

TRẦN THỊ THÚY

PHÂN TÍCH CÔNG CỤ

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

Bản quyền thuộc về trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Mọi hình thức xuất bản, sao chép mà không có sự cho phép bằng văn bản của trường là vi phạm pháp luật.

Mã số: 899 – 2016/CXBIPH/01–14/BKHN

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Trần Thị Thuý

Phân tích công cụ / Trần Thị Thuý. - H. : Bách khoa Hà Nội, 2016.

- 204tr. : hình vẽ, bảng ; 24cm

Thư mục: tr. 196-198

ISBN 978-604-93-8860-6

1. Hoá phân tích 2. Phân tích công cụ 3. Giáo trình
543 - dc23

BKH0054p-CIP

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách ***Phân tích công cụ*** được tác giả biên soạn với nội dung bao trùm mã học phần CH3323 cho môn học Phân tích công cụ được giảng dạy tại Viện Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội để sử dụng làm giáo trình học tập cho sinh viên.

Cuốn sách bao gồm 10 chương được chia làm bốn phần với các nội dung chính như sau:

– Phần I: Đại cương về phân tích công cụ, trình bày khái quát về các phương pháp phân tích công cụ.

– Phần II: Các phương pháp phân tích quang học, bao gồm các chương 1, 2, 3, 4 trình bày các phương pháp phổ hấp thụ phân tử, phổ phát xạ nguyên tử và phổ hấp phụ nguyên tử.

– Phần III: Các phương pháp phân tích điện hóa, bao gồm các chương 5, 6, 7 trình bày các phương pháp điện thế, điện lượng và phân tích von - ampe.

– Phần IV: Các phương pháp tách, bao gồm các chương 8, 9, 10 trình bày các phương pháp chiết và sắc ký khí.

Trong quá trình biên soạn và hoàn thiện cuốn sách, tác giả xin gửi lời cảm ơn đến các cá nhân, tập thể, đơn vị:

– Các sinh viên khối Kỹ thuật hóa học từ K52 đến K58 đã đóng góp ý kiến;

– Các học viên cao học khóa CH2011 đến CH2015 với các tiểu luận khoa học, các kết quả nghiên cứu khoa học trong luận văn khoa học hóa học;

– Các đồng nghiệp, các thầy cô giáo đã cho ý kiến đóng góp trong suốt quá trình học tập, công tác, nghiên cứu khoa học của tác giả;

– Lãnh đạo Viện Kỹ thuật Hóa học, Phòng Đào tạo Đại học đã tạo điều kiện cho việc thẩm định cuốn sách;

– Hai phản biện là PGS. TS. Bùi Long Biên và PGS. TS. Tạ Thị Thảo đã cho những ý kiến đóng góp quý báu về mặt học thuật để cuốn sách được hoàn thiện hơn.

– Các thành viên trong hội đồng thẩm định là PGS. TS. Nguyễn Hồng Liên, TS. Nguyễn Vũ Thắng, TS. Vũ Anh Tuấn, những người đã giúp tác giả chỉnh sửa cuốn sách về cấu trúc, bố cục và cách trình bày.

Cuối cùng, tác giả xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của các đồng nghiệp trong Bộ môn, các em sinh viên, học viên đặc biệt là học viên cao học khóa CH2015B Trần Anh Dũng, Cử nhân hóa học K57 Nguyễn Quốc Việt, cùng với gia đình, đó là động lực để tác giả hoàn thành cuốn sách.

Tác giả

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	3
DANH MỤC KÝ HIỆU VIẾT TẮT.....	9

PHẦN I

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH CÔNG CỤ

0.1. Đối tượng nghiên cứu.....	11
0.1.1. Vấn đề phân tích các chất.....	11
0.1.2. Đặc điểm của các phương pháp thu nhận thông tin trong phân tích công cụ.....	11
0.2. Phân loại.....	12
0.2.1. Các phương pháp phân tích quang học.....	12
0.2.2. Các phương pháp phân tích điện hóa.....	12
0.2.3. Các phương pháp tách.....	12
0.3. Thẩm định phương pháp.....	13
0.3.1. Độ đặc hiệu.....	13
0.3.2. Độ tuyến tính.....	15
0.3.3. Độ thu hồi.....	15
0.3.4. Độ chính xác.....	16
0.3.5. Độ chụm.....	18
0.3.6. Khoảng tuyến tính.....	19
0.3.7. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng.....	20
0.3.8. Độ ổn định.....	22
0.4. Các phương pháp hiệu chuẩn.....	23
0.4.1. Phương pháp đường chuẩn.....	23
0.4.2. Phương pháp thêm chuẩn.....	24
0.4.3. Phương pháp nội chuẩn.....	27
0.4.4. Phương pháp pha loãng đồng vị.....	29
0.5. Câu hỏi và bài tập.....	29

