

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao đổi trực tuyến tại:

http://www.mientayvn.com/chat_box_li.html

Phân phát xạ nguyên tố ghép cặp cảm ứng cao tần (ICP-OES)

1. Khái quát về phân nguyên tố

□ **Nguyên tính và nguyên lý** của các nguyên tố dựa trên

➤ Quang phổ

- **Hấp thụ** hay **phát xạ** **đặc trưng** của nguyên tố

- **Hấp thụ** hay **phát xạ** **đặc trưng** của ion

➤ Khối phổ

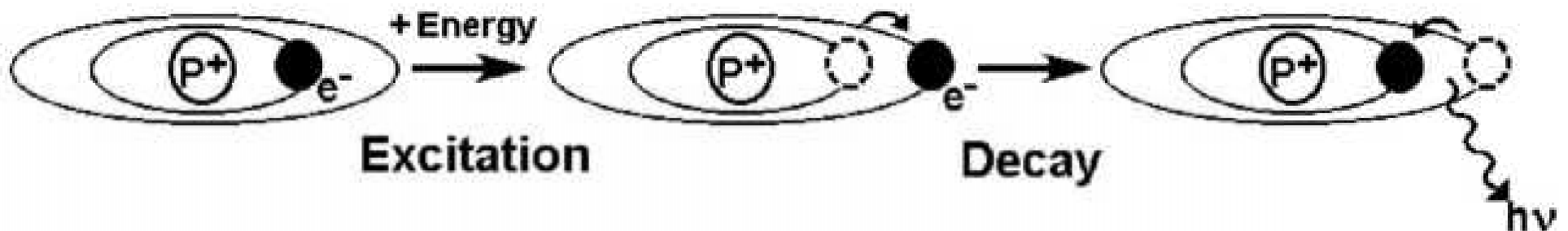
- **Tỷ số khối lượng/điện tích** của ion

