hq} = V_r' \cdot J$$

$$\text{với hệ số nén } J = \frac{3}{2} \times \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1}$$

trong đó: P_1 và P_0 là áp suất của khí mang khi vào cột và ra khỏi cột.

Một đặc trưng quan trọng khác của phương pháp sắc ký khí là thể tích lưu riêng tuyệt đối V_m . V_m được tính theo công thức:

$$V_m = \frac{V_{bq}}{m} \times \frac{273,16}{T_K}, \quad (9-6)$$

trong đó: m - khối lượng của chất hấp phụ;

T_K - nhiệt độ của cột.

V_m không phụ thuộc các tham số hình học của cột mà có thể dùng để đặc trưng cho hệ thống chất hấp phụ - khí hấp phụ. Tuy nhiên, đại lượng này cũng thay đổi theo một số nguyên nhân ngẫu nhiên.

Một đại lượng khác ít chịu ảnh hưởng của các yếu tố ngẫu nhiên hơn là thể tích lưu tương đối. Theo định nghĩa, thể tích lưu tương đối là tỷ số giữa thể tích lưu riêng tuyệt đối với thể tích tương ứng của một chất được chọn làm chất chuẩn:

$$V_{td} = \frac{V_{mj}}{V_{mc}}, \quad (9-7)$$

trong đó: V_{td} - thể tích lưu tương đối;

V_{mj} - thể tích lưu riêng tuyệt đối của chất nghiên cứu;

V_{mc} - thể tích lưu riêng tuyệt đối của chất chọn làm chuẩn.

Giá trị thể tích lưu tương đối có thể tìm trong các sổ tay.

Khả năng tách hoàn toàn hai cấu tử nào đó ra khỏi nhau được đặc trưng bằng chuẩn số tách K :

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5}(1) + \mu_{0,5}(2)} = \frac{\Delta V_r}{\mu_{v0,5}(1) + \mu_{v0,5}(2)}, \quad (9-8)$$

trong đó: Δl , ΔV_r - khoảng cách hai cực đại của các pic của các cấu tử cần tách;

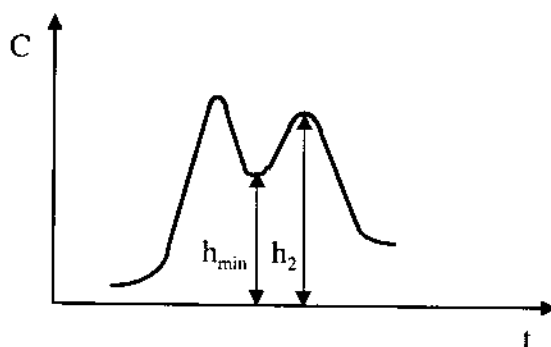
$\mu_{0,5}$ - độ rộng nửa pic của các cấu tử (1 và 2); chỉ số v chỉ ra rằng đại lượng được đo theo đơn vị thể tích.

Khi $K = 1$ việc tách được thực hiện đủ hoàn toàn.

Giả thiết rằng độ rộng của pic của hai pic sắc ký gần bằng nhau nghĩa là $\mu_1 \approx \mu_2$ thì K (theo biểu thức 9-8) sẽ có dạng:

$$K = \frac{\Delta V_r}{2\mu_{0,5}}$$

Khi các pic xen phủ lẫn nhau thì rất khó xác định độ rộng của mỗi pic (hình 9-3). Trường hợp này ta có thể ước lượng độ tách theo hệ thức:



Hình 9-3. Xác định độ tách ψ .

$$\psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2}, \quad (9-9)$$

trong đó: h_2 - chiều cao của pic ứng với chất có nồng độ bé;

$h_{\min}$ - chiều cao của cực tiểu.

Ý nghĩa của các đặc trưng rửa giải có thể thay đổi tùy thuộc mục đích phân tích. Trong phân tích định tính, người ta quan tâm đến việc xác định các đặc trưng lưu (*thời gian lưu, thể tích lưu*) nên cần tránh việc làm méo các giá trị của các đặc trưng lưu do sự có mặt cấu tử thứ hai. Trong phân tích định lượng, người ta lại chú trọng đến việc xác định chính xác diện tích hay chiều cao của pic sắc ký.

§9.3 Cơ sở lý thuyết của phương pháp sắc ký

Ngoài cơ chế hoá học xảy ra trong quá trình sắc ký, còn có nhiều lý thuyết mô tả một cách hình thức quá trình phân tích sắc ký. Nhưng cho đến nay người ta chú đến phương pháp đĩa lý thuyết và lý thuyết động học. Dùng các lý thuyết này, người ta có thể giải thích một cách tổng quát sự phân bố của các chất trong quá trình sắc ký.

9.3.1 Lý thuyết đĩa

Phương pháp lý thuyết đĩa đầu tiên để mô tả quá trình xảy ra trên cột chưng cất. Đến năm 1942, Martin và Singe đề nghị áp dụng lý thuyết đĩa vào quá trình sắc ký.

Theo lý thuyết đĩa, người ta tưởng tượng cột sắc ký theo chiều dọc của cột thành nhiều lớp, mỗi lớp được gọi là đĩa. Trong mỗi đĩa, cân bằng vật chất được thiết lập rất nhanh giữa pha động và pha tĩnh. Một phần pha động mới được đưa vào đĩa sẽ làm dịch chuyển cân bằng và do đó có một phần vật chất được chuyển sang đĩa sau. Ở đĩa này, cân bằng mới lại được thiết lập và vật chất lại được chuyển sang đĩa sau nữa. Do kết quả của quá trình vừa mô tả, chất cần tách sẽ được phân bố trong một số đĩa, trong số đĩa này, các đĩa ở phần giữa có nồng độ cực đại so với các đĩa lân cận. Sự phân bố nồng độ chất nghiên cứu dọc theo cột tuân theo phương trình:

$$C = C_{\max} e^{\frac{-(x-x_0)^2}{2lH}}, \quad (9-10)$$

trong đó:

x - khoảng cách từ đầu cột đến điểm tại đó nồng độ chất nghiên cứu bằng C ;

x_0 - toạ độ của tâm dải sắc ký;

H - chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết;

l - chiều dài của lớp chất hấp phụ, tưởng tượng được chia thành n đĩa lý thuyết.

Theo đó:

$$n = \frac{l}{H} \quad (9-11)$$

Nếu tử số của phân số trên số mũ của phương trình (9-3) và (9-10) có cùng đơn vị đo thì khi so sánh các phương trình này ta có:

$$H = \frac{\mu_c^2}{e} \text{ và số đĩa lý thuyết sẽ bằng: } n = \left(\frac{l}{\mu_c} \right)^2 \quad (9-12)$$

Nếu chú ý đến phương trình (9-4) thì:

$$n = 5,55 \left(\frac{l}{\mu_{0,5}} \right)^2 = 16 \left(\frac{l}{w} \right)^2 \quad (9-13)$$

Hiệu quả của cột càng cao nếu chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết càng bé.

Vậy lý thuyết đĩa cho phép tính toán các đặc trưng quan trọng của quá trình sắc ký. Tuy nhiên, lý thuyết đĩa mang tính hình thức vì nó có tính gián đoạn, trong khi quá trình sắc ký lại có tính liên tục. Lý thuyết cũng không chú ý đến các yếu tố khác trong và ngoài cột ảnh hưởng đến sự giãn rộng của vùng sắc ký như kích thước các hạt hấp phụ, vận tốc pha động, sự khuếch tán .v.v...

9.3.2 Lý thuyết động học

Sự ra đời của lý thuyết động học đã bổ sung các thiếu sót của phương pháp đĩa lý thuyết. Các đặc trưng của lý thuyết đĩa vẫn giữ nguyên ý nghĩa trong phương pháp lý thuyết động học. Lý thuyết động học dựa vào mối liên quan của chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết với các yếu tố động học như quá trình khuếch tán, sự chậm thiết lập cân bằng và tính không đồng đều của quá trình.

Chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết phụ thuộc vận tốc dòng của pha động U được mô tả bằng phương trình Van - Deemter:

$$H = A + \frac{B}{U} + CU, \quad (9-14)$$

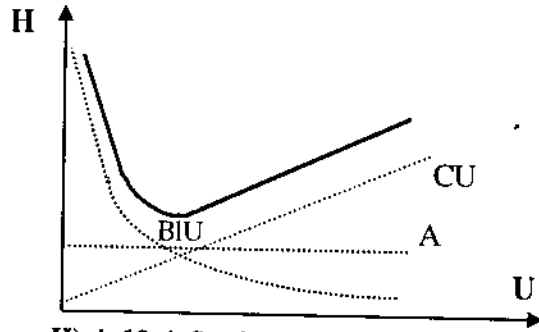
trong đó: A, B, C là các hằng số; U - vận tốc dòng của pha động.

Hằng số A liên quan với tác dụng của khuếch tán xoáy, mà khuếch tán xoáy lại phụ thuộc kích thước hạt hấp phụ và mật độ nhồi cột. B liên quan với hệ số khuếch tán của phân tử trong pha động và có chịu ảnh hưởng của tác dụng khuếch tán dọc cột. C đặc trưng cho quá trình hấp phụ và giải hấp, quá trình chuyển khối và một số yếu tố khác. Ảnh hưởng của mỗi yếu tố thành phần của phương trình đến H phụ thuộc pha động được trình bày trên hình (9-4).

Thành phần thứ nhất (A) có ảnh hưởng không thay đổi đối với H. Thành phần thứ hai (B) có ảnh hưởng thực sự đến H khi tốc độ dòng bé. Khi tăng vận tốc pha động, ảnh hưởng thành phần thứ ba tăng lên còn thành phần thứ hai giảm. Đường cong tổng hợp biểu diễn sự phụ thuộc của H với vận tốc dòng của pha động có dạng một hyperbol (hình 9-4).

Với tốc độ dòng không lớn, chiều cao H của đĩa lý thuyết trước hết giảm, sau đó lại tăng. Vì hiệu quả của cột càng cao khi chiều cao của đĩa lý thuyết càng bé chính với cực tiểu của đường cong này. Để tìm vận tốc dòng tối ưu, ta lấy vi phân phương trình (9-14) theo U , ta có:

$$\frac{dH}{dU} = \frac{-B}{U^2} + C$$



Hình 13-4. Sự phụ thuộc chiều cao đĩa lý thuyết tương đương với tốc độ.

Cực tiểu xảy ra khi $\frac{dH}{dU} = 0$, tức khi vận tốc dòng tối ưu U_{tr} :

$$U_{tr} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

Thay giá trị U_{tr} vào (9-14) ta sẽ tìm thấy chiều cao tối ưu của đĩa lý thuyết sẽ là:

$$H_{tr} = A + 2\sqrt{BC} \quad (9-15)$$

Vậy lý thuyết động học cho cơ sở để tối ưu hoá quá trình sắc ký. Thực vậy, khi kết hợp (9-14) và (9-15) ta thấy:

1. Đại lượng A trong phương trình không phụ thuộc vận tốc dòng;
2. Khi vận tốc dòng lớn, thành phần CU sẽ trở nên rất lớn, độ hiệu quả của cột sẽ kém do các chất không kịp trao đổi và cân bằng trao đổi chưa kịp thiết lập;
3. Nếu vận tốc dòng quá bé thì số hạng $\frac{B}{U}$ sẽ trở nên lớn, nghĩa là vùng sắc ký bị giãn rộng.

Vận tốc dòng tối ưu được xác định bằng (9-15). Vận tốc dòng tối ưu trong sắc ký lỏng thường bé hơn trong sắc ký khí 10^4 lần nên trong sắc ký lỏng thời gian phân tích kéo dài hơn trong sắc ký khí. Hiện nay, nhờ kỹ thuật sắc ký lỏng cao áp, ta có thể tăng vận tốc dòng mà hiệu quả tách vẫn tốt vì có thể tăng độ dài của cột.

Ngoài các yếu tố vừa nêu còn có các yếu tố khác mà yếu tố ngoài cột làm giãn rộng vùng sắc ký.

4. Độ tập trung của mẫu khi đưa vào cột (hoặc trên giấy, trên lớp mỏng) ở lớp đầu cột, nếu đưa mẫu vào càng loãng rộng thì vùng càng bị giãn rộng;
5. Sự phụ thuộc của hệ số phân bố vào nồng độ chất. Điều này thường xảy ra với sắc ký lỏng, làm cho pic sắc ký không còn đối xứng khi tăng nồng độ. Do đó không nên tách sắc ký với các dung dịch có nồng độ quá lớn.

§9.4 Các thiết bị dùng trong phương pháp sắc ký

Các thiết bị dùng cho sắc ký giấy, sắc ký lớp mỏng thường khá đơn giản, có thể tự lắp ráp ở các phòng thí nghiệm hoá học bất kỳ. Với các loại sắc ký khác, các thiết bị có thể khá phức tạp nhưng thông thường có một số bộ phận chính sau đây: bộ nạp mẫu, cột sắc ký và detector. Ngoài ra trong thiết bị còn có cấu trúc để nạp khí mang hay dung môi, bộ chuyển đổi các xung của detector thành các chỉ số đo cần thiết.

Bộ nạp mẫu cho phép lấy chính xác lượng mẫu đưa vào cột sắc ký. Một trong các yêu cầu chính của bộ nạp mẫu là phải đảm bảo lặp lại về kích thước mẫu và giữ được điều kiện nạp mẫu vào cột không thay đổi. Bề mặt bên trong bộ nạp mẫu phải không có tác dụng hấp phụ cũng như các hoạt động xúc tác làm thay đổi thành phần mẫu phân tích. Với các chất khí, chất lỏng, người ta thường dùng loại bơm đặc biệt, có thể lấy các thể tích mẫu từ một đến hàng chục microlit. Không hiếm các trường hợp, người ta sử dụng bơm tiêm y tế để lấy mẫu và đưa mẫu vào hệ thống sắc ký.

Các quá trình tách sắc ký thường được thực hiện trên cột sắc ký. Các cột sắc ký rất đa dạng về hình dáng, kích thước và vật liệu chế tạo. Người ta thường dùng loại cột thẳng, cột dạng xoắn, v.v... Chiều dài cột có thể từ một, vài mét, ... đến hàng chục mét. Đường kính trong của cột có thể từ vài milimet đến hàng chục milimet. Tuỳ thuộc tính chất của hệ thống phân tích, vật liệu chế tạo cột có thể là thép, đồng thau, thủy tinh, v.v... Vật liệu chế tạo cột phải bền hoá học, trơ đối với thành phần của mẫu phân tích, v.v...

Các chất hấp phụ nhồi vào cột phải có những yêu cầu sau đây: có tính chọn lọc cần thiết đối với thành phần mẫu nghiên cứu, có độ bền cơ học, bền hoá học và trơ hoá học với các cấu tử trong mẫu phân tích. Trong thực tế, người ta thường dùng nhôm oxyt, silicagel, than hoạt tính, các polime xếp trên cơ sở polystyrol, divinylbenzen và zeolit tổng hợp, v.v... Việc chọn chất hấp phụ tuỳ thuộc trạng thái tập hợp của các pha, các phương pháp sắc ký và các yếu tố khác.

Đối với sắc ký khí thì nhiệt độ rất có ảnh hưởng đến quá trình tách, vì vậy cột sắc ký khí thường phải được ổn nhiệt. Thông thường trong sắc ký khí, nhiệt độ thường được giữ ở nhiệt độ phòng, nhưng cũng có trường hợp phải ổn nhiệt ở nhiệt độ 0°C hoặc ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng...

Trong sắc ký giấy, sắc ký lớp mỏng và vài dạng sắc ký khác, giấy và lớp mỏng, các chất hấp phụ trải thành lớp mỏng để làm chức năng của cột sắc ký.