PHẦN II

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG HỌC

CHƯƠNG 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG HỌC	31
1.1. Bức xạ điện từ.....	31
1.2. Tính chất cơ bản của bức xạ điện từ.....	31
1.2.1. Tính chất sóng của bức xạ điện từ.....	32

1.2.2. Tính chất hạt của bức xạ điện từ.....	33
1.3. Phổ bức xạ điện từ.....	34
1.4. Câu hỏi và bài tập.....	35
CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ PHÂN TỬ.....	36
2.1. Sự hình thành phổ phân tử.....	36
2.1.1. Sự hấp thụ bức xạ điện từ và sự hình thành các loại phổ hấp thụ phân tử.....	36
2.1.2. Phổ hấp thụ.....	37
2.2. Định luật cơ bản về hấp thụ bức xạ điện từ.....	38
2.2.1. Định luật Lambert - Beer.....	38
2.2.2. Tính chất cộng tính của độ hấp thụ quang.....	40
2.2.3. Các yếu tố làm sai lệch định luật Lambert - Beer.....	41
2.2.4. Độ chính xác của phép đo độ hấp thụ quang và phép đo nồng độ.....	42
2.2.5. Điều kiện để tiến hành phân tích đo quang UV-VIS.....	43
2.3. Các bước trong phân tích đo quang.....	44
2.4. Phương pháp đo quang vi sai.....	44
2.5. Thiết bị quang phổ hấp thụ phân tử.....	46
2.5.1. Sơ đồ thiết bị.....	46
2.5.2. Nguồn sáng.....	47
2.5.3. Bộ tán sắc.....	48
2.5.4. Cuvet đựng mẫu.....	51
2.5.5. Detector.....	51
2.6. Một số ứng dụng phương pháp đo quang.....	53
2.6.1. Phân tích các chất trong hỗn hợp.....	53
2.6.2. Xác định thành phần phức chất trong dung dịch bằng phương pháp dãy đồng phân tử gam.....	55
2.6.3. Xác định thành phần phức chất trong dung dịch bằng phương pháp đường cong bão hòa.....	57
2.7. Câu hỏi và bài tập.....	58
CHƯƠNG 3. PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ.....	62
3.1. Nguyên tắc phương pháp phổ phát xạ nguyên tử.....	62
3.1.1. Sự tạo thành phổ phát xạ nguyên tử.....	62
3.1.2. Tính đa dạng của phổ phát xạ nguyên tử.....	64
3.1.3. Các loại vạch phổ đặc trưng của một nguyên tố.....	65
3.1.4. Sơ đồ thiết bị quang phổ phát xạ nguyên tử.....	66
3.2. Phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử.....	72

3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ chính xác.....	73
3.4. Ứng dụng của phương pháp trong phân tích.....	73
3.5. Câu hỏi ôn tập.....	74
CHƯƠNG 4. PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ	75
4.1. Nguyên tắc phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.....	75
4.2. Điều kiện tạo thành phổ hấp thụ nguyên tử.....	76
4.2.1. Quá trình nguyên tử hóa	76
4.2.2. Sự hấp thụ bức xạ cộng hưởng	80
4.3. Sơ đồ thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử.....	81
4.3.1. Nguồn phát bức xạ cộng hưởng.....	82
4.3.2. Điều biến nguồn bằng gương xoay.....	84
4.3.3. Thiết bị nguyên tử hóa.....	84
4.4. Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử.....	86
4.5. Ứng dụng của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.....	86
4.6. Câu hỏi và bài tập.....	87
PHẦN III	
CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA	
CHƯƠNG 5. ĐIỆN CỰC VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THẾ	88
5.1. Các điện cực so sánh	88
5.1.1. Điện cực so sánh bạc - bạc clorua	88
5.1.2. Điện cực calomen	89
5.2. Điện thế tiếp xúc	90
5.3. Các điện cực chỉ thị	92
5.3.1. Các điện cực kim loại	92
5.3.2. Các điện cực màng	93
5.3.3. Các sensor hóa học dạng rắn	99
5.3.4. Điện cực cảm biến khí	99
5.4. Câu hỏi và bài tập.....	104
CHƯƠNG 6. PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN	105
6.1. Sự điện phân và quá trình hóa học xảy ra khi điện phân	105
6.2. Thế Ohm, sự phân cực nồng độ và quá thế.....	108
6.2.1. Thế Ohm.....	108
6.2.2. Sự phân cực nồng độ	108
6.2.3. Quá thế.....	109