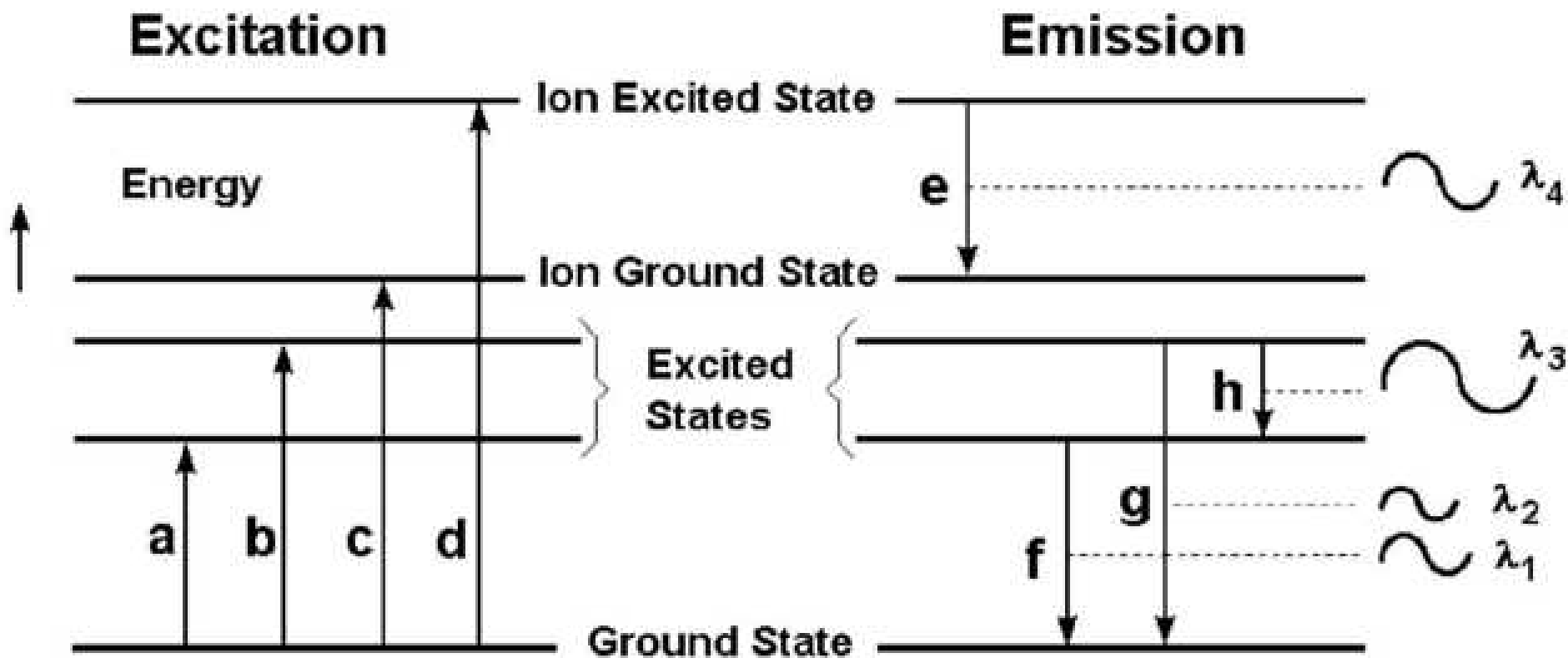
□ B n ch t c a quang ph nguyên t và ion

➤ S chuy n d ch i n t hóa tr gi a các v n o c a nguyên t hay ion s h p thu và phát x photon.

✓ Kích ho t (excitation): nh n n ng l ng (nhi t, photon)

✓ Phân rã (decay): gi i phóng n ng l ng (photon)





✓ Kích thích: a, b

✓ Ion hóa: c

✓ Ion hóa/kích thích: d

✓ Phát xạ ion: e

✓ Phát xạ nguyên tử: f, g, h

➤ Năng lượng bức xạ sóng (tính)

✓ $E = h \nu = hc/\lambda$

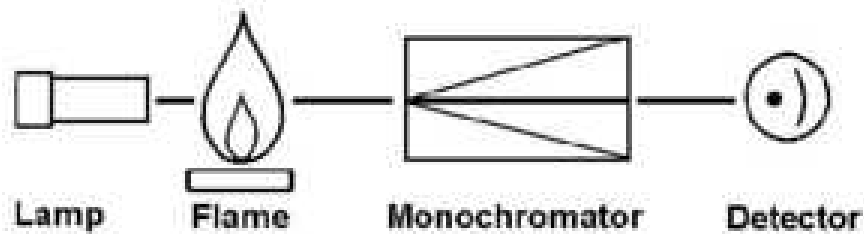
✓ Phạm vi nguyên tử : 160-860nm (UV-VIS)

✓ UV-VIS phù hợp hơn tia X, : đúng, chính xác, linh hoạt, rẻ tiền.