Người ta dùng detector để phát hiện sự thay đổi thành phần các chất thoát ra khỏi cột (*hoặc là chất khí hoặc là dung dịch*). Chỉ số của detector thường được chuyển thành tín hiệu điện và được ghi bằng các máy chỉ thị thích hợp. Các đặc trưng quan trọng của detector là độ nhạy, giới hạn dò tìm, quán tính và phạm vi phụ thuộc tuyến tính giữa cường độ tín hiệu với nồng độ. Detector có thể làm việc theo kiểu vi phân phản ánh sự thay đổi tức thời của nồng độ hoặc theo kiểu tích phân chỉ sự thay đổi tổng cộng của nồng độ sau khoảng thời gian nào đó.

Trong các detector tích phân để phân tích khí, chất khí thoát ra khỏi cột sẽ được hấp thụ nhờ một dung dịch thích hợp, sau đó hoặc phân tích dung dịch hấp thụ hoặc đo thể tích khí còn lại không bị hấp thụ. Ví dụ, nếu khí mang là CO_2 thì sau khi đi qua cột người ta cho khí sục qua dung dịch NaOH hoặc KOH sau đó đo thể tích khí còn lại. Ưu điểm quan trọng của detector tích phân này là đơn giản, miễn phụ thuộc tuyến tính giữa chỉ số của detector với nồng độ khá rộng.

Nhược điểm của loại detector này là quán tính đáng kể và độ nhạy thấp. Vì thế ngày nay người ta ít dùng loại detector tích phân.

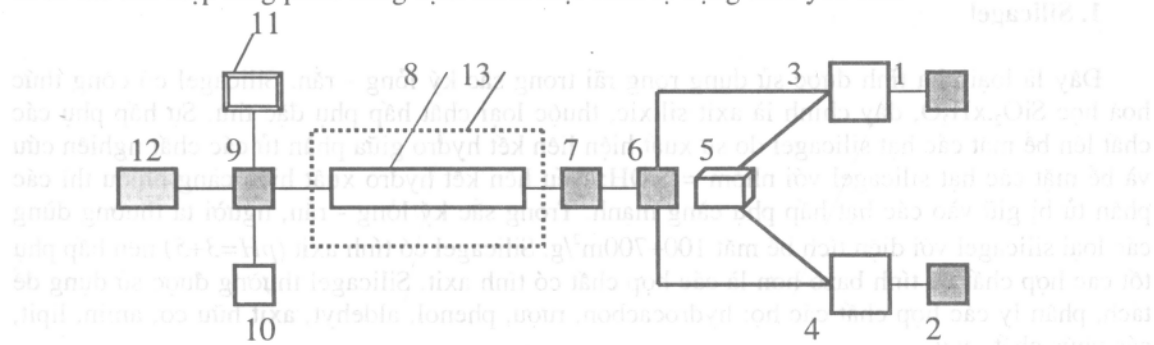
Các detector kiểu vi phân bao gồm loại detector làm việc theo kiểu dẫn nhiệt, theo mật độ, theo độ dẫn điện, theo độ dẫn nhiệt của ngọn lửa, ngọn lửa ion hoá và các loại detector ion hoá khác, v.v... Việc chọn detector phụ thuộc tính chất của hệ nghiên cứu, trạng thái tập hợp của các pha và các đặc điểm khác của hệ.

§9.5 Sắc ký lỏng dạng cột

9.5.1 Đặc điểm chung của sắc ký lỏng dạng cột

Trong phương pháp sắc ký cổ điển, cột sắc ký thường là những ống thuỷ tinh đường kính $d = 0,5 \div 5 \text{ cm}$ và có độ dài $l = 20 \div 100 \text{ cm}$ nạp đầy chất hấp phụ và pha động. Pha động chuyển động dưới tác dụng của trọng lực. Tốc độ chuyển động của pha động được điều khiển nhờ van lắp ở phía dưới của cột. Mẫu phân tích thường được đưa vào ở phần trên của cột. Trong phương pháp rửa giải hoặc rửa đẩy, trong quá trình cho dung dịch rửa chảy qua cột, sẽ xảy ra sự phân ly, tách các cấu tử. Người ta thu thập dung dịch thoát chảy ra khỏi cột. Trong từng khoảng thời gian xác định, tiến hành phân tích nồng độ các cấu tử bằng các phương pháp thích hợp và xây dựng hệ toạ độ: *nồng độ cấu tử nghiên cứu C - thể tích dung dịch thoát V (đồ thị C - V)*. Ngày nay, nhờ có các cải tiến về thiết bị như dạng cột, cách nạp mẫu, chất hấp phụ, người ta có thể nhận được các kết quả phân tích có độ nhạy, độ chọn lọc cao hơn và được gọi là phương pháp sắc ký lỏng có hiệu quả cao. Đây là một trong các phương pháp phân tích chính để phân tích các hợp chất hữu cơ.

Thiết bị hiện đại của phương pháp sắc ký lỏng hiệu quả cao bao gồm: hai máy bơm 3;4 (hình 9-5) được điều khiển bằng bộ vi xử lý 5 theo một chương trình chọn trước. Thành phần và tốc độ nạp dung dịch rửa vào hệ thống sắc ký được điều khiển theo chế độ chọn trước theo chương trình (tuyến tính, lũy thừa hay mối quan hệ bất kỳ nào đó), tùy thuộc điều kiện phân tích. Để tăng nhanh tốc độ phân tích mẫu, người ta thường dùng các bơm có áp suất cao (đến 40MPa). Mẫu được đưa trực tiếp vào dòng dung dịch rửa nhờ cấu trúc phun đặc biệt 7. Sau khi đi qua cột sắc ký 8, các chất phân tích được dò tìm bằng một detector (máy dò tìm) có độ nhạy cao 9. Tín hiệu sắc ký được ghi lại nhờ một cấu trúc ghi thường là một máy tính cá nhân 11. Khi cần thiết người ta có thể thu thập từng phần dung dịch thoát một cách tự động theo yêu cầu.



Hình 9-5. Sơ đồ thiết bị hiện đại phương pháp sắc ký lỏng hiệu quả cao:

- 1;2 - bình dung dịch rửa; 3;4 - bơm; 5 - bộ điều khiển; 6 - buồng hỗn hợp; 7 - ống phun;
8 - cột sắc ký; 9 - detector; 10 - bộ ghi; 11 - khối xử lý kết quả phân tích;
12 - bộ thu sản phẩm; 13 - ổ nhiệt.

Trong phương pháp sắc ký lỏng hiệu quả cao thường dùng áp suất cao nên đôi khi người ta gọi là phương pháp sắc ký lỏng cao áp.

Trong sắc ký lỏng hiệu quả cao, cột sắc ký thường được chế tạo bằng thép không gỉ có đường kính trong 2÷6mm và dài 10÷25cm, mặt trong phải được đánh bóng. Cột được nạp các chất hấp phụ với các hạt có kích thước 3, 5 hay 10 micromet thường có dạng hình cầu. Để nạp chất hấp phụ vào cột người ta phải bơm chất hấp phụ ở dạng huyền phù trong dung môi chọn trước với áp suất 80MPa. Nhưng ở cột loại này có khả năng tách rất cao ($40 \div 150.000$ đĩa lý thuyết cho 1 m cột) gấp hàng trăm lần loại cột mở bình thường.

1. Detector

Trong sắc ký lỏng người ta thường dùng các quang phổ kế đo quang có độ nhạy cao, nhờ đó có thể nhận dạng các hợp chất đến nồng độ cực nhỏ $10^{-10}M$ trong miền ánh sáng tử ngoại đến nhìn thấy (miền quang phổ 190÷800nm). Để dò tìm các chất không màu (không có hiệu ứng phổ hấp thụ) người ta có thể dùng các máy đo chiết suất vi sai. Khi phân tích các chất có khả năng oxy hoá khử, người ta dùng các bộ dò tìm điện hoá (do điện thế, cực phổ). Người ta cũng dùng các bộ dò tìm huỳnh quang, đo độ dẫn điện. Bộ dò tìm kiểu đo độ dẫn điện thường được dùng trong sắc ký trao đổi ion.

2. Pha tĩnh

Pha tĩnh dùng trong sắc ký lỏng thường không hoà lẫn với pha động, phải bền cơ học và hoá học trong điều kiện phân tích, phải có độ chọn lọc đủ cao. Pha tĩnh trong sắc ký lỏng có thể ở dạng rắn hoặc ở thể lỏng. Nếu pha tĩnh ở dạng rắn, ta có sắc ký lỏng - rắn, còn nếu pha tĩnh ở thể lỏng, ta có sắc ký lỏng - lỏng. Pha tĩnh dạng rắn thường dùng các chất hấp phụ là silicagel, nhôm oxyt hay một số chất hấp phụ biến tính, v.v... Nếu pha tĩnh là nhựa trao đổi ion ta có các loại sắc ký đặc thù là sắc ký trao đổi ion và sắc ký ion.

Trong sắc ký lỏng - lỏng, người ta dùng pha tĩnh ở thể lỏng hay chính xác hơn là lớp pha lỏng tạo thành màng trên bề mặt chất mang rắn nạp sẵn trong cột.

♦ Pha tĩnh rắn thường dùng:

1. Silicagel

Đây là loại pha tĩnh được sử dụng rộng rãi trong sắc ký lỏng - rắn. Silicagel có công thức hoá học $SiO_2 \cdot xH_2O$, đây chính là axit silixic, thuộc loại chất hấp phụ đặc thù. Sự hấp phụ các chất lên bề mặt các hạt silicagel do sự xuất hiện liên kết hydro giữa phân tử các chất nghiên cứu và bề mặt các hạt silicagel với nhóm $= SiOH$; Nếu liên kết hydro xuất hiện càng nhiều thì các phân tử bị giữ vào các hạt hấp phụ càng mạnh. Trong sắc ký lỏng - rắn, người ta thường dùng các loại silicagel với diện tích bề mặt $100 \div 700 m^2/g$. Silicagel có tính axit ($pH=3 \div 5$) nên hấp phụ tốt các hợp chất có tính bazơ hơn là các hợp chất có tính axit. Silicagel thường được sử dụng để tách, phân ly các hợp chất các họ: hydrocacbon, rượu, phenol, aldehyt, axit hữu cơ, amin, lipid, các phức chất, v.v...

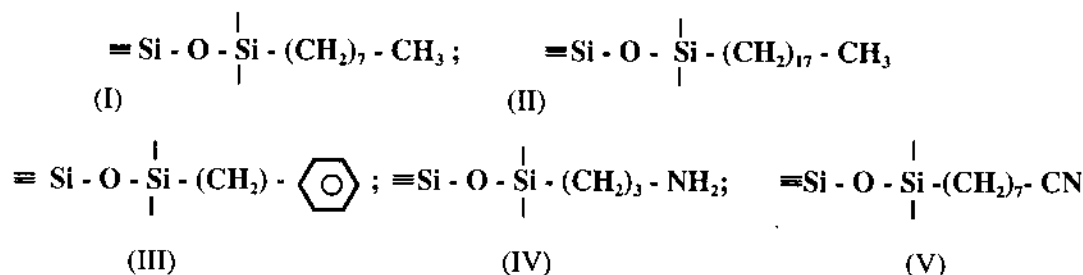
2. Nhôm oxyt

Bề mặt của chất hấp phụ là nhôm oxyt là hợp chất có tính phân cực mạnh (do các ion nhôm và oxy) tạo nên một trường tĩnh điện mạnh. Các chất hấp phụ trên cơ sở nhôm oxyt hấp phụ

mạnh các hydrocacbua không no, các hydrocacbua mạch vòng (là những phân tử có cấu trúc điện tử hỗn tạp) hơn silicagel

3. Các chất hấp phụ biến tính

Trong sắc ký lỏng có hiệu quả cao, người ta thường dùng các chất hấp phụ biến tính trên cơ sở silicagel như:



Đây là các chất hấp phụ có tính chọn lọc cao.

Với các chất hấp phụ dựa trên silicagel biến tính, cân bằng hấp phụ giải hấp được thiết lập nhanh hơn silicagel thường. Các chất hấp phụ thường là các hạt hình cầu có kích thước trong khoảng hẹp ($3 \pm 0,5$; 5 ± 1 ; 10 ± 1 micromet) và diện tích bề mặt $200+600\text{m}^2/\text{g}$.

Trong các chất hấp phụ biến tính kể trên thì các chất hấp phụ bằng các hydrocacbon mạch thẳng (I), (II) và hydrocacbon mạch vòng thuộc nhóm chất hấp phụ không phân cực. Các chất hấp phụ loại này có ái lực mạnh với các hợp chất kỵ nước.

9.5.2 Sắc ký lỏng - rắn

Phương pháp sắc ký lỏng - rắn trên cột thường được sử dụng để tách và phân tích các hợp chất hữu cơ. Có hai cách sử dụng sắc ký lỏng - rắn: phương pháp sử dụng chất hấp phụ phân cực kết hợp với dung dịch rửa không phân cực (*thuận pha*) và phương pháp sử dụng chất hấp phụ không phân cực kết hợp với dung dịch rửa phân cực (*ngược pha*).

Trong phương pháp đầu, thời gian lưu (*thể tích lưu*) và độ chọn lọc của quá trình tách do liên kết đặc thù (*chủ yếu là liên kết hydro*) giữa các chất cần tách với pha tĩnh và liên kết không đặc thù (*của chất cần tách*) với pha động. Khả năng tương tác của phần hoạt động của phân tử cần tách với tâm hấp phụ của bề mặt pha tĩnh phụ thuộc nhiều vào cấu trúc không gian của chất cần tách. Nhờ vào đặc điểm này mà người ta có thể thực hiện việc tách các đồng phân bằng phương pháp sắc ký lỏng - rắn trên cột (*hình 9-6*).

Khi tăng số nhóm chức trong phân tử sẽ làm tăng khả năng lưu các chất trên cột do tăng khả năng tạo liên kết hydro giữa các phân tử với chất hấp phụ. Trái lại, khi tăng độ dài của mạch cacbon của nhóm ankyl thì độ lưu sẽ giảm và khi đó tương tác đặc thù hệ chất nghiên cứu - chất hấp phụ hầu như không thay đổi mà liên kết không đặc thù hệ chất rửa - chất nghiên cứu lại tăng.

Trong sắc ký lỏng - rắn, nếu chọn đúng chất làm dung dịch rửa cũng như việc chọn chất hấp phụ. Ở đây có sự cạnh tranh của khả năng tạo liên kết giữa phân tử chất nghiên cứu với pha tĩnh và chất hấp phụ rắn. Thực nghiệm chứng minh khả năng rửa của dung dịch phụ thuộc hằng số

điện môi của dung môi. Với các dung môi có hằng số điện môi lớn, khả năng rửa tốt hơn các dung môi có hằng số điện môi bé. Trong các dung môi làm dung dịch rửa thường dùng: hydrocacbon no (*hexan, heptan*), tetraclorea cacbon, clorofom, rượu etylic, metylic, nước thì khả năng rửa của dung môi đứng sau thường lớn hơn dung môi đứng trước. Khả năng rửa của dung môi cũng tăng lên khi thêm một lượng không lớn lắm dung môi phân cực mạnh hơn vào dung môi ít phân cực.