6.3. Phân tích bằng phương pháp điện phân	111
6.3.1. Điện phân với hai điện cực	112
6.3.2. Điều chỉnh điện áp điện phân với điện cực thứ ba.....	113
6.4. Câu hỏi và bài tập.....	115
CHƯƠNG 7. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VÔN - AMPE.....	116
7.1. Phương pháp von - ampe.....	116
7.2. Phương pháp cực phổ	118
7.3. Phương trình Inkovich.....	121
7.4. Dòng Faraday và dòng dịch chuyển.....	122
7.5. Các kỹ thuật von - ampe khắc phục dòng tụ điện	123
7.5.1. Phương pháp von - ampe xung vuông	123
7.5.2. Phương pháp von - ampe ngược	125
7.6. Câu hỏi và bài tập.....	127

PHẦN IV CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH

CHƯƠNG 8. PHƯƠNG PHÁP CHIẾT	128
8.1. Đặc điểm chung của phương pháp	128
8.2. Phân loại quá trình chiết	129
8.3. Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết.....	129
8.3.1. Định luật phân bố Nernst.....	129
8.3.2. Hệ số phân bố	130
8.3.3. Độ chiết R.....	130
8.3.4. Hệ số tách và hệ số làm giàu	132
8.4. Cân bằng trong hệ thống chiết	133
8.4.1. Cân bằng trong hệ thống chiết một bazơ hữu cơ	133
8.4.2. Cân bằng trong hệ thống chiết một axit hữu cơ.....	135
8.4.3. Cân bằng trong hệ thống chiết hợp chất nội phức	137
8.5. Một số kỹ thuật chiết.....	139
8.5.1. Các phương pháp chiết dùng trong xử lý mẫu.....	139
8.5.2. Phương pháp chiết Soxhlet.....	141
8.5.3. Phương pháp chiết có hỗ trợ vi sóng	142
8.5.4. Phương pháp chiết dùng siêu âm	143
8.5.5. Phương pháp chiết bằng chất lỏng siêu tới hạn	147
8.5.6. Kỹ thuật chiết pha rắn (SPE)	148
8.5.7. Kỹ thuật vi chiết pha rắn (SPME).....	152

8.5.8. Kỹ thuật chiết nhờ hấp phụ của thanh khuấy từ (SBSE)	155
8.5.9. Giới thiệu kỹ thuật QuEChERS.....	158
8.6. Câu hỏi ôn tập.....	160
CHƯƠNG 9. GIỚI THIỆU VỀ PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ	161
9.1. Định nghĩa.....	161
9.2. Phân loại sắc ký	161
9.3. Các đại lượng đặc trưng của sắc ký.....	163
9.3.1. Sắc ký đồ	163
9.3.2. Mối quan hệ giữa thời gian lưu và hệ số phân bố.....	165
9.4. Hiệu quả tách.....	166
9.4.1. Độ phân giải	166
9.4.2. Sự khuếch tán	167
9.4.3. Chiều cao đĩa	169
9.4.4. Phương trình chiều cao đĩa	170
9.5. Câu hỏi và bài tập.....	171
CHƯƠNG 10. SẮC KÝ KHÍ.....	173
10.1. Quá trình tách trong sắc ký khí.....	173
10.1.1. Cột mao quản.....	174
10.1.2. Cột nhồi	178
10.1.3. Chỉ số lưu	180
10.1.4. Chương trình nhiệt độ và áp suất.....	182
10.1.5. Khí mang	184
10.1.6. Cột bảo vệ và khoảng cách lưu.....	185
10.2. Bơm mẫu	186
10.2.1. Bơm mẫu chia dòng.....	186
10.2.2. Bơm mẫu không chia dòng	188
10.2.3. Bơm trực tiếp vào cột	189
10.3. Detectors.....	189
10.3.1. Detector dẫn nhiệt.....	190
10.3.2. Detector ion hóa ngọn lửa.....	192
10.3.3. Detector cộng kết điện tử.....	193
10.3.4. Detector khối phổ	194
10.4. Câu hỏi và bài tập.....	195
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	196
CHỈ MỤC.....	199