Trong trường hợp chất hấp phụ không phân cực, người ta thường dùng nước hoặc hỗn hợp nước - dung môi hữu cơ như hỗn hợp rượu - nước, nước - axetonitryl, nước - tetra hydrofuran làm dung dịch rửa. Ở đây hợp chất nghiên cứu có tương tác không đặc thù với pha tĩnh kỵ nước (*ưa dung môi*). Một trong những cơ chế lưu giữ chất nghiên cứu trên cột là tương tác của mạch cacbon no ưa dung môi của chất hấp phụ với bộ phận không phân cực của phân tử chất nghiên cứu. Các nhóm chức phân cực trong dung dịch rửa có khả năng tạo liên kết hydro với phân tử nước. Sự tăng gốc kỵ nước sẽ làm tăng khả năng tương tác của phân tử chất nghiên cứu với chất hấp phụ không phân cực và làm tăng khả năng lưu giữ chất nghiên cứu trên cột. Nhờ đặc điểm này mà với việc sử dụng sắc ký lỏng - rắn ngược pha, người ta có thể thực hiện việc tách các đồng đẳng.

Sự tăng số nhóm chức phân cực sẽ làm tăng tương tác của chất nghiên cứu với pha động, do đó làm giảm khả năng lưu giữ chất nghiên cứu trên cột. Thành phần của dung dịch rửa vừa có ảnh hưởng đến độ lưu giữ cũng như độ chọn lọc của việc tách các hợp chất trên pha tĩnh không phân cực. Khi tăng thành phần hữu cơ trong dung dịch thời gian lưu giảm.

Khi thay đổi dung dịch rửa khác nhau, cân bằng trong sắc ký ngược pha thiết lập nhanh hơn trong sắc ký thuận pha nhiều lần, chính vì vậy mà ngày nay trong thực tế phân tích sắc ký người ta hay dùng sắc ký ngược pha với dung dịch rửa là nước và rượu - nước.

Trong sắc ký lỏng - rắn người ta hay dùng detector kiểu quang phổ đo quang. Việc phân tích định tính thường được kiểm định nhờ chất chuẩn theo thủ tục tiến hành song song. Việc phân tích định lượng thường được tiến hành theo thủ tục của phương pháp đường chuẩn với việc đo chiều cao hoặc diện tích của pic sắc ký.

Phương pháp sắc ký lỏng - rắn thường được sử dụng để phân tích các hợp chất hữu cơ trong công nghệ các hợp chất hữu cơ như: xác định các thành phần trong dầu mỏ, các hydrocacbon, để tách các đồng phân quang học *trans, cis.v.v...*

Phương pháp sắc ký hấp phụ lỏng (*sắc ký lỏng - rắn*) đóng vai trò quan trọng trong việc tách, phân tích các hợp chất khó bay hơi, các hợp chất ít bền. Đặc biệt trong những năm bảy mươi trở lại đây, việc xuất hiện sắc ký lỏng cao áp cho phép tách rất hiệu quả hợp chất không phân cực hoặc ít phân cực.

§9.6 Sắc ký trao đổi ion

Sắc ký trao đổi ion là một dạng sắc ký lỏng - rắn. Về kỹ thuật và các thiết bị sắc ký cũng giống như các kiểu sắc ký lỏng - rắn nói chung. Điều khác biệt ở đây là ở pha tĩnh là một loại hợp chất có khả năng trao đổi ion (*cation và anion*). Quá trình sắc ký xảy ra dựa vào phản ứng trao đổi ion giữa các thành phần trong pha động và chất trao đổi ion nạp sẵn trong cột sắc ký. Dù hiện tượng trao đổi ion được phát hiện từ giữa thế kỷ 19, nhưng việc sử dụng rộng rãi hiện tượng này vào thực tế chỉ bắt đầu từ khi người ta chế tạo được các chất trao đổi tổng hợp là nhựa trao đổi ion hay còn gọi là các ionit. Các loại chất trao đổi ion thiên nhiên được dùng trước đó (*như*

các aluminosilicat) không đủ lặp lại và không đủ bền hoá học nên không có ý nghĩa thực tế mấy. Chất trao đổi ion tổng hợp có các ưu điểm mà các loại chất trao đổi ion thiên nhiên không có như: dung lượng trao đổi lớn, đủ lặp lại, có tính bền cơ học và hoá học (chịu được tác dụng của axit, kiềm, không bị phân huỷ dưới tác dụng của các chất oxy hoá - khử, ...v.v...).

9.6.1 Các loại nhựa trao đổi ion

Các loại nhựa trao đổi ion thường là các sản phẩm đồng trùng hợp giữa các phân tử styrol và divinylbenzen hoặc nhựa phenolformaldehyt có gắn các nhóm chức khác nhau. Tùy thuộc dấu của các nhóm chức mà người ta có được các ionit khác nhau. Người ta phân biệt cationit là những ionit có khả năng trao đổi cation, còn anionit là những ionit có khả năng trao đổi anion.

Cationit là những ionit có chứa nhóm chức axit như $-\text{SO}_3^-$, $-\text{CO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$. Vậy bộ khung của cationit có nhóm chức tích điện âm. Điện tích âm của bộ khung được bù bằng điện tích dương của ion trái dấu nên về tổng thể, cationit là trung hoà điện. Do các ion dương của cationit có tính linh động (khác với nhóm chức tích điện âm của bộ khung) nên có thể chuyển vào dung dịch và xảy ra phản ứng trao đổi với lượng cation tương đương trong dung dịch. Hiện tượng trao đổi ion này đưa đến sự thiết lập cân bằng động giữa các cation có trong nhựa và cation có trong dung dịch. Ngày nay loại cationit dùng phổ biến nhất là các cationit đưa vào sự sunfon hoá các sản phẩm đồng trùng hợp của styrol và divinylbenzen như các loại DOWEK - 50, Imberlite - 120, v.v... Đặc điểm của các cationit sunfonic là có độ bền cơ học và hoá học cao, vận tốc thiết lập cân bằng phản ứng trao đổi ion lớn.

Các ionit có khả năng trao đổi anion được gọi là các anionit. Nhóm chức trong bộ khung của anionit là các bazơ amoni bậc bốn $-\text{NR}_3^+$; bậc ba $-\text{NR}_2^+$; bậc hai $-\text{NRH}_2^+$ và bậc một $-\text{NH}_3^+$; pyridin hoặc các bazơ hữu cơ khác. Ion trái dấu linh động là các anion. Các anionit cũng thường là các sản phẩm trùng hợp hoặc ngưng tụ của các hợp chất amino khác nhau (như phenylendiamin, polietylendiamin...) với các formaldehyt như các loại anionit DOWEK - 1, 21K, Imberlite IRA- 400, 401, v.v...

Người ta cũng hay dùng các ionit có nhiều nhóm chức, kể cả các ionit lưỡng tính có khả năng vừa trao đổi cation vừa trao đổi anion. Các ionit này thường là các sản phẩm đa tụ giữa dietylen triamin, phenol với formaldehyt và trong thành phần của ionit vừa có nhóm amin vừa có nhóm axit yếu như phenolic.

Người ta cũng chế tạo các ionit có khả năng tạo phức với cation kim loại bằng cách gắn vào bộ khung các nhóm chức có khả năng tạo phức như gốc của axit xitric, axit tetric, EDTA, v.v... Các loại ionit có nhóm chức $-\text{CH}_2\text{-SH}$ có liên kết chọn lọc với các cation có khả năng tạo các sunfua kim loại khó tan.

Với các cationit, người ta còn phân biệt cationit axit mạnh (có chứa nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$), cationit axit trung bình (có chứa nhóm $-\text{PO}_3\text{H}$) và cationit axit yếu (có nhóm $-\text{COOH}$).

Với các anionit, có các anionit bazơ mạnh (chứa nhóm $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$), bazơ trung bình và bazơ yếu (tương ứng có các nhóm $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ và $-\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$).

♦ Các ionit có một số đặc trưng quan trọng sau đây:

1. Dung lượng trao đổi

Có thể xấp xỉ dung lượng trao đổi bằng số nhóm chức của bộ khung và mức độ ion hoá của nhóm chức ở pH xác định. Dung lượng trao đổi có thể được biểu diễn bằng số mol đương lượng (hay milimol đương lượng) cho đơn vị khối lượng hay đơn vị thể tích ionit khi trao đổi đạt cân bằng. Trong hoá học phân tích, dung lượng trao đổi thường được biểu diễn bằng số milimol đương lượng cho 1 gam nhựa khô dạng H^+ (với cationit) hoặc dạng Cl^- hoặc OH^- (với anionit). Việc qui ước cho nhựa khô là cần thiết vì khi nhựa tiếp xúc với nước, nhựa thường bị trương từ 1,5 đến 2 lần hoặc hơn (đối với vài loại nhựa có thể lớn hơn 5 lần).

Người ta phân biệt **dung lượng trao đổi tĩnh** là dung lượng trao đổi của nhựa được xác định trong điều kiện tĩnh: người ta cho nhựa vào dung dịch ion bão hoà và lắc cho đến khi nhựa trao đổi đến trạng thái bão hoà. Còn **dung lượng trao đổi động** là dung lượng trao đổi được xác định trong điều kiện khi cho dung dịch bão hoà chạy qua cột đã nạp ionit ở dạng xác định. Dung lượng trao đổi này được tính theo ion trao đổi đầu tiên xuất hiện trong dung dịch thoát. **Dung lượng trao đổi toàn phần** là dung lượng trao đổi được xác định trong điều kiện động khi cho dung dịch thoát đã bão hoà ion trao đổi. Các ionit thường có dung lượng trao đổi từ 1-10 milimol đương lượng cho 1 gam nhựa khô.

2. Tính trương của nhựa

Như trên đã nói, khi cho ionit tiếp xúc với nước thì chúng sẽ trương lên do sự ngậm các phân tử nước vào lỗ xốp của nhựa. Độ xốp của nhựa lại phụ thuộc số liên kết ngang tức là thành phần làm cầu nối polyme dài với nhau tạo nên cấu trúc không gian của nhựa. Ví dụ, loại nhựa trên cơ sở polystyrol - divinylbenzen thì các phân tử divinyl benzen làm nhiệm vụ cầu nối. Người ta thường ký hiệu số liên kết ngang trong nhựa bằng chữ X và tiếp sau đó là con số chỉ phần trăm (%) của liên kết ngang trong bộ khung của ionit. Ví dụ, với các loại nhựa trao đổi ion có từ $X1 \div X30$ nhưng thông thường từ $X8 \div X16$.

Nhựa có số liên kết ngang càng bé thì khả năng trương càng lớn. Ví dụ, loại nhựa có liên kết ngang $X0,5 \div X2$ bị trương từ 5-20 lần trong khi nhựa $X15 \div X20$ chỉ trương 1,5 lần khi tiếp xúc với nước.

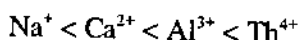
Độ trương của nhựa cũng phụ thuộc bản chất các nhóm chức trong bộ khung. Với các nhựa có cùng số liên kết ngang nhưng số nhóm chức dễ bị hydrat hoá sẽ trương nhiều hơn. Thường thì các nhóm chức có điện tích lớn dễ bị hydrat hoá hơn nhóm chức có điện tích bé. Tuy nhiên, ảnh hưởng của nhóm chức đến độ trương của nhựa chỉ thể hiện rõ ở các ionit có số liên kết ngang bé ($X < 10$).

3. Tính chọn lọc của nhựa trao đổi ion

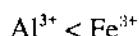
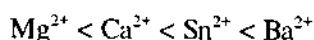
Tính chọn lọc của nhựa trao đổi ion biểu hiện ở ái lực của nhựa với các ion: nhựa có thể trao đổi với ion này trong dung dịch dễ hơn ion kia. Ái lực tương đối của các ion với nhựa có thể sắp xếp thành dãy đối với từng loại nhựa.

a. Nhựa sunfon: trong dung dịch loãng và nhiệt độ thường thì:

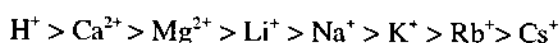
- Ái lực của các cation với nhựa tăng khi tăng điện tích các cation:



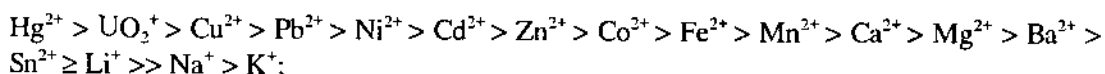
- Với các cation có cùng điện tích thì ái lực trao đổi tăng khi tăng bán kính các ion:



- b. Nhựa có nhóm cacboxylic, aminoaxetat: Các loại nhựa này có khả năng tạo phức với các cation kim loại. Người ta tìm thấy có sự phụ thuộc cùng chiều của ái lực của nhựa với các cation kim loại theo độ bền của phức của các nhóm chức với ion các kim loại. Ví dụ, với các loại nhựa có nhóm cacboxylic ta có dãy:



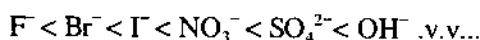
Với các loại ionit có nhóm chức aminoaxetat ta có dãy:



- c. Với các anionit bazơ mạnh ta có dãy:



với anionit bazơ yếu ta có:

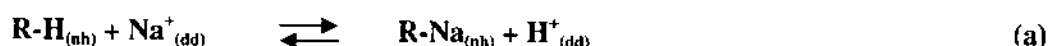


9.6.2 Cân bằng trao đổi ion

Khi cho nhựa trao đổi ion tiếp xúc với dung dịch chất điện ly sẽ xảy ra các tương tác khá phức tạp của dung dịch điện ly với nhựa. Trong đó quan trọng nhất có các quá trình: trao đổi riêng ion, hấp phụ vật lý các ion và phân tử lên nhựa, sự trương nở do hiện tượng hấp thụ dung môi và sự thâm nhập của chất điện ly vào sâu bên trong nhựa. Trong quá trình vừa nêu trên thì quá trình trao đổi riêng các ion là quá trình trao đổi hợp thức.

1. Chu trình trao đổi

Giả sử ta có cationit dạng RH khi trao đổi với ion kim loại, ví dụ ion Na^+ , ta có cân bằng trao đổi:



(nh) ký hiệu dạng nhựa, còn (dd) ký hiệu ở dạng dung dịch. Trong quá trình này ion linh động H^+ của nhựa được thay thế bằng ion Na^+ trong dung dịch điện ly.

Nếu sau đó lại cho nhựa dạng R-Na tiếp xúc với dung dịch axit có nồng độ thích hợp thì ta có thể tái sinh nhựa trở về dạng R-H ban đầu:



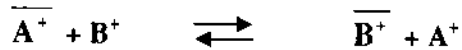
Ta gọi cả hai quá trình (a) và (b) hợp thành một chu trình trao đổi ion.

2. Hằng số cân bằng trao đổi ion

Ta xét quá trình trao đổi ion của nhựa dạng R-A (R là gốc nhựa, ion linh động A^+) với ion B^+ trong dung dịch. Ta có:



$\overline{RA}$, $\overline{RB}$ ký hiệu dạng nhựa tương ứng, hay cũng có thể viết:



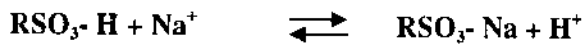
$\overline{A^+}$, $\overline{B^+}$ là các ion A^+ , B^+ ở trong nhựa còn A^+ , B^+ dạng các ion tương ứng trong dung dịch.

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$K_{cb} = \frac{[\overline{B^+}]}{[\overline{A^+}]} \times \frac{[A^+]}{[B^+]} = K_{A/B}$$

$K_{A/B}$ là hằng số cân bằng trao đổi ion giữa A và B.

Ví dụ, cho cationit RSO_3H trao đổi với ion Na^+ trong dung dịch, ta có:



$$R_{H^+/Na} = \frac{[\overline{Na^+}]}{[\overline{H^+}]} \times \frac{[H^+]}{[Na^+]}$$

3. Hệ số phân bố

Theo định nghĩa, hệ số phân bố là tỉ số nồng độ của ion trong nhựa với nồng độ ion tương ứng trong dung dịch, ví dụ hệ số phân bố P_A của ion A^+ sẽ là:

$$P_A = \frac{[\overline{A^+}]}{[A^+]}$$

còn hệ số phân bố P_B của ion B^+ sẽ là:

$$P_B = \frac{[\overline{B^+}]}{[B^+]}$$

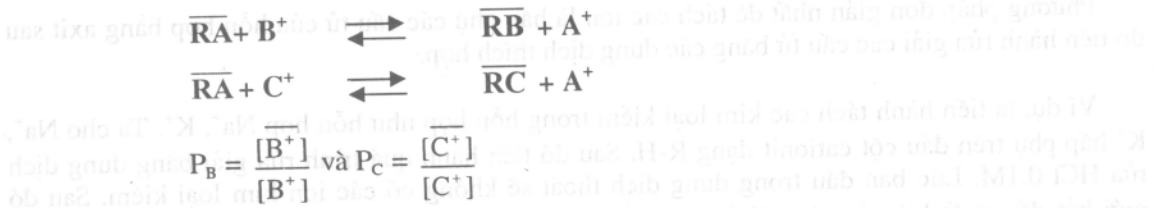
Theo đó ta có:

$$K_{A/B} = \frac{P_B}{P_A}$$

So sánh hệ số phân bố của các ion, ta có thể đánh giá ái lực tương đối của nhựa với các ion, ví dụ, nếu ta có $P_A > P_B$ thì ái lực của nhựa với ion B^+ lớn hơn so với ion A^+

4. Hệ số tách

Nếu một cationit dạng R-A có khả năng trao đổi ion với các ion, ví dụ B^+ , C^+ , v.v..., thì khi cho RA tiếp xúc với dung dịch chứa hai ion B^+ , C^+ ,... ta sẽ có:



Để ước lượng khả năng tách hai ion B^+ và C^+ ra khỏi nhau ta dùng hệ số tách α . Trong trường hợp vừa nêu hệ số tách α được xác định bằng:

$$\alpha = \frac{P_B}{P_C}$$

Nếu $\alpha \gg 1$ thì $P_B \gg P_C$ và việc tách B^+ ra khỏi C^+ thực hiện dễ dàng với loại nhựa vừa xét.

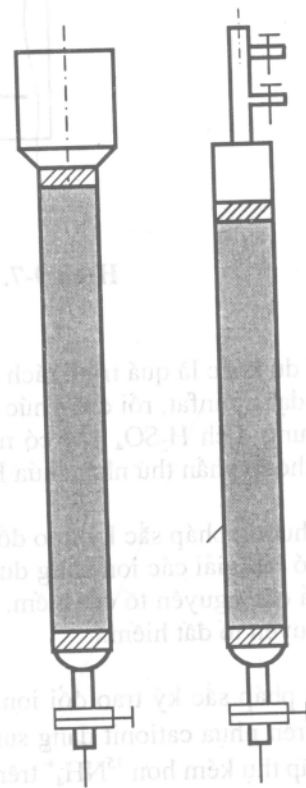
9.6.3 Ứng dụng sắc ký trao đổi ion

Phương pháp sắc ký trao đổi ion chủ yếu ứng dụng để tách các ion, thường là các ion vô cơ. Việc xác định hàm lượng các cấu tử sau khi tách có thể thực hiện bằng các phương pháp thích hợp.

1. Kỹ thuật sắc ký trao đổi ion

Cũng như các phương pháp sắc ký khác, sắc ký trao đổi ion thường được thực hiện trên cột sắc ký. Trong sắc ký trao đổi ion, quá trình tách các ion có thể thực hiện theo phương pháp tiên lưu, phương pháp rửa đẩy hay phương pháp rửa giải. Nhưng thông thường để thực hiện việc tách triệt để người ta hay dùng phương pháp rửa giải.

Trong phòng thí nghiệm, cột sắc ký trao đổi ion thường là các cột thủy tinh hình trụ có đường kính trong và chiều dài thích hợp. Thông thường thì tỉ lệ giữa chiều dài với đường kính ống phải lớn hơn 10. Việc chọn đường kính ống tùy thuộc mục đích của công việc, ở đáy ống phải lắp khoá để thoát dung dịch. Dưới đáy ống thường có lớp bông thủy tinh hay bì thủy tinh để ngăn không cho các hạt nhựa lọt vào làm tắc khoá. Trong cột thường nhồi các ionit ở dạng xác định. Với các cationit dạng nhựa thường là R-H hay R-Na. Các anionit thường được chuẩn bị ở dạng R-OH hay R-Cl (hình 9-6).



Hình 9-6. Cột sắc ký trao đổi ion.

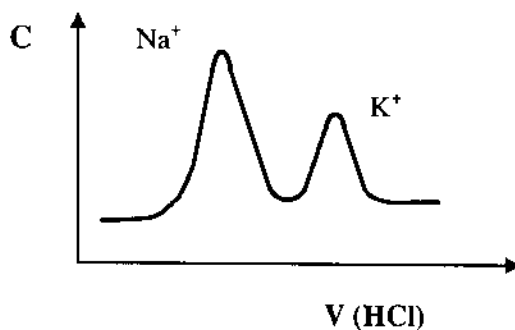
2. Các ứng dụng của phương pháp sắc ký trao đổi ion

a. Ứng dụng để tách các ion

Phương pháp đơn giản nhất để tách các ion là hấp phụ các cấu tử của hỗn hợp bằng axit sau đó tiến hành rửa giải các cấu tử bằng các dung dịch thích hợp.

Ví dụ, ta tiến hành tách các kim loại kiềm trong hỗn hợp như hỗn hợp Na^+ , K^+ . Ta cho Na^+ , K^+ hấp phụ trên đầu cột cationit dạng R-H. Sau đó tiến hành quá trình rửa giải bằng dung dịch rửa HCl 0,1M. Lúc ban đầu trong dung dịch thoát sẽ không có các ion kim loại kiềm. Sau đó mới bắt đầu xuất hiện ion Na^+ , sau khi nồng độ ion Na^+ trong dung dịch thoát gần bằng không mới bắt đầu có ion K^+ trong dung dịch thoát. Quá trình rửa tiến hành đến khi dung dịch rửa hết ion K^+ .

Quá trình rửa được biểu diễn ở đường cong thoát như ở hình vẽ (hình 9-7). Từ đường cong thoát cho thấy với dung dịch rửa là dung dịch HCl ta có thể tách Na^+ và K^+ ra khỏi nhau.



Hình 9-7. Đường cong thoát của Na^+ , K^+ khi rửa bằng dung dịch HCl 0,1M.

Một ví dụ khác là quá trình tách các ion Zr(IV) và Hf(IV). Để tiến hành tách, ta cho các ion tạo phức ở dạng sunfat, rồi cho phức dạng sunfat của các ion chảy qua cột anionit. Sau đó, rửa cột bằng dung dịch H_2SO_4 1M có mặt Na_2SO_4 . Bằng dung dịch rửa này ta thu được hai phần dung dịch thoát: phần thứ nhất chứa Hf(IV), phần thứ hai chứa Zr(IV).

Bằng phương pháp sắc ký trao đổi ion ta cũng có thể tách các lantanit bằng cột cationit dạng R-H. Sau đó rửa giải các ion bằng dung dịch lactat, xitrat, EDTA, v.v... Đây là phương pháp tách rất hiệu quả các nguyên tố đất hiếm. Quá trình tách được ứng dụng ngay trong công nghiệp chế biến các nguyên tố đất hiếm.

Phương pháp sắc ký trao đổi ion cũng dùng để tách thành công các đồng vị, ví dụ để tách ^{14}N và ^{15}N trên nhựa cationit dạng sunfonic dưới dạng cation NH_4^+ . Việc tách dựa vào tính chất $^{14}\text{NH}_4^+$ bị hấp thụ kém hơn $^{15}\text{NH}_4^+$ trên cột nên bị rửa ra trước.

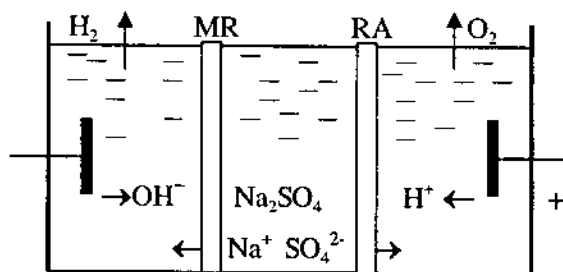
Nhưng một ứng dụng quan trọng của phương pháp trao đổi ion trong thực tế là làm sạch các ion vô cơ trong nước thiên nhiên hay dung dịch muối để thu được nước tinh khiết. Bản chất của quá trình làm sạch này là người ta cho nước liên tiếp chảy qua cột cationit dạng R-H và anionit dạng R-OH. Do kết quả trao đổi ion trên cột cationit, trong dung dịch xuất hiện ion H^+ . Do kết quả trao đổi ion trên cột anionit, trong dung dịch xuất hiện ion OH^- . Nhưng H^+ và OH^- lại tác dụng với nhau tạo H_2O . Kết quả là ta thu được nước tinh khiết.

b. Ứng dụng để chế tạo màng trao đổi ion

Một ứng dụng quan trọng khác của nhựa trao đổi ion là việc chế tạo màng mỏng có tính chất trao đổi ion vừa là một màng bán thấm. Màng trao đổi ion có tính chất chọn lọc. Màng cationit chỉ để cho thẩm cation còn màng anionit chỉ để thẩm anion. Điều đó mở ra khả năng ứng dụng chúng vào thực tế.

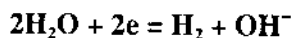
Ví dụ, nhờ màng trao đổi ion, người ta có thể điều chế các dung dịch NaOH và H_2SO_4 tinh khiết khi điện phân dung dịch Na_2SO_4 trong bình điện phân với hai màng trao đổi ion (hình 9-8).

Không gian catot cách biệt với dung dịch Na_2SO_4 bằng màng cationit M-R chỉ cho qua các ion Na^+ và giữ lại ion SO_4^{2-} , còn không gian anot cách biệt với dung dịch Na_2SO_4 bằng màng anionit R-A. Màng này chỉ cho qua các ion SO_4^{2-} lọt qua và giữ lại ion Na^+ .

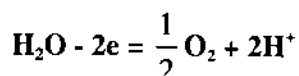


Hình 9-8. Điện phân dung dịch Na_2SO_4 với các màng trao đổi ion.

Khi điện phân dung dịch nước, trong không gian catot sẽ xảy ra sự khử phân tử nước:



còn trong không gian anot sẽ xảy ra sự oxy hoá phân tử nước:



Vậy, trong không gian catot sẽ có NaOH còn trong không gian anot có H_2SO_4 . Còn không gian ở ngăn giữa còn lại nước sạch. Về nguyên tắc loại bình điện phân này có thể dùng làm sạch nước hoặc làm ngọt nước biển. Các phương pháp vừa trình bày cho thấy khả năng ứng dụng rộng rãi các ionit vào các mục đích phân tích và công nghệ.

§9.7 Các vấn đề chung của phương pháp sắc ký lỏng - lỏng

Về bản chất đây chính là phương pháp sắc ký phân bố. Pha động là dung dịch nước còn pha tĩnh thường là dung môi không hoà lẫn với nước. Cột sắc ký được nạp đầy một chất mang rắn,

trên bề mặt có phủ một màng mỏng chất lỏng dùng làm pha tĩnh. Chất lỏng phủ trên chất mang là pha tĩnh lỏng còn dung dịch chứa cấu tử nghiên cứu chảy qua cột là pha động lỏng.

Sự tách các chất trong sắc ký lỏng-lỏng dựa vào sự khác nhau của các hệ số phân bố của các chất giữa các dung môi không hoà lẫn. Hệ số phân bố của các chất được xác định bằng:

$$K_{dl} = \frac{C_d}{C_t}$$

trong đó: C_d , C_t là nồng độ chất nghiên cứu trong pha động và pha tĩnh.

Với các chất của một dãy đồng đẳng người ta tìm thấy có sự phụ thuộc giữa K_{dl} với số nguyên tử cacbon trong dãy đồng đẳng.

Việc tìm các pha lỏng không hoà lẫn cho một quá trình tách thường dựa vào phương pháp thử nghiệm. Người ta cũng hay dùng hệ thống sắc ký lỏng - lỏng hệ ba gồm hai dung môi không hoà lẫn và một dung môi thứ ba tan trong cả hai dung môi. Các hệ thống loại này cho phép thu được các hệ pha không hoà lẫn có độ chọn lọc khác nhau. Ví dụ, ta có thể chọn hệ hai dung môi không hoà lẫn là heptan và nước và dung môi thứ ba là rượu etylic tan trong cả hai dung môi.

Nói chung trong sắc ký lỏng- lỏng người ta chọn hệ dung môi không hoà lẫn, nhưng không ít trường hợp người ta cũng chọn các dung môi tan trong nhau chút ít. Để ngăn ngừa quá trình hoà tan vào nhau của các chất lỏng trong quá trình sắc ký, pha động thường được làm bão hoà trước bằng pha tĩnh. Để đảm bảo cho thành phần các pha không thay đổi, người ta cũng dùng phương pháp hoá học để gắn chặt vào chất mang. Người ta cũng dùng tương tác của dung môi với nhóm OH^- ở trên bề mặt chất mang. Người ta cũng đã sản xuất các chất mang có gắn sẵn phân tử chất lỏng làm pha tĩnh.

Hiệu quả của cột phụ thuộc độ nhớt, hệ số khuếch tán và các tính chất vật lý khác của chất lỏng. Khi giảm độ nhớt của pha động sẽ rút ngắn thời gian phân tích, nhưng việc tăng độ nhớt lại cũng làm tăng hiệu quả của cột. Trong thực tế người ta hay dùng các chất lỏng có độ nhớt bé vì khi tăng độ nhớt tuy có làm tăng hiệu quả của cột nhưng tăng không nhiều.

Chất mang pha tĩnh cần có bề mặt đủ phát triển, trơ hoá học giữ chặt được pha tĩnh lỏng trên bề mặt chất mang. Chất mang phải không hoà tan trong các dung môi sử dụng trong hệ sắc ký. Người ta thường dùng các chất mang có bản chất khác nhau: chất mang ưa nước như silicagel, xenlulozơ; các chất mang ưa dung môi như floroplast, teflon và các polyme khác. Ngày nay, người ta cũng dùng phổ biến sắc ký lỏng-lỏng cao áp nhờ đó tăng được hiệu quả tách và rút ngắn thời gian phân tích. Trong phân tích sắc ký lỏng-lỏng, người ta hay dùng các detector kiểu quang phổ đo quang.

Cũng như nhiều phương pháp sắc ký khác, phương pháp sắc ký lỏng-lỏng trên cột được áp dụng để phân tích định tính cũng như phân tích định lượng: phân tích định tính dựa vào việc xác định các đặc trưng lưu của quá trình sắc ký kết hợp với việc kiểm định các đặc trưng lưu với mẫu chuẩn. Phân tích sắc ký định lượng dựa vào việc đo diện tích hoặc độ cao của pic sắc ký và tiến hành theo phương pháp đường chuẩn.

Phương pháp sắc ký lỏng-lỏng thường được ứng dụng trong phân tích các hợp chất hữu cơ.