DANH MỤC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

<i>Ký hiệu viết tắt</i>	<i>Tiếng Anh</i>	<i>Tiếng Việt</i>
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	Phổ hấp thụ nguyên tử
AES	Atomic Emission Spectroscopy	Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử
CV	Coefficient of variation	Hệ số biến thiên
DVB	Divinylbenzene	Di vinyl benzen
ECD	Electron Capture Detector	Detector cộng kết điện tử
EDL	Electrodeless discharge lamp	Đèn phóng điện không điện cực
F-AAS	Flame - Atomic absorption spectroscopy	Phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa
FET	Field effect transistor	Các bóng bán dẫn
FID	Flame Ionization Detector	Detector ion hóa ngọn lửa
HCBVTV		Hóa chất bảo vệ thực vật
HCL	Hollow cathode lamp	Đèn catot rỗng
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
ICP	Inductively coupled plasma	Nguồn cảm ứng cao tần plasma
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry	Phổ cảm ứng cao tần plasma - khối phổ
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry	Phổ cảm ứng cao tần - phổ phát xạ
LOD	Limit of Detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantitation	Giới hạn định lượng
MA	Amphetamine	Amphetamin
MDA	Methamphetamine	Methamphetamin

MDMA	Methylene dioxymethyl amphetamine	Methylene dioxymethyl Amphetamin
MIBK	Methyl isobutyl ketone	Metyl isobutyl keton
MS	Mass Spectrometry	Khối phổ
PA	Polyacrylate	Poly acrylat
P _c	Critical Pressure	Áp suất tới hạn
PDMS	Polydimethylsiloxane	Poly dimetyl silosan
ppm	Part per million	Một phần triệu
ppb	Part per billion	Một phần tỷ
ppt	Part per trillion	Một phần nghìn tỷ
PSA	Primary Secondary amines	Các amin bậc hai
R	Spike recovery	Độ thu hồi
RP	Reversed Phase	Pha đảo (pha ngược)
RSD	Relative standard deviation	Độ lệch chuẩn tương đối
S.C.E	Saturated Calomel Electrode	Điện cực calomen bão hòa
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction	Phương pháp chiết nhờ hấp phụ của thanh khuấy từ
SD	Standard deviation	Độ lệch chuẩn
SFE	Supercritical Fluid Extraction	Chiết bằng chất lỏng siêu tới hạn
SPE	Solid-Phase Extraction	Chiết pha rắn
SIM	Selected Ion Monitoring	Chế độ SIM
SPME	Solid Phase Micro Extraction	Kỹ thuật vi chiết pha rắn
T _c	Critical temperature	Nhiệt độ tới hạn
TCD	Thermal Conductivity Detector	Detector dẫn nhiệt
UV-VIS	Ultraviolet visible	Vùng tử ngoại - nhìn thấy

PHẦN I

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH CÔNG CỤ

0.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

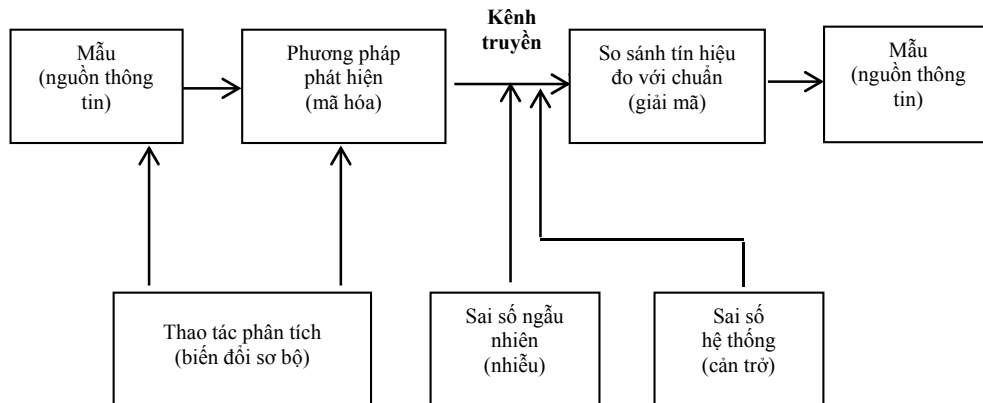
0.1.1. Vấn đề phân tích các chất

Thuật ngữ “phân tích” theo quan điểm thông tin là thu nhận các thông tin từ đối tượng nghiên cứu về hai phương diện được biểu diễn bằng hai đại lượng là hằng số vật chất đặc trưng cho đối tượng nghiên cứu (ví dụ như thể nửa sóng, thể điện cực, bước sóng, thời gian lưu) và các thông tin về thành phần định lượng (ví dụ như lượng điện tiêu thụ cho quá trình, cường độ dòng, cường độ ánh sáng, thể tích lưu) [1].