§9.8 Sắc ký lớp mỏng

9.8.1 Đặc điểm chung của phương pháp

Về bản chất, đây là hệ sắc ký lỏng-rắn mà pha tĩnh rắn được trải thành lớp mỏng trên bảng kính, nhựa hay kim loại. Giọt dung dịch mẫu nghiên cứu được nhỏ trên đường xuất phát cách rìa bảng 2÷3m, còn rìa bảng được nhúng vào một dung môi thích hợp. Dung môi này đóng vai trò như pha động trong sắc ký hấp phụ lỏng rắn. Dưới tác dụng của lực mao quản, dung môi sẽ chuyển động dọc theo lớp hấp phụ và chuyển vận các cấu tử của hỗn hợp với các vận tốc khác nhau đưa đến việc tách các cấu tử. Sự khuếch tán các cấu tử trong lớp hấp phụ vừa theo chiều dọc vừa theo chiều ngang, vì vậy có thể xem quá trình sắc ký thực hiện theo hai chiều. Vì các đặc điểm kỹ thuật trên đây mà phương pháp sắc ký lớp mỏng còn có tên gọi khác: phương pháp giọt, phương pháp sắc ký dải, phương pháp sắc ký bề mặt, phương pháp sắc ký cột mở...

Phương pháp sắc ký lớp mỏng được ứng dụng để phân tích các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ. Ưu điểm cơ bản của phương pháp sắc ký lớp mỏng là thiết bị đơn giản, thời gian phân tích không kéo dài, việc tách các cấu tử có thể thực hiện khá dễ dàng.v.v...

9.8.1 Đặc điểm chung của phương pháp

Sơ đồ thực nghiệm để xác định các đặc trưng của sắc ký lớp mỏng được trình bày trên hình 9-9.

Tính chất hấp phụ của hệ sắc ký lớp mỏng được đặc trưng bằng độ linh động R_f ; R_f được xác định theo:

$$R_f = \frac{x_1}{x_f} \quad (9-16)$$

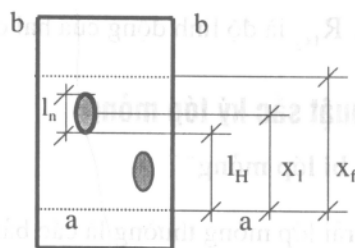
trong đó: x_1 : khoảng cách từ đường xuất phát đến tâm của vết sắc ký;

x_f : khoảng cách từ đường xuất phát đến mức dung môi sau cùng so với đường xuất phát.

Đúng ra R_f phải được tính bằng tỉ số giữa vận tốc chuyển động của tâm vết sắc ký với vận tốc của dung môi. Tuy nhiên, việc xác định các vận tốc tương ứng hết sức khó khăn nên R_f thường được xác định theo (hình 9-9).

Theo định nghĩa R_f là đại lượng đặc trưng cho hệ sắc ký lớp mỏng. R_f phải không phụ thuộc nồng độ và các yếu tố khác. Tuy nhiên, thực nghiệm chứng minh R_f đo được theo thực nghiệm không đủ lặp lại, đặc biệt khi phân tích các chất vô cơ. R_f chịu ảnh hưởng của các yếu tố: chất lượng và tính hoạt động của chất hấp phụ, độ ẩm của chất hấp phụ, chất lượng của dung môi và các yếu tố khác,... đó là những yếu tố rất khó kiểm soát. Trong thực tế người ta thường dùng đại lượng tương đối:

$$R_{nd} = \frac{R_{fx}}{R_{fc}} \quad (9-17)$$



Hình 9-9. a-a: tuyến xuất phát; b-b: tuyến dung môi ở cuối thí nghiệm.

R_{fc} cũng được tính theo (9-16) của một chất chọn làm chuẩn. Chất chuẩn (*chất làm chứng*) được hoà tan trong cùng dung môi với chất nghiên cứu và được nhỏ trên đường xuất phát bên cạnh mẫu nghiên cứu. Vậy, quá trình sắc ký của chất chuẩn và mẫu nghiên cứu được thực hiện trong cùng điều kiện.

Số đĩa lý thuyết n trong phương pháp sắc ký lớp mỏng được tính theo hệ thức:

$$n = 16 \left(\frac{l_n}{l_H} \right)^2$$

l_n và l_H được xác định như ở hình 9-9.

Vậy, chiều cao tương đương H của đĩa lý thuyết:

$$H = \frac{l_H}{n} = \frac{l_n^2}{16l_H}$$

Hệ số tách K_r của sắc ký lớp mỏng có liên quan đến số đĩa lý thuyết và độ linh động R_f .

$$K_r = \frac{R_{f_1} - R_{f_2}}{\sqrt{R_{f_1}} - \sqrt{R_{f_2}}} \sqrt{n} \quad (9-18)$$

R_{f_1} và R_{f_2} là độ linh động của hai cấu tử cạnh tranh của hỗn hợp.

9.8.3 Kỹ thuật sắc ký lớp mỏng

1. Chuẩn bị lớp mỏng

Để trải lớp mỏng thường là các bảng thuỷ tinh lá nhôm hoặc màng polyete. Với các màng trong suốt với tia tử ngoại (*đến 320 nm*) có ưu điểm là có thể đo quang trực tiếp nhiều hợp chất trong lớp mỏng.

Chất hấp phụ để trải lớp mỏng thường là bột silicagel, nhôm (Al_2O_3), Kizengua, bột xenlulozơ... Chất hấp phụ có thể được trải dưới dạng nhão - có chất kết dính, hoặc dạng bột mịn (*không có chất kết dính*). Để đặc trưng cho hoạt động hấp phụ của nhôm oxyt người ta thường dùng thang Brokman thiết lập theo giá trị R_f của chất màu chuẩn. Trong sắc ký, người ta cũng dùng các ionit lỏng và các chất có tính chất trao đổi ion, các chất là rây phân tử (*ví dụ sephadex*) làm chất hấp phụ.

2. Pha động

Việc chọn dung môi làm pha động phụ thuộc bản chất của chất nghiên cứu. Người ta có thể dùng các dung môi đơn hoặc các hệ dung môi gồm hai hay ba thành phần được chọn với tỉ lệ thích hợp.

Các dung môi đơn thường dùng có thể là: parafin có nhiệt độ bay hơi cao, xyclohexan, benzen, clorofom, etc, axetat etyl, axeton, rượu etylic, dimetylfomamit, dimetylsunfoxit, nước.

Các hỗn hợp dung môi hay dùng và các tỉ lệ thường được chọn là: xyclohexan: axetat etyl = 95:5; benzen: axetat etyl = 95:5; clorofom: axeton = 9:1; benzen: metanol = 95:5; xyclohexan: axetat etyl = 1:1; = 1:4; benzen: axeton = 1:1. Đôi khi người ta cũng dùng hệ dung môi có ba cấu tử như khi tách các aminoaxit người ta dùng hỗn hợp dung môi *n*-butanol - axit axetic - nước. (Các con số chỉ thể tích các dung môi).

Khi phân tích các ion vô cơ người ta hay dùng dung dịch đậm (dung môi nước) có pH xác định.

Trong sắc ký lớp mỏng đi lên, dung môi thẩm từ dưới lên do tác dụng của lực mao quản.

Trong sắc ký lớp mỏng đi xuống, dung môi chuyển động từ trên xuống do tác dụng của lực mao quản lẫn tác dụng của lực trọng trường.

Trong sắc ký lớp mỏng nằm ngang được thực hiện theo kiểu vòng tròn để dung môi bay hơi tự do.

Trong sắc ký vòng tròn, người ta nhỏ một giọt dung dịch nghiên cứu ở tâm của một bảng mỏng nằm ngang. Dung môi được tiếp liên tục dưới tác dụng của lực mao quản, dung môi sẽ chuyển động hướng từ tâm ra ngoài. Các cấu tử phân tích sẽ phân bố trong lớp mỏng dưới dạng các vòng tròn đồng tâm.

Thông thường trong sắc ký lớp mỏng, người ta cho dung môi thẩm trong lớp mỏng có chiều dài từ 10÷12cm, vì với các lớp mỏng dài hơn vận tốc chuyển động của dung môi rất chậm, vết bị khuếch tán rộng và giá trị R_f sẽ bị dao động nhiều.

Sau khi kết thúc quá trình sắc ký thường ta phải tiến hành việc hiện hình vết sắc ký bằng phương pháp hoá học hoặc hoá lý.

Khi hiện hình bằng phương pháp hoá học, người ta phun lên bảng lớp mỏng một dung dịch thuốc thử có thể tác dụng với các cấu tử của hỗn hợp thành hợp chất màu nhìn rõ bằng mắt thường. Ví dụ, hơi iot có thể làm hiện hình rõ các hợp chất không no. Trong phương pháp vật lý, người ta có thể lợi dụng hiện tượng phát quang với các tia tử ngoại. Người ta dùng một chất chỉ thị phát quang tác dụng được với các cấu tử trong hỗn hợp. Người ta cũng có thể nhận dạng các vết sắc ký bằng phương pháp phóng xạ.v.v... Sau khi đã hiện hình được các vết sắc ký, người ta sẽ tiến hành quá trình đồng nhất và các công việc tiếp sau.

9.8.4 Phân tích định tính

Quá trình đồng nhất các chất (định tính) sẽ khá đơn giản khi vết sắc ký có màu đặc trưng hoặc có thể dùng các biện pháp khác nhau để hiện hình. Tuy nhiên, số loại hợp chất như vậy nhất là với các chất hữu cơ không nhiều lắm.

Điểm xuất phát chung nhất cho phân tích định tính là dựa vào giá trị R_f vì đây là đặc trưng nhạy nhất của các chất. Tuy nhiên, R_f lại phụ thuộc nhiều vào điều kiện xác định nó. Người ta có thể vượt qua trở ngại này bằng cách tuân thủ chặt chẽ các điều kiện chuẩn. Để thực hiện được việc đó người ta không chế kích thước của bảng, độ dày của lớp hấp phụ, thể tích mẫu, độ dài của tuyến dung môi và một số yếu tố khác. Khi tuân thủ các điều kiện chuẩn, giá trị R_f sẽ có độ lặp lại cần thiết và có thể dùng để so sánh với các số liệu trong sổ tay, nếu chúng được đo trong cùng điều kiện và đáp ứng được yêu cầu phân tích định tính.

Nhưng phương pháp tin cậy nhất vẫn là phương pháp làm chứng. Theo phương pháp này, tại vạch xuất phát, bên cạnh giọt dung dịch mẫu nghiên cứu, người ta nhỏ một giọt chất tương ứng với thành phần giả thiết có trong mẫu. Do các yếu tố ảnh hưởng đến R_f của các chất như nhau vì vậy sự trùng nhau của R_f của một cấu tử trong mẫu với R_f của chất làm chứng cho phép chúng ta R_f của cùng một chất. Nếu trong mẫu không có R_f nào trùng với R_f của chất làm chứng, chứng tỏ trong mẫu không có hợp chất trùng tên với chất làm chứng.

Người ta có thể kết hợp phương pháp sắc ký lớp mỏng với các phương pháp khác. Ví dụ, khi kết hợp sắc ký lớp mỏng với sắc ký khí, sắc ký lớp mỏng có thể trở thành một detector đặc biệt. Khí thoát ra khỏi cột sắc ký khí được hướng vào vạch xuất phát của sắc ký lớp mỏng và tiến hành quá trình sắc ký lớp mỏng theo thủ tục chọn trước.

Kết quả phân tích sắc ký lớp mỏng cho kết quả độc lập khi phân tích các chất, điều đó làm tăng độ tin cậy của kết quả phân tích. Việc tiến hành sắc ký lớp mỏng cho các hỗn hợp sau khi cho qua cột sắc ký khí sẽ cho các thông tin bổ sung về thành phần hỗn hợp khí, đặc biệt tách trên cột sắc ký khí chưa thật hoàn toàn. Việc kết hợp sắc ký lớp mỏng với sắc ký khí cũng cho biết: liệu có phải thành phần sau khi rửa khỏi cột có xảy ra biến đổi hoá học hay không khi tiến hành quá trình sắc ký và giải quyết vài vấn đề khác.

9.8.5 Phân tích định lượng

Người ta có thể tiến hành phân tích định lượng các chất theo phương pháp sắc ký lớp mỏng theo phương pháp trực tiếp trên bảng hoặc xử lý bằng các biện pháp thích hợp để lấy cấu tử nghiên cứu ra khỏi bảng.

Khi xác định trực tiếp các cấu tử theo các vết sắc ký trên bảng, người ta phải đo diện tích vết sắc ký ví dụ, đo bằng thước đo milimet và tìm lượng chất nghiên cứu theo đồ thị chuẩn đã lập sẵn.

Nhưng phép phân tích cho kết quả chính xác nhất vẫn là phương pháp tách các chất phân tích ra khỏi bảng. Việc tách các chất ra khỏi bảng có thể thực hiện bằng cơ học hay bằng cách rửa với dung môi thích hợp. Sau đó ta tiến hành xác định nồng độ các chất trong dung dịch rửa bằng các phương pháp thích hợp.

9.8.6 Ứng dụng phương pháp sắc ký lớp mỏng

Lúc mới được phát minh (do Izmailov và Shraiber phát minh năm 1938) phương pháp sắc ký lớp mỏng chỉ mới được áp dụng để xác định các hợp chất trích ly từ thực vật. Cho đến nay phương pháp sắc ký lớp mỏng đã trở thành một phương pháp tách và phân tích các chất hữu cơ cũng như vô cơ.

1. Các hợp chất hữu cơ

Đây là phương pháp dùng để tách hầu hết các hợp chất hữu cơ, quá trình tách được thực hiện nhanh, có độ chọn lọc cao. Với các chất chỉ cần có sự khác nhau rất ít về cấu trúc hay cấu hình là có thể thực hiện việc tách chúng ra khỏi nhau bằng phương pháp sắc ký lớp mỏng. Phương pháp có thể sử dụng để tách và cô lập các hợp chất họ axit, rượu, glycol, alcaloit, amin, aminoaxit, protein và peptit, các kháng sinh, v.v... vì vậy phương pháp được sử dụng rộng rãi trong công nghệ thực phẩm, dược học, y học, v.v...

2. Các hợp chất vô cơ

Phương pháp sắc ký lớp mỏng được sử dụng để tách các cation, anion vô cơ. Dùng phương pháp sắc ký lớp mỏng, người ta có thể tách được các hệ cation, anion phức tạp, đặc biệt trong phân tích các cation kim loại có tính chất hoá học giống nhau.

Phương pháp sắc ký lớp mỏng thường được kết thúc bằng phương pháp quang phổ đo quang, phương pháp phổ huỳnh quang, các phương pháp điện hoá, v.v... Nhờ việc kết hợp này độ nhạy, độ chọn lọc của các phương pháp tăng lên nhiều.

Vì các lý do trên đây, phương pháp sắc ký lớp mỏng ngày càng được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của khoa học, công nghệ và đời sống.

§9.9 Phương pháp sắc ký giấy

9.9.1 Đặc điểm của phương pháp

Về bản chất đây là loại sắc ký phân bố lỏng-lỏng. Pha động là chất lỏng, thường là hỗn hợp của hai hay nhiều dung môi khác nhau. Pha tĩnh lỏng được tẩm vào chất mang là loại giấy đặc biệt là giấy sắc ký. Vì vậy phương pháp mang tên phương pháp sắc ký giấy. Ở đây, giấy sắc ký đóng vai trò cột sắc ký mở. Vì các lý do đó phương pháp sắc ký giấy có nhiều nét giống sắc ký lớp mỏng.