0.1.2. Đặc điểm của các phương pháp thu nhận thông tin trong phân tích công cụ

Trong các phương pháp phân tích vật chất, trừ các phương pháp phân tích hóa học, các phương pháp phân tích khác thường khảo sát các tham số hóa lý của đối tượng nghiên cứu khi tác động lên đối tượng nghiên cứu bằng các biện pháp thích hợp. Để quan sát, ghi nhận các tham số hóa lý này, thường phải dùng các máy móc, thiết bị phức tạp, tinh vi..., do đó các phương pháp trên được gọi là phân tích công cụ.

Quá trình thu nhận thông tin trong phương pháp phân tích công cụ có thể tóm tắt theo sơ đồ trên hình 0.1.



Hình 0.1. Quá trình thu nhận thông tin trong phương pháp phân tích công cụ [1].

0.2. PHÂN LOẠI

Hóa học phân tích nghiên cứu và sử dụng các thiết bị, các phương pháp để tách, xác định và định lượng các chất. Trong thực tế tách, xác định hoặc định lượng có thể được thực hiện trong một hệ thống thiết bị hoặc có thể thực hiện riêng lẻ. Sự tách là quá trình phân lập chất phân tích. Phân tích định tính là xác định chất phân tích, trong khi phân tích định lượng là xác định hàm lượng hay nồng độ của chất phân tích.

Hóa phân tích bao gồm phương pháp hóa ướt cổ điển và phương pháp công cụ hiện đại. Hiện nay, trong hóa phân tích, người ta cũng tập trung vào cải tiến trong thiết kế thí nghiệm, xử lý thống kê và việc tạo ra các công cụ đo lường mới. Phân tích hóa học có ứng dụng rộng rãi trong pháp y, y học, khoa học và kỹ thuật.

- Các phương pháp phân tích công cụ hiện đại được chia ra ba phần chính:
- Các phương pháp quang học dựa trên việc đo sự tương tác giữa bức xạ điện từ với nguyên tử hay phân tử hoặc quá trình tạo ra bức xạ của chất phân tích.
- Các phương pháp phân tích điện hóa bao gồm các phương pháp đo các tính chất điện như điện thế, dòng, điện trở và điện lượng.
- Các phương pháp tách bao gồm chiết, sắc ký khí, sắc ký lỏng hiệu năng cao, điện di mao quản.

0.2.1. Các phương pháp phân tích quang học

Các phương pháp phân tích quang học bao gồm các phương pháp phổ phân tử (phổ hấp thụ phân tử vùng tử ngoại - nhìn thấy, phổ huỳnh quang phân tử, phổ hồng ngoại) và các phương pháp phổ nguyên tử (phổ phát xạ nguyên tử, phổ hấp thụ nguyên tử, huỳnh quang nguyên tử).

Trong phạm vi của giáo trình này, tác giả đưa ra phương pháp phổ hấp thụ phân tử vùng tử ngoại - nhìn thấy, phương pháp phổ phát xạ nguyên tử và phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.

0.2.2. Các phương pháp phân tích điện hóa

Các phương pháp phân tích điện hóa bao gồm điện cực và phương pháp điện thế, phương pháp điện phân và phương pháp von - ampe.

0.2.3. Các phương pháp tách

Các phương pháp tách bao gồm các phương pháp chiết, sắc ký khí, sắc ký lỏng và điện di mao quản.

Trong phạm vi của giáo trình này, tác giả đưa ra phương pháp chiết: chiết lỏng - lỏng, chiết pha rắn và sắc ký khí.

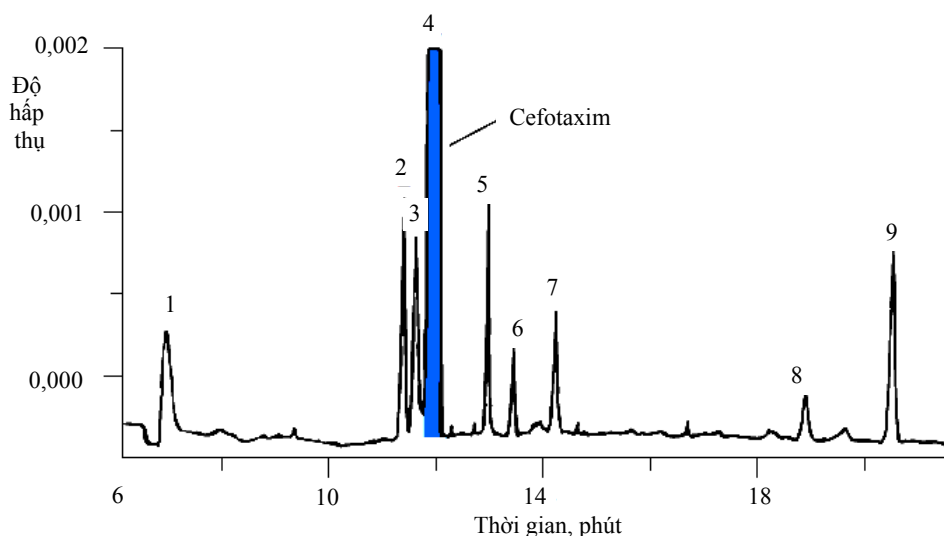
0.3. THẨM ĐỊNH PHƯƠNG PHÁP

Thẩm định phương pháp là quá trình chứng minh một phương pháp phân tích được chấp nhận cho một mục đích phân tích đề ra. Các thông số trong thẩm định phương pháp bao gồm tính đặc hiệu, độ tuyến tính, độ chính xác, độ đúng, miền tuyến tính, độ thu hồi, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng.

0.3.1. Độ đặc hiệu

Độ đặc hiệu (specificity) đo khả năng của một phương pháp phân tích để phân biệt các chất phân tích từ tất cả mọi chất khác có thể có trong mẫu.

Điện di là một phương pháp phân tích trong đó các chất được tách ra khỏi nhau do tốc độ di chuyển khác nhau của chúng trong một điện trường mạnh. Sắc đồ điện di là đồ thị mô tả sự phản hồi của detector theo thời gian trong quá trình tách bằng điện di. Trên hình 0.2 là sắc đồ điện di của cefotaxim (pic số 4), được thêm 0,2% khối lượng của tạp chất đã được biết. Tạp chất này thường có mặt trong quá trình tổng hợp cefotaxim. Để tăng độ đặc hiệu khi phân tích cefotaxim, cần phải tách các tạp chất có mặt trong nền mẫu. Trên hình 0.2, tạp chất (pic số 3) đã không được loại trừ hoàn toàn khi phân tích cefotaxim.

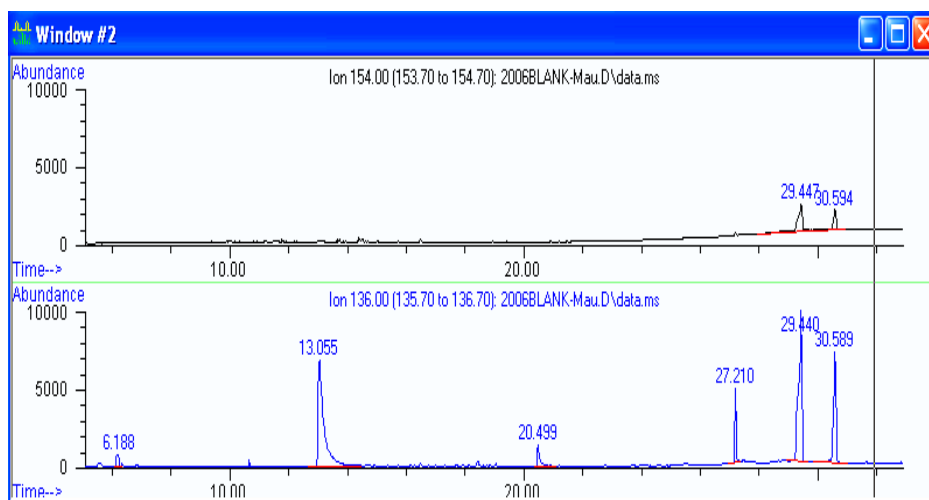


Hình 0.2. Sắc đồ điện di của thuốc cefotaxim (pic số 4) và các tạp chất đã được biết đến trong quá trình sản xuất thuốc (pic số 1–3 và 5–9) [2].