9.9.2 Đặc điểm của phương pháp

1. Đặc trưng kỹ thuật của sắc ký giấy

Cũng giống sắc ký lớp mỏng, trong sắc ký giấy có đặc trưng quan trọng là độ linh động $R_f = \frac{x}{x_f}$; trong đó x - sự dịch chuyển của vết sắc ký của các cấu tử; x_f - sự dịch chuyển của

tuyến dung môi. Cách thức tính R_f trong sắc ký giấy cũng giống trong sắc ký lớp mỏng (hình 9-9). Ban đầu chất nghiên cứu được đưa vào vạch xuất phát trên băng giấy, chất nghiên cứu sẽ dịch chuyển dưới tác dụng của pha động. Nếu các cấu tử có màu thì sau một thời gian ta có thể thấy các vết màu riêng biệt. Cấu tử đầu sẽ có $R_{f_1} = \frac{x_1}{x_f}$; cấu tử thứ hai sẽ có $R_{f_2} = \frac{x_2}{x_f}$; v.v... Trong

điều kiện lý tưởng, hệ số R_f chỉ phụ thuộc bản chất chất nghiên cứu, các thông số của giấy và tính chất của dung môi, nhưng không phụ thuộc nồng độ các chất và sự có mặt của các cấu tử khác. Trong thực tế, R_f phụ thuộc tất cả các yếu tố kể trên kể cả kỹ thuật thực nghiệm. Tuy nhiên, khi giữ các điều kiện ít nhiều không thay đổi thì sự dao động R_f có thể không lớn; R_f hầu như không thay đổi và có thể dùng để đồng nhất các chất.

2. Pha tĩnh và pha động trong sắc ký giấy

Pha tĩnh lỏng trong sắc ký giấy được tẩm vào chất mang là loại giấy đặc biệt là giấy sắc ký. Giấy sắc ký phải tinh khiết, phải có định lượng đồng đều, cấu trúc sợi và chiều sợi xenlulozơ phải đồng nhất. Trong nhiều trường hợp người ta có thể dùng loại giấy lọc dày để thay cho giấy sắc ký.

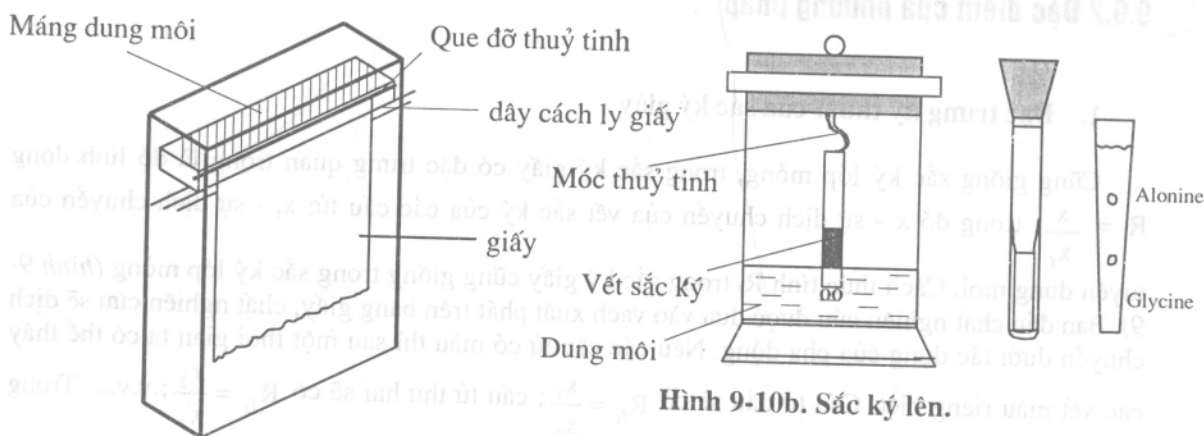
Trong trường hợp pha tĩnh là nước, người ta có thể dùng giấy sắc ký để trong không khí ẩm mà không cần phải tẩm nước vì trong bầu không khí ẩm thì giấy hấp thụ một lượng đáng kể nước (từ 20÷25% khối lượng giấy). Khi chọn pha tĩnh là dung môi hữu cơ, giấy có tính ưa nước sẽ kỵ dung môi. Trong trường hợp này để có thể dùng giấy làm chất mang, ta phải tẩm giấy bằng dung dịch các chất kỵ nước (như parafin, dầu thực vật...).

Pha động có thể là nước hoặc dung môi hữu cơ.

Để tách các chất tan trong nước, người ta thường chọn pha động là dung môi hữu cơ, pha tĩnh là nước. Còn nếu cấu tử nghiên cứu hoà tan trong dung môi hữu cơ, người ta dùng nước làm pha động, còn pha tĩnh là dung môi hữu cơ. Các hệ dung môi trong sắc ký cần đáp ứng một số yêu cầu sau: dung môi pha động và dung môi pha tĩnh phải không trộn lẫn, thành phần của dung môi phải không thay đổi trong quá trình sắc ký, dung môi phải dễ dàng đuổi khỏi giấy, phải không quá hiếm và không gây nguy hiểm, độc hại cho người sử dụng.

Các cấu tử của mẫu nghiên cứu phải có tính tan khác nhau trong các dung môi đã chọn, nếu không sẽ không thực hiện được sự tách. Tính tan của các cấu tử trong dung môi pha động phải bé hơn trong dung môi là pha tĩnh, nhưng dù sao tính tan của cấu tử trong từng dung môi phải vừa phải. Nếu tính tan của cấu tử trong pha động quá lớn, các cấu tử sẽ chuyển động cùng với tuyến dung môi. Nhưng nếu tính tan của cấu tử trong pha động lại quá bé, các cấu tử sẽ không chuyển động khỏi vạch xuất phát hoặc chuyển động không đáng kể và người ta cũng sẽ không thực hiện được việc tách các hợp chất.

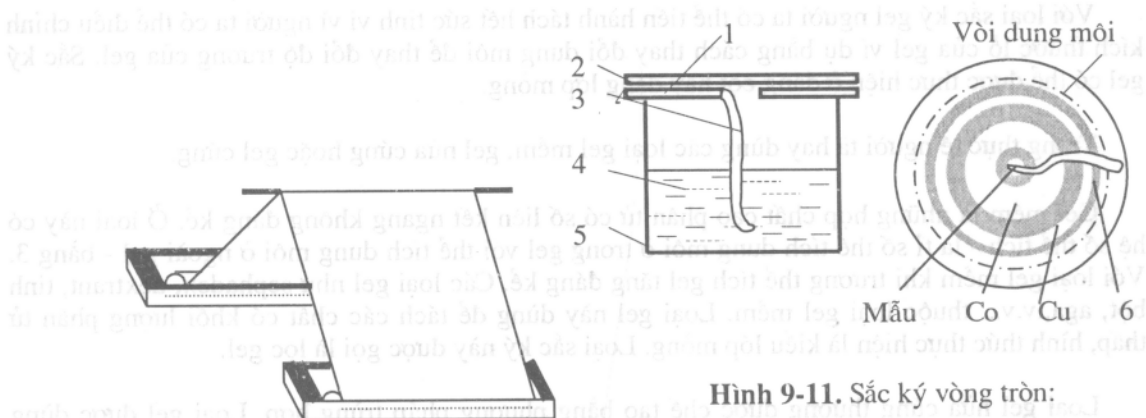
3. Kỹ thuật thực hiện sắc ký giấy



Hình 9-10b. Sắc ký lên.

Hình 9-10a. Sắc ký xuống.

Cũng như trong sắc ký lớp mỏng, giọt mẫu phân tích cũng được nhỏ vào đúng vạch xuất phát. Tùy thuộc cách cho dung môi chạy mà người ta chia sắc ký giấy làm mấy loại: sắc ký chạy một chiều lên hoặc xuống; sắc ký giấy hai chiều (vừa lên vừa xuống); sắc ký giấy vòng tròn (hình 9-11), sắc ký điện di, kết hợp sắc ký với điện di.



Hình 9-11. Sắc ký vòng tròn:
1 - bể thủy tinh; 2 - giấy lọc; 3 - vòi dẫn;
4 - dung môi; 5 - hộp tiêu bản; 6 - vòi dẫn dung dịch.

Trong phương pháp sắc ký điện di người ta có thể thực hiện: cho tác dụng điện trường và sắc ký đồng thời hoặc có thể thực hiện liên tiếp: trước hết ta tiến hành điện di sau đó ta tiến hành sắc ký.

Sau khi tiến hành sắc ký người ta thường thực hiện việc hiện hình vết sắc ký bằng phương pháp hoá học hay vật lý như đã mô tả ở phương pháp sắc ký lớp mỏng.

4. Phân tích sắc ký định tính và định lượng

Việc phân tích định tính theo phương pháp sắc ký giấy dựa vào đo giá trị R_f của các cấu tử như ở sắc ký lớp mỏng.

Quá trình phân tích sắc ký định lượng cũng dựa vào việc đo diện tích vết sắc ký, cường độ màu của các vết màu hoặc tiến hành rửa chất nghiên cứu trong từng vết sắc ký và xác định nồng độ các dung dịch bằng phương pháp thích hợp như ở phương pháp sắc ký lớp mỏng.

Ngày nay, phương pháp sắc ký giấy được thực hiện khá rộng rãi để phân tích các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ, đặc biệt để tách và phân tích các hỗn hợp có tính chất hoá học giống nhau.

§9.10 Sắc ký gel

Đây là dạng sắc ký đặc biệt dựa vào sự khác nhau của kích thước phân tử của các hợp chất. Người ta cũng gọi đó là lọc gel hay sắc ký rây. Pha tĩnh trong sắc ký gel là dung môi ở trong các lỗ của gel, còn pha động chính là dung môi đó chạy qua, nói cách khác pha động và pha tĩnh đều là cùng một dung môi hoặc hỗn hợp các dung môi. Gel thường dùng được chế tạo từ dextran, polyacrylamit cũng như một số trường hợp chất thiên nhiên hoặc tổng hợp khác.

Trong sắc ký gel người ta có thể tách các phân tử có kích thước lớn (không bị hấp phụ lên gel vì kích thước các phân tử này vượt quá kích thước lỗ gel) khỏi các phân tử có kích thước bé. Các phân tử kích thước bé có thể xuyên vào các lỗ của gel, sau đó người ta có thể lấy chúng ra khỏi gel.

Với loại sắc ký gel người ta có thể tiến hành tách hết sức tinh vi vì người ta có thể điều chỉnh kích thước lỗ của gel ví dụ bằng cách thay đổi dung môi để thay đổi độ trương của gel. Sắc ký gel có thể được thực hiện ở dạng cột hay dạng lớp mỏng.

Trong thực tế người ta hay dùng các loại gel mềm, gel nửa cứng hoặc gel cứng.

Gel mềm là những hợp chất cao phân tử có số liên kết ngang không đáng kể. Ở loại này có hệ số thể tích - là tỉ số thể tích dung môi ở trong gel với thể tích dung môi ở ngoài gel - bằng 3. Với loại gel mềm khi trương thể tích gel tăng đáng kể. Các loại gel như sephadex, dextrant, tinh bột, aga, v.v... thuộc loại gel mềm. Loại gel này dùng để tách các chất có khối lượng phân tử thấp, hình thức thực hiện là kiểu lớp mỏng. Loại sắc ký này được gọi là lọc gel.

Loại gel nửa cứng thường được chế tạo bằng phương pháp trùng hợp. Loại gel được dùng phổ biến nhất là sản phẩm đồng trùng hợp của styrol và divinylbenzen hay sản phẩm đồng trùng hợp của styrol và vinylaxetat. Hệ số thể tích của các gel này từ $0,8 \div 1,2$. Khi trương thể tích của chúng tăng không nhiều (từ $1,2 \div 1,8$ lần). Loại sắc ký gel nửa cứng được gọi là sắc ký gel xuyên thấu.

Gel cứng thường là silicagel hay thủy tinh xốp với lỗ xốp có kích thước xác định. Loại gel này thực chất không phải là gel. Loại gel cứng có hệ số thể tích không lớn ($0,8 \div 1,1$). Loại gel này thường được dùng trong sắc ký gel cao áp.

Các loại dung môi dùng trong sắc ký gel phải hoà tan được tất cả các cấu tử trong hỗn hợp, thấm ướt trên bề mặt gel nhưng không bị gel hấp phụ.

Trong thực tế sắc ký gel thường được dùng để xác định sự phân bố các phân tử polyme theo kích thước phân tử. Người ta có thể sử dụng sắc ký gel trong phân tích sinh học để tách và làm sạch các polypeptit, protein và các hợp chất phân tử lớn khác.

§9.11 Phương pháp sắc ký khí

Trong sắc ký khí pha động là chất khí hoặc hơi. Tùy thuộc trạng thái pha tĩnh mà người ta phân biệt: sắc ký hấp phụ khí pha tĩnh là chất hấp phụ rắn; sắc ký khí-lỏng khi pha tĩnh là chất lỏng hay chính xác hơn là màng chất lỏng trên bề mặt chất mang rắn.

9.11.1 Cột sắc ký

Trong sắc ký khí cột sắc ký được chế tạo bằng ống thủy tinh, ống thép, ống đồng (ngay nay người ta còn chế tạo bằng các chất dẻo đặc biệt), đường kính của cột có thể từ $3 \div 6$ mm, có thể dài từ vài chục centimet đến hàng chục met. Cột có thể dạng thẳng, hình chữ U (nếu cột ngắn) hoặc dạng hình xoắn. Bên trong cột thường nhồi các chất hấp phụ rắn (sắc ký khí-hấp phụ) hoặc chất mang có phủ màng mỏng pha tĩnh lỏng (sắc ký khí-lỏng).

Trong sắc ký khí-hấp phụ chất khí hấp phụ lên bề mặt chất hấp phụ rắn rất đa dạng. Người ta phân biệt ba loại chất hấp phụ rắn:

- Chất hấp phụ rắn loại một là chất hấp phụ không đặc hiệu. Trên bề mặt chất hấp phụ này không có nhóm chức nào (ví dụ như than).

- Chất hấp phụ loại hai trên bề mặt có các điện tích (ví dụ nhóm hydroxyl của phân tử silicagel).

- Chất hấp phụ loại ba là loại chất hấp phụ mà trên bề mặt của chúng có các liên kết hoặc các nhóm chức có mật độ điện tử tập trung (ví dụ các polyme có chứa nhóm nitril).

♦ Trong sắc ký khí-hấp phụ người ta hay dùng các loại chất hấp phụ sau đây:

- **Than hoạt tính không phân cực:** Do có bề mặt riêng lớn ($1000-1700\text{m}^2/\text{g}$) nên có tương tác mạnh với các chất phân tích, thường dùng để phân tích các khí nhẹ;

- **Chất hấp phụ silicagel:** Dựa vào tác dụng của nhóm OH^- trên bề mặt. Đây là chất hấp phụ có cực. Nhóm oxyt cũng thuộc loại chất hấp phụ có cực.

- **Zeolit:** là loại alumino-silicat kết tinh có thể gặp ở trạng thái tự nhiên hoặc tổng hợp bằng phương pháp nhân tạo. Trong loại chất hấp phụ này có các lỗ nhỏ kích thước cỡ kích thước phân tử ($0,4-1,0\text{ nm}$). Đây là loại **rây phân tử**. Rây phân tử chỉ hấp phụ các phân tử có thể xuyên qua lỗ, còn các phân tử có kích thước lớn hơn kích thước lỗ sẽ không hấp phụ được nên có tên là rây phân tử. Người ta cũng có thể dùng thủy tinh xốp để chế tạo rây phân tử.

Từ năm 1952 xuất hiện phương pháp sắc ký khí-lỏng. Trong phương pháp này người ta cho hỗn hợp khí qua cột nạp đầy một chất mang rắn, trên bề mặt chất mang có một màng chất lỏng. Ở đây các cấu tử pha khí sẽ tương tác với màng chất lỏng, dù rằng không loại trừ trường hợp các cấu tử khí tương tác một phần với chất mang rắn.