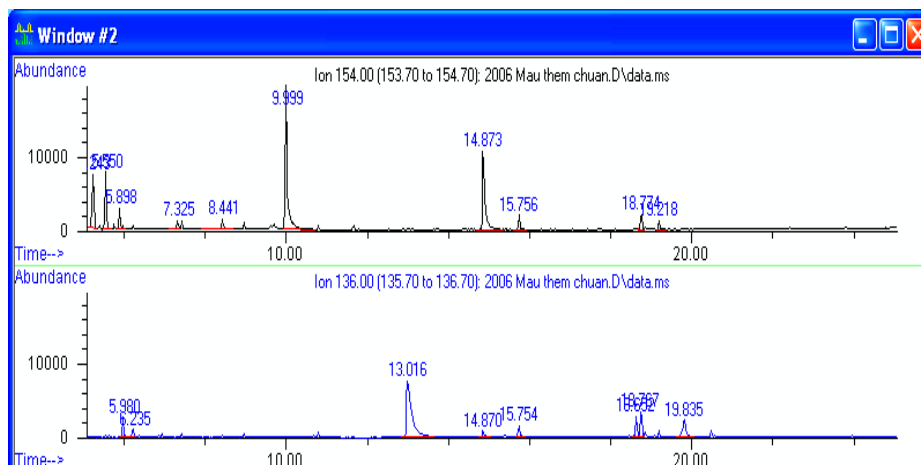
Một ví dụ khác là đánh giá độ đặc hiệu trong phân tích các chất ma túy tổng hợp amphetamin (MA), methamphetamin (MDA) và MDMA (methylenedioxymethyl amphetamine) bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ. Do phân tích MA, MDA,

MDMA trong mẫu dịch máu có nền mẫu phức tạp, chế độ phân tích SIM dựa vào ba mảnh phổ m/z, nên độ đặc hiệu được khảo sát để phân biệt giữa mẫu trắng không có ma túy và mẫu có chất ma túy. Độ đặc hiệu được tiến hành trên hai loại mẫu (một là mẫu máu không có chất ma túy, hai là mẫu máu có cho thêm chất MA, MDMA, MDA-d5) [3].

Kết quả cho thấy trên sắc ký đồ phân tích mẫu máu (hình 0.3) không có chất ma túy, không xuất hiện pic tại các thời gian lưu mà pic ma túy xuất hiện trong mẫu máu (hình 0.4) thêm chất ma túy (thời gian lưu t_r của MA- TFA, MDMA-TFA và MDA-d5TFA lần lượt tương ứng là 9,99 14,89 và 13,05 phút).



Hình 0.3. Sắc ký đồ phân tích mẫu máu không có chất ma túy [3].



Hình 0.4. Sắc ký đồ phân tích mẫu máu có thêm chuẩn MA, MDMA, MDA-d5 [3].

0.3.2. Độ tuyến tính

Độ tuyến tính (linearity) đo mức độ đường hiệu chuẩn tuân theo hàm bậc nhất như thế nào. Nếu biết khoảng nồng độ của chất phân tích, chúng ta thường xây dựng đường hiệu chuẩn có 5 điểm chuẩn khoảng nồng độ từ 0,5 đến 1,5 lần so với nồng độ chất cần phân tích. Mỗi dung dịch chuẩn cần được chuẩn bị và phân tích lặp ba lần. Các dung dịch trắng cũng được chuẩn bị để loại trừ ảnh hưởng của nền mẫu.

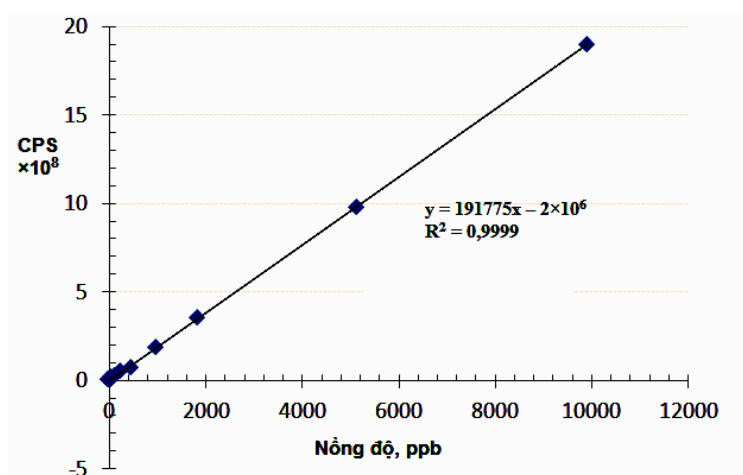
Người ta thường đánh giá mức độ tuyến tính thông qua giá trị bình phương của hệ số tương quan R:

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (0.1)$$

Ở đây, $\bar{x}$ là giá trị trung bình của tất cả các giá trị x_i , $\bar{y}$ là giá trị trung bình của tất cả các giá trị y_i . Chỉ số dưới i chỉ số thí nghiệm, với số lần lặp của thí nghiệm là n , thì $i = 1$ tới $i = n$.