Trong quá trình sắc ký khí-lỏng, thay cho hiện tượng hấp phụ chất khí lên bề mặt chất hấp phụ, đã xảy ra hiện tượng hoà tan chất khí vào pha lỏng. Ở đây hiệu quả tách không phải là quá trình hấp phụ-phản hấp phụ của chất khí mà là quá trình hoà tan và lấy khí hoà tan trong pha lỏng. Sự khác nhau về sự hoà tan chất khí sâu xa hơn sự khác nhau về hiện tượng hấp phụ, nên sắc ký khí-lỏng mở rộng khả năng tách các hỗn hợp nhiều cấu tử phức tạp. Ưu điểm của sắc ký khí-lỏng là miền đẳng nhiệt tuyến tính có phạm vi nồng độ rộng hơn trong sắc ký khí hấp phụ, do đó sắc ký đồ thường có các pic đối xứng.

Hiệu quả tách của sắc ký khí-lỏng phụ thuộc chủ yếu việc chọn pha lỏng. Tuy không có các nguyên tắc chặt chẽ qui định việc chọn pha lỏng, nhưng việc chọn pha lỏng cũng có một số yêu cầu sau:

- Phải có độ chọn lọc cao, phải trơ hoá học với các cấu tử khí của hỗn hợp cũng như với chất mang rắn, phải bền nhiệt, không hoà tan khí mang, có độ nhớt và không bay hơi (hoặc bay hơi không đáng kể).

Việc chọn pha lỏng thích hợp là vấn đề quan trọng trong sắc ký khí-lỏng, nhưng việc chọn lựa này lại phụ thuộc kinh nghiệm người phân tích.

Thực tế chứng minh, với các cột chứa vài pha tĩnh kết hợp với việc dùng vài chất hấp phụ rắn có thể cho hiệu quả tách tốt hơn. Trong thực hành, người ta có thể cho hỗn hợp khí phân tích qua nhiều cột nối tiếp nhau, mỗi cột chứa một pha lỏng. Người ta cũng dùng loại cột dùng các chất hấp phụ hỗn hợp của nhiều chất lỏng lên một chất mang rắn. Các cách vừa trình bày có tên chung là cột có pha tĩnh hỗn tạp.

Trong sắc ký khí-lỏng, người ta hay dùng các dung môi sau đây là pha tĩnh: dầu vazolin, dầu silicon, các phthalat (*dibutyl, dioctyl,...*), dimetylfomamit, tricesyl photphat, .v.v... Đặc biệt người ta cũng các tinh thể lỏng như các este azocxy.

Chất mang rắn thường là các chất trơ, bề mặt phát triển nhưng ít lỗ xốp để không có hiện tượng hấp phụ lên bề mặt chất mang. Thường người ta hay dùng kizengua hay diatomit làm chất mang. Để tách các chất có hoạt tính mạnh, người ta dùng teflon. Đôi khi người ta cũng dùng bột thủy (*dạng hạt hình cầu rất mịn*) làm chất mang trong sắc ký khí-lỏng.

Hiệu quả tách cũng tăng thực sự khi dùng sắc ký mao quản. Trong loại sắc ký này, người ta dùng các ống mao quản có đường kính $0,1 \div 0,5\text{mm}$ và có chiều dài đến vài chục mét làm cột sắc ký. Pha lỏng được cho bám trực tiếp lên thành mao quản và mao quản trở thành chất mang pha tĩnh lỏng. Trong cột mao quản, trở lực dòng khí bị giảm đáng kể (*so với cột nhồi*) nên có khả năng tăng chiều dài cột và hiệu quả tách do đó cũng tăng lên.

Lượng mẫu trong sắc ký mao quản có thể nhỏ hơn trong sắc ký thường nhiều (*hàng nghìn lần hoặc hơn*). Điều đó gây khó khăn đáng kể cho thực hành phân tích sắc ký và đòi hỏi các cách thức riêng, đặc biệt ở khâu nạp mẫu. Việc dò tìm các chất khi phân tích các mẫu có lượng nhỏ cũng đòi hỏi các detector có hiệu quả và độ nhạy cao, ví dụ loại detector ngọn lửa ion hoá.

Bề mặt bên trong mao quản không chỉ có pha tĩnh lỏng mà còn có thể được bổ sung bằng lớp mỏng chất rắn. Trong trường hợp này được gọi là sắc ký mao quản có lớp chất rắn.

Ưu điểm của phương pháp sắc ký mao quản là có hiệu quả khi phân tích các hỗn hợp phức tạp, thời gian phân tích ngắn. Khó khăn chủ yếu vấp phải ở đây là khâu dò tìm và khâu nạp mẫu. Một nhược điểm khác là phương pháp có độ chọn lọc kém với các chất bị hấp phụ yếu.

9.11.2 Detector

Detector là bộ phận quan trọng trong sắc ký khí. Detector có nhiệm vụ ghi nhận sự thay đổi liên tục của nồng độ hay các tham số khác trong dòng khí thoát ra khỏi cột sắc ký.

Một trong những detector phổ biến nhất là cataromet. Đây là kiểu detector vi phân. Nguyên tắc làm việc của cataromet là đo điện trở của sợi dây platin hoặc vonfram đốt nóng, mà điện trở của chúng lại phụ thuộc nhiệt độ. Nhiệt độ lại phụ thuộc độ dẫn nhiệt của môi trường: Khi thành phần của dòng khí môi trường thay đổi sẽ làm thay đổi nhiệt độ của sợi dây platin (*hay vonfram*) và làm thay đổi điện trở của dây. Sự thay đổi điện trở của sợi dây sẽ được kiểm tra bằng sơ đồ cầu đo độ dẫn điện (*ví dụ cầu Wheaston*). Cataromet có cấu trúc đơn giản, làm việc tin cậy. Nếu độ dẫn nhiệt của hỗn hợp khí xác định khác với độ dẫn nhiệt của khí mang càng nhiều thì cataromet sẽ càng nhạy. Thông thường khi dùng cataromet làm detector người ta hay chọn heli làm khí mang, vì vừa an toàn vừa vì heli có độ dẫn nhiệt đủ cao. Ngày nay, sợi dây điện trở trong cataromet thường được thay bằng các nhiệt điện trở có hệ số nhiệt dẫn điện cao hơn các sợi kim loại. Cataromet tuy có cấu trúc đơn giản, làm việc với độ tin cậy cao nhưng nhược điểm là không đủ nhạy nên ít được sử dụng trong việc xác định các tạp chất vi lượng.

Các detector nhiệt hoá học làm việc theo nguyên tắc đo sự thay đổi độ dẫn điện của dây platin khi đốt khí cháy. Chất khí ra khỏi cột sắc ký được đốt cháy có xúc tác sẽ đốt nóng sợi platin, sợi dây platin này là nhánh của cầu đo điện trở. Độ nhạy của detector nhiệt hoá học cao hơn cataromet. Tuy nhiên, sợi dây platin cần phải được thường xuyên chuẩn định theo nhiệt độ và cần phải thay thế dây cũ bằng dây mới. Các detector nhiệt hoá học chỉ thích hợp để phân tích các khí cháy.

Trong sắc ký khí, người ta cũng hay dùng detector ngọn lửa. Nguyên tắc làm việc của loại detector này là nhiệt độ của ngọn lửa hydro thay đổi khi đưa chất hữu cơ vào. Loại detector nhạy nhất là loại detector ngọn lửa ion hoá. Dùng loại detector này cho phép quan sát đến 10^{-12} g chất nghiên cứu. Trong loại detector này người ta đo độ dẫn điện của ngọn lửa đèn khí hydro. Ngọn lửa hydro tinh khiết có độ dẫn điện bé. Khi trong ngọn lửa có tạp chất hữu cơ, ngọn lửa bị ion hoá và độ dẫn điện của ngọn lửa tăng lên. Sự ion hoá ngọn lửa sẽ tỉ lệ với nồng độ các tạp chất trong ngọn lửa nên khi đo độ dẫn điện ta có thể đo nồng độ tạp chất. Độ nhạy của loại detector ngọn lửa rất cao vì vậy thường được sử dụng để phân tích các tạp chất hữu cơ vi lượng. Tuy nhiên ngọn lửa ion hoá chỉ nhạy với chất hữu cơ, còn với tạp chất vô cơ như NH_3 , H_2S , SO_2 , O_2 , N_2 , ... thì detector ngọn lửa ion hoá lại kém nhạy.

Một detector có độ nhạy rất cao là detector argon. Trong loại detector này là phân tử chất nghiên cứu sẽ bị ion hoá khi va chạm với các nguyên tử argon siêu bền tạo ra dưới tác dụng của tia β .

Trong loại detector nhiệt ion dựa vào việc đưa muối kim loại kiềm vào ngọn lửa đèn khí. Khi đưa vào ngọn lửa này hợp chất photpho sẽ tạo nên dòng ion tỉ lệ với hàm lượng nguyên tử photpho. Đây là loại detector có độ nhạy và độ chọn lọc cao đối với photpho.

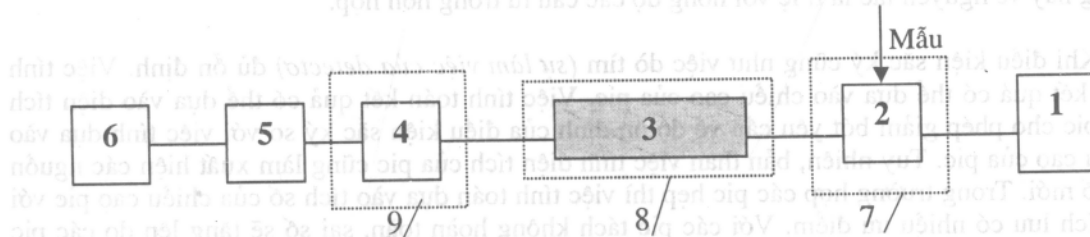
9.11.3 Khí mang

Trong sắc ký khí, pha động là một dòng khí tạo ra do một dòng chất khí chọn trước để tải chất nghiên cứu ở thể khí (hơi) qua cột sắc ký. Chất khí tải chất nghiên cứu tạo nên pha động này người ta gọi là khí mang. Việc chọn chất khí làm khí mang dựa vào loại detector được dùng trong hệ sắc ký. Ví dụ, khi dùng catoromet hoặc detector ngọn lửa ion hoá, người ta hay dùng khí heli, nitơ làm khí mang. Khi dùng detector kiểu bắt điện tử (ví dụ detector argon) người ta dùng nitơ làm khí mang...

9.11.4 Phân tích định tính

1. Thiết bị chung

Trên hình 9-12 trình bày sơ đồ khối của một máy sắc ký khí. Bộ phận quan trọng của máy sắc ký khí là hệ thống cột tách và detector. Nhờ có khí mang chứa trong bình khí 1, mẫu nghiên cứu từ buồng bày hơi 2 được dẫn vào cột tách sắc ký 3, cột sắc ký được ổn nhiệt theo yêu cầu của phép phân tích nhờ thiết bị ổn nhiệt 8. Quá trình tách sẽ xảy ra trên cột sắc ký. Sau khi các cấu tử rời khỏi cột tại các thời điểm khác nhau, sẽ đi vào detector 4, tại đó chúng được chuyển thành tín hiệu điện. Các tín hiệu sẽ được khuếch đại ở bộ khuếch đại 5 và được xử lý vào các bộ vi xử lý đưa ra các số liệu cần thiết trên bộ chỉ thị (ngay nay thường là các máy tính cá nhân).



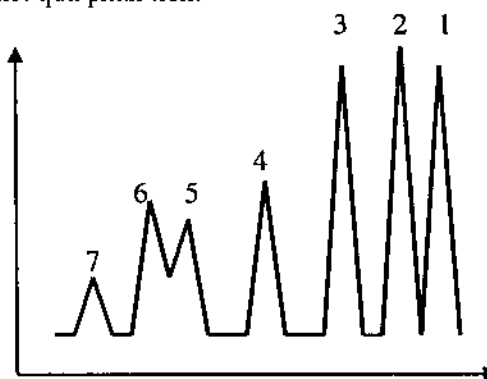
Hình 9-12. Sơ đồ khối của máy sắc ký khí:

- 1 - bình khí mang; 2 - bộ nạp khí; 3 - cột sắc ký; 4 - detector;
5 - bộ khuếch đại; 6 - bộ ghi; 7, 8, 9 - ổn nhiệt.

2. Phân tích định tính

Trong quá trình sắc ký người ta sẽ ghi được sắc ký đồ. Từ sắc ký đồ ta sẽ nhận được các tín hiệu tương ứng với từng cấu tử gọi là pic sắc ký. Thời gian lưu (hay thể tích lưu) của pic là đặc trưng định tính cho chất cần tách. Trên hình 9-13 trình bày sắc ký đồ tách hỗn hợp gồm 7 cấu tử. Để tiến hành phân tích định tính, ta cần so sánh kết quả thu được với bảng số liệu cho trong sổ tay. Đương nhiên là các điều kiện tiến hành sắc ký phải giống với điều kiện ghi trong sổ tay. Việc đồng nhất cũng có thể tiến hành theo thể thức thử nghiệm. Thực chất là người ta sánh thể tích lưu (hoặc thời gian lưu) của mẫu thử với thời gian lưu (hoặc thể tích lưu) của mẫu chuẩn ghi ở cùng điều kiện. Đôi khi người ta đưa chất chuẩn vào trong mẫu phân tích, ghi sắc ký đồ. So sánh chiều cao và diện tích của sắc ký đồ trước và sau khi cho chất chuẩn vào mẫu. Việc tăng chiều cao và diện tích của các pic chứng tỏ sự có mặt giả định trong mẫu. Tuy nhiên, phương pháp này cho kết quả cũng không hoàn toàn tin cậy, vì thể tích lưu (hoặc thời gian lưu) của khá nhiều chất khá gần nhau. Để khắc phục khó khăn này người ta thực hiện sắc ký mẫu trên các cột với các chất hấp phụ khác nhau. Nếu ta thu được kết quả giống nhau trên các cột với các chất hấp phụ khác nhau, sẽ tăng độ tin cậy của kết quả phân tích.

Ngày nay, người ta đã thực hiện cách sắc ký theo sơ đồ nhiều cấp. Theo sơ đồ này, trên cột thứ nhất ta thu được các phần khác nhau. Ta lại đưa các phần tách vào cột thứ hai. Trên cột thứ hai này việc tách sẽ thực hiện được sâu xa hơn và kết quả phân tích sẽ chính xác hơn, vì ở cột thứ hai này hỗn hợp sẽ có thành phần đơn giản hơn ở cột thứ nhất.



Hình 9 _13. Sắc ký đồ của hỗn hợp nước và axit: 1- nước; 2-axit fomic; 3- axit axetic; 4- axit propionic; 5- axit izo butyric; 6- axit *n*-butyric; 7-axit valeric.

9.11.5 Phân tích định lượng

1. Đặc điểm chung

Phân tích định lượng dựa vào việc đo các tham số khác nhau của các pic sắc ký như chiều cao, độ rộng diện tích hay thể tích lưu hay tỉ số của thể tích lưu với chiều cao của pic. Các đại lượng này về nguyên tắc là tỉ lệ với nồng độ các cấu tử trong hỗn hợp.

Khi điều kiện sắc ký cũng như việc dò tìm (sự làm việc của detector) đủ ổn định. Việc tính toán kết quả có thể dựa vào chiều cao của pic. Việc tính toán kết quả có thể dựa vào diện tích của pic cho phép giảm bớt yêu cầu về độ ổn định của điều kiện sắc ký so với việc tính dựa vào chiều cao của pic. Tuy nhiên, bản thân việc tính diện tích của pic cũng làm xuất hiện các nguồn sai số mới. Trong trường hợp các pic hẹp thì việc tính toán dựa vào tích số của chiều cao pic với thể tích lưu có nhiều ưu điểm. Với các pic tách không hoàn toàn, sai số sẽ tăng lên do các pic chập nhau một phần làm méo đường bao quanh của pic. Khi làm việc với sắc ký đồ này ta dùng thủ pháp đặc biệt, chủ yếu dựa vào đo chiều cao của pic.

Các phương pháp sắc ký khí định lượng chủ yếu là: phương pháp chuẩn hoá, phương pháp chuẩn hoá theo hệ số hiệu chỉnh, phương pháp đường chuẩn tuyệt đối, phương pháp nội chuẩn.

2. Phương pháp chuẩn hoá

Trong phương pháp này người ta chấp nhận giả thiết: tổng chung của một tham số nào đó của pic, ví dụ, tổng chiều cao hay tổng diện tích của các pic là 100%. Tỉ số của chiều cao (hay diện tích) của một pic với tổng chiều cao (hoặc tổng diện tích) nhân 100 sẽ là thành phần của cấu tử (với pic tương ứng) trong hỗn hợp. Như vậy trong phương pháp này, ta chấp nhận sự phụ thuộc của đại lượng đo với nồng độ là đồng nhất với mọi cấu tử trong hỗn hợp.

3. Chuẩn hoá theo hệ số hiệu chỉnh

Phương pháp sắc ký khí thường chịu ảnh hưởng nhiều yếu tố thực nghiệm: ví dụ, ảnh hưởng do độ nén, độ dẫn nở... gây sai số hệ thống. Để tránh sai số hệ thống người ta tiến hành các hiệu chỉnh. Trong phương pháp chuẩn hoá theo hệ số hiệu chỉnh, người ta tính tổng các tham số của pic có tính đến độ nhạy của detector. Sự khác nhau về độ nhạy của detector được tính nhờ hệ số hiệu chỉnh cho từng cấu tử. Người ta pha chế mẫu chuẩn gồm các cấu tử tinh khiết có thành phần bằng nhau. Tiến hành phân tích sắc ký mẫu chuẩn với cùng điều kiện như lúc tiến hành mẫu phân tích. Chọn một chất trong số các cấu tử làm chuẩn (thường là cấu tử có thành phần cao nhất trong mẫu nghiên cứu) và coi hệ số của cấu tử này bằng 1. Hệ số hiệu chỉnh K_i của cấu tử i được xác định bằng:

$$K_i = \frac{A_c}{A_i},$$

trong đó: A_c - diện tích (hoặc chiều cao) của pic chuẩn;
 A_i - diện tích (hoặc chiều cao) của pic cấu tử i .

Trong trường hợp nếu lấy mẫu chuẩn có thành phần không bằng nhau, thì K_i được tính theo:

$$K_i = \frac{A_c \times \omega_i}{A_i \times \omega_c} \times K_c$$

trong đó: ω_i, ω_c - khối lượng của cấu tử i và cấu tử chuẩn trong mẫu chuẩn;
 K_c - hệ số hiệu chỉnh của cấu tử chuẩn.

Sau đó các tham số A_i trên các pic được nhân với hệ số K_i của cấu tử i vừa tính được. Sau đó đưa giá trị A_i, K_i vào để tính toán như tính toán với phương pháp chuẩn hoá thường làm.

4. Phương pháp đường chuẩn tuyệt đối

Đây là phương pháp cho kết quả phân tích chính xác hơn hai phương pháp trên. Trong phương pháp này người ta xác định đặc trưng của các pic trong mẫu phân tích và xác định nồng độ các cấu tử theo đồ thị chuẩn. Phương pháp này khá đơn giản nhưng chính xác và là phương pháp chính để xác định nồng độ các tạp chất vi lượng. Ngoài ra, trong phương pháp không đòi hỏi tách mọi cấu tử của hỗn hợp, mà chỉ giới hạn các cấu tử cần thiết phải xác định trong trường hợp cụ thể.

5. Phương pháp nội chuẩn (chuẩn trong)

Nội dung của phương pháp là đưa vào hỗn hợp phân tích một lượng chất chuẩn có nồng độ biết trước. Người ta có thể chọn một chất có tính chất hoá lý gần giống tính chất với cấu tử của hỗn hợp, nhưng không nhất thiết phải là cấu tử của hỗn hợp làm chất chuẩn. Nếu chất chuẩn không phải là thành phần của hỗn hợp phân tích thì thành phần khối lượng của cấu tử tính theo công thức:

$$\omega_i = \frac{Q_i}{Q_c} \times 100r, \%$$

trong đó: Q_i , Q_c - các tham số của pic các cấu tử phân tích và cấu tử chuẩn;
 r - tỉ lệ khối lượng của chất chuẩn trong và khối lượng mẫu.

9.11.6 Ứng dụng phương pháp sắc ký khí

Phương pháp sắc ký khí được ứng dụng để tách và phân tích các hỗn hợp khí khá phổ biến và có hiệu quả. Phương pháp sắc ký khí được áp dụng để xác định thành phần các thành phần, trong nghiên cứu hoá lý và một số phạm vi khác.

Người ta thường dùng phương pháp sắc ký khí để phân tích các sản phẩm dầu mỏ, khí mỏ, không khí, các sản phẩm khí trong công nghiệp hoá học, các khí thải, v.v...

Người ta cũng dùng phương pháp sắc ký khí để phân tích các đồng vị của các nguyên tố, ví dụ để phân tích khí hydro. Phương pháp được dùng phổ biến trong các ngành hoá sinh, y, công nghiệp thực phẩm, trong kỹ thuật chế biến gỗ, trong quá trình nhiệt độ cao, v.v...

Phương pháp sắc ký khí cũng có thể áp dụng để phân tích các hỗn hợp chất lỏng (hoặc các chất rắn dễ bay hơi ở nhiệt độ tương đối thấp) sau khi cho các chất lỏng (chất rắn) bay hơi ở nhiệt độ cần thiết rồi đưa các sản phẩm hơi chạy qua cột sắc ký và tiến hành phân tích.

Ngày nay, người ta đã chế tạo các thiết bị sắc ký khí kết hợp khối phổ, máy tính điện tử nhờ đó nâng cao được độ nhạy, độ chính xác cũng như có thể tự động hoá quá trình phân tích các sản phẩm tự nhiên và công nghệ, sản phẩm sinh học...

§9.12 Các ứng dụng chung của phương pháp sắc ký

Ngày nay, phương pháp sắc ký được tiến hành tách phân ly, phân tích nhiều hợp chất khác nhau, vô cơ cũng như hữu cơ. Trong việc phân tích các hợp chất hữu cơ, phương pháp sắc ký đóng vai trò chủ đạo.

Dùng phương pháp sắc ký người ta có thể tiến hành tách và phân tích nhiều hỗn hợp phức tạp. Người ta cũng có thể dùng phương pháp sắc ký để phân tích các chất rắn khi chuyển chúng về trạng thái lỏng (hoà tan vào dung môi thích hợp) hoặc trạng thái khí (gia nhiệt).

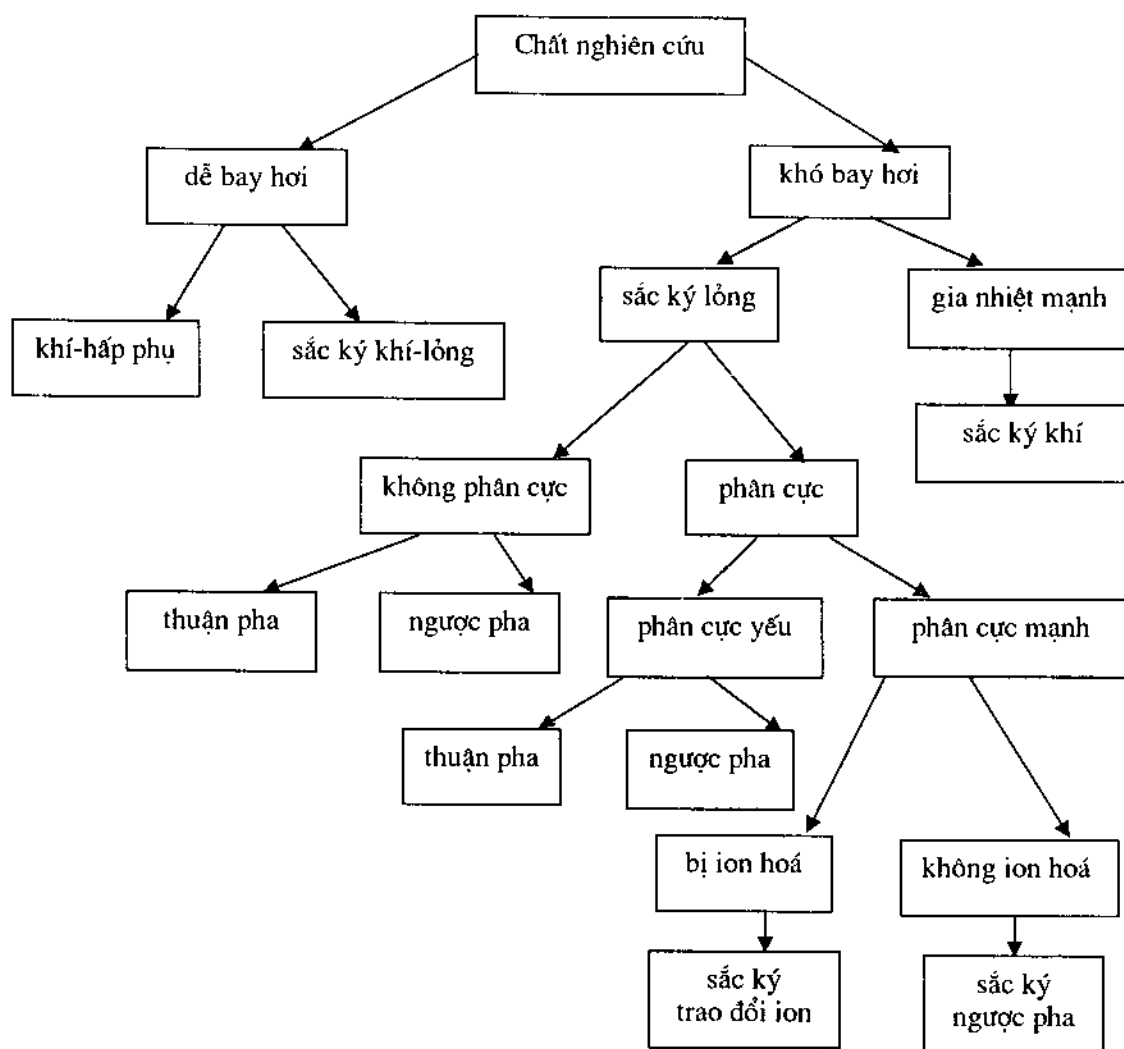
Việc phân tích định tính hoặc định lượng các chất theo phương pháp dựa vào các đặc trưng của quá trình sắc ký. Tính phổ biến của phương pháp sắc ký ngày nay ngày càng gia tăng khi kết hợp sắc ký với phương pháp khối phổ hoặc một phương pháp xác định thích hợp khác.

Sắc ký phân bố lỏng-lỏng được sử dụng đặc biệt hiệu quả để phân tích các hợp chất có tính chất hoá học gần giống nhau như các aminoaxit.

Trong phân tích hữu cơ và hoá sinh đặc biệt có ý nghĩa là phương pháp sắc ký giấy, là một phương pháp sắc ký rất đơn giản và có độ nhạy cao.

Phương pháp sắc ký lớp mỏng có độ lặp lại cao, ứng dụng để xác định các chất trong các đối tượng tự nhiên, trong dược phẩm, các mẫu hoá sinh và nhiều đối tượng khác.

Phương pháp sắc ký trao đổi ion là phương pháp thích hợp cho việc tách và phân tích các hỗn hợp ion phức tạp. Đây cũng là phương pháp làm giàu các tạp chất vi lượng và có thể áp dụng vào qui mô tách, làm giàu công nghiệp. Để ứng dụng phương pháp sắc ký vào việc phân tích vật chất điều quan trọng là cần chọn một sơ đồ thích hợp cho qui trình tiến hành và quá trình sắc ký. Sau đây là các nét chung cho một sơ đồ chọn các dạng sắc ký trong quá trình phân tích các chất.



Câu hỏi và bài tập

1. Cơ sở chung của phương pháp sắc ký.
 2. Phân biệt các dạng sắc ký.
 3. Các đặc điểm của phương pháp sắc ký hấp phụ.
 4. Nêu các yêu cầu của chất hấp phụ và dung môi. Các loại dung môi và chất hấp phụ phổ biến trong sắc ký lỏng.
 5. Nêu các đặc trưng của cột sắc ký.
 6. Pic sắc ký là gì, các đặc trưng của pic sắc ký.
 7. Hệ số phân bố K của chất A lớn hơn chất B, khi tiến hành sắc ký trên cột chất nào sẽ thoát ra khỏi cột trước.
 8. Bản chất của phương pháp sắc ký trao đổi ion.
 9. Bản chất của phương pháp sắc ký lớp mỏng. Hệ số R_f là gì?
 10. Bản chất của phương pháp sắc ký giấy?
 11. Nội dung của phương pháp sắc ký khí. Khí mang, chất hấp phụ, detector.
 12. Nêu đặc điểm của phương pháp sắc ký khí - lỏng.
 13. Đặc điểm của phương pháp sắc ký khí - lỏng mao quản.
 14. Người ta cho chảy qua cột qua cột chứa 5 g cationit (tính theo nhựa khô) 250,0 ml dung dịch $ZnSO_4$ 0,050 M. Người ta lấy ra từng phần dung dịch thoát, mỗi phần 50 ml và xác định nồng độ Zn^{2+} trong mỗi phần và tìm thấy: I - 0,008 mol/lit; II - 0,029 mol/lit; III - 0,038 mol/lit; IV - 0,050 mol/lit; Hãy tính dung lượng trao đổi động toàn phần của nhựa.
- ĐS: = 1,5 m.mol/gam.**
15. Sau khi nitro hoá toluen, người ta tiến hành phân tích hỗn hợp khí sau phản ứng theo phương pháp sắc ký khí dùng etylbenzen làm nội chuẩn. Hãy xác định lượng toluen không tham gia phản ứng theo bảng số liệu sau đây:

Mẫu	Lượng đã lấy		Diện tích pic toluen S, mm ²	K	Diện tích pic etylbenzen S, mm ²	K
	m, g toluen	m, g etylbenzen				
1	12,76	1,25	307	1,01	352	1,02
2	15,26	1,09	108	0,79	158	0,82
3	25,16	1,28	80	1,09	109	0,82

ĐS: 1 - 8,47%; 2 - 4,7%; 3- 3,6%

Tài liệu tham khảo

1. Từ Văn Mặc. Phân tích hoá lý.
2. S.Drago. Physical methods in chemistry. W.B Saunders compagny, Phyladelphia - London — Toronto, 1977.
3. R.P. Bauman. Absorption Spectroscopy. Willey Newyork, 1962.
4. N.Turro Molecularchemistry W.A Benzamin, Inc.New york, Amsterdam, 1965.
5. D.Stole Theory of vibrational spectroscopy.WB Saunders company, Phyladelphia, 1971.
6. V.P Bachiev, Virdenic v molekyliarnii Spectroscopiu, IZD LGU, 1974.

PHÂN TÍCH HOÁ LÝ PHƯƠNG PHÁP PHỔ NGHIỆM NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Tác giả:

GS. TSKH. TỪ VĂN MẶC

Chịu trách nhiệm xuất bản:

PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập:

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

Sửa bài:

NGỌC LINH

Kỹ mỹ thuật:

TRUNG KIÊN

Trình bày bìa:

HƯƠNG LAN

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO - HÀ NỘI**

In 1.000 bản, khổ 19 x 27 cm tại Nhà máy in Sách giáo khoa Đông Anh - Hà Nội.
Giấy phép xuất bản số: 113-108-28/1/2003. In xong và nộp lưu chiểu tháng 4 năm 2003.

203057



Giá: 26.000đ