R^2 có thể xác định dễ dàng thông qua hàm LINEST trong Excel. Giá trị R^2 rất gần 1, chỉ ra độ tuyến tính rất cao. Thường giá trị R^2 từ 0,995 đến 0,999 được coi là có độ tuyến tính cao cho nhiều mục đích phân tích đề ra.

Trên hình 0.5 là đường hiệu chuẩn của Ho (Holmi, một nguyên tố đất hiếm), có độ tuyến tính cao $R^2 = 0,9999$.



Hình 0.5. Đường hiệu chuẩn xác định Ho bằng phương pháp ICP-MS [4].

0.3.3. Độ thu hồi

Độ thu hồi (spike recovery) được định nghĩa:

$$R = \frac{C_{\text{mẫu được thêm}} - C_{\text{mẫu không thêm}}}{C_{\text{thêm}}} \times 100(\%) \quad (0.2)$$

Trong đó: R là độ thu hồi (tính bằng %); $C_{\text{mẫu không thêm}}$: là nồng độ của dung dịch trước khi thêm chuẩn; $C_{\text{mẫu được thêm}}$: là nồng độ của dung dịch sau khi thêm một lượng chuẩn biết trước; $C_{\text{thêm}}$: là nồng độ chất chuẩn đã thêm.

Ví dụ: Một mẫu nước uống được xác định có nồng độ nitrat là 10,0 µg/l. Người ta thêm 5,0 µg/l nitrat vào mẫu trên rồi lặp lại quá trình phân tích. Kết quả phân tích cho 14,6 µg nitrat /l. Hãy tính phần trăm thu hồi.

$$R = \frac{14,6 \mu\text{g/l} - 10,0 \mu\text{g/l}}{5,0 \mu\text{g/l}} \times 100\% = 92\%$$

Nếu độ thu hồi chấp nhận trong phạm vi từ 96 – 104% thì 92% là kết quả không được chấp nhận, phương pháp phân tích trên cần phải nghiên cứu tiếp để kết quả được cải thiện.

0.3.4. Độ chính xác

Độ chính xác (accuracy) là mức độ gần nhau của giá trị phân tích (thường là giá trị trung bình $\bar{x}$) với giá trị thực hay giá trị đã được chấp nhận μ . Khi không có sai số hệ thống thì giá trị trung bình tiến tới giá trị thực nếu số phép đo rất lớn ($n \rightarrow \infty$). Vì vậy, có thể nói độ chính xác tùy thuộc vào số phép đo.

Các cách để chứng minh độ chính xác bao gồm:

- + Phân tích mẫu chuẩn đã được chứng nhận trong cùng một nền mẫu tương tự như dung dịch phân tích.

- + So sánh kết quả phân tích với hai hay nhiều hơn các phương pháp phân tích khác nhau. Chúng phải có độ đồng nhất với một độ tự nhất định.

- + Phân tích mẫu trắng với việc thêm một lượng chất phân tích đã biết. Nền mẫu của nó phải giống nền mẫu của dung dịch phân tích. Khi phân tích thành phần chính, ba mẫu phân tích ở mức nồng độ khác nhau nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 lần so với nồng độ dự kiến được đo với số lần lặp ba lần với mỗi mức nồng độ.

- + Nếu không thể chuẩn bị mẫu trắng, chúng ta có thể sử dụng phương pháp thêm chuẩn để phân tích chất cần xác định.

Thêm chuẩn (spiking) là phương pháp phổ biến nhất để đánh giá chính xác bởi vì các mẫu chuẩn đã được chứng nhận thường không có sẵn và một phương pháp phân tích thứ hai có thể không thực hiện được ở điều kiện phòng thí nghiệm.

Để đo độ chính xác (đánh giá qua thông qua độ thu hồi) trong phép xác định đồng thời 36 hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV), người ta đã phân tích các mẫu thêm chuẩn ở ba mức nồng độ 0,008; 0,04 và 0,16 µg/ml. Các kết quả độ thu hồi (R%) được trình bày ở bảng 0.1 [5].

Các kết quả trên bảng 0.1 cho thấy R% dao động tùy từng HCBVTV và nằm trong khoảng 70% đến 110%. Điều này khẳng định phương pháp có độ lặp lại khá tốt, đáp ứng yêu cầu của EN15662 và châu Âu [6].