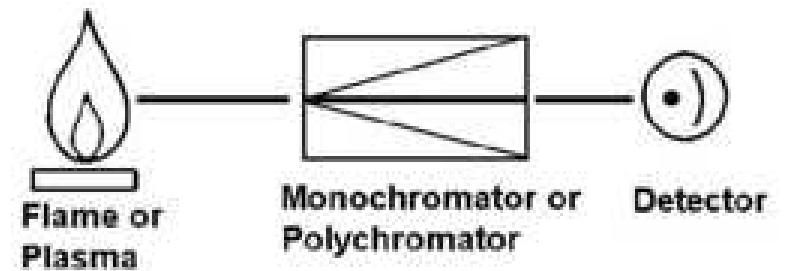


□ Các phương pháp phân tích định lượng dựa trên phổ nguyên tử

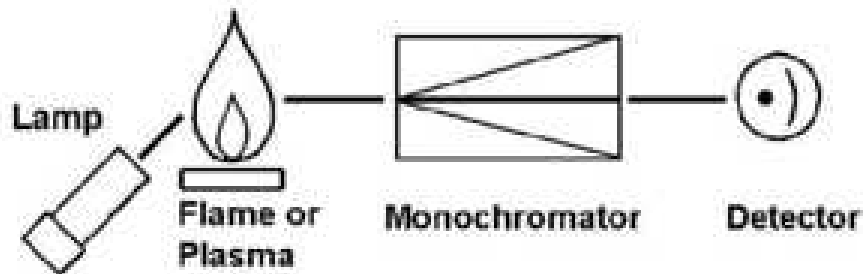
Atomic Absorption



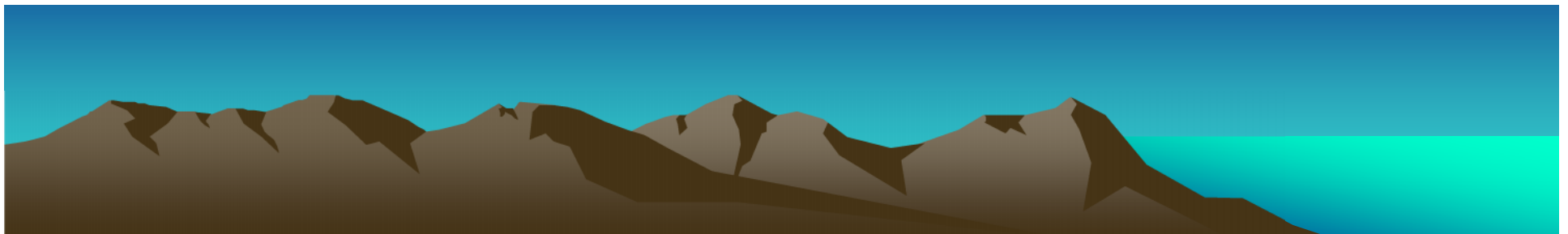
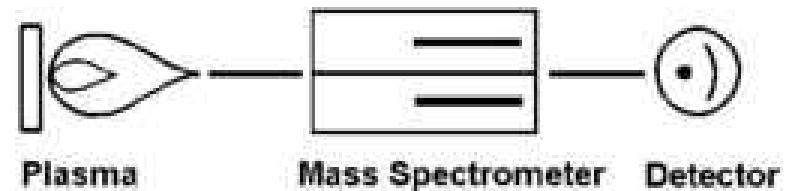
Atomic Emission



Atomic Fluorescence



Atomic Mass Spectrometry



➤ H p thu nguyên t

✓ Nguyên t t do m c c b n

✓ H p thu b c x c tr ng (I_0 I)

✓ Tín hi u phân tích: gi m c ng b c

$$x \quad A = \lg(I_0/I) \sim C_{m \text{ u}^*}$$



➤ Quang phổ phát xạ

- ✓ Nguyên tử do m c c b n + n ng
l ng nhi t \rightarrow m c kích ho t (nguyên t ,
ion).
- ✓ M c kích ho t phân rã \rightarrow photon ($E =$
 hc/λ) c ng I và
 - Ion m c c b n (phát x ion, v ch II, III)
 - Nguyên t m c c b n (phát x nguyên
t , v ch I)
- ✓ Tín hi u phân tích: c ng phát x $I \sim$
 $C_{m u}^2$

➤ Hu nh quang nguyên t

- ✓ Nguyên t t do m c c b n + n ng
l ng b c x (photon) c tr ng $E = hc/\lambda$
→ m c kích ho t (nguyên t).
- ✓ Nguyên t m c kích ho t → m c c b n +
photon $E = hc/\lambda$

➤ Kh i ph nguyên t

- ✓ Nguyên t t do m c c b n + n ng
l ng nhi t → ion hóa (ion + hay 2+).
- ✓ Tín hi u phân tích: mass/charge

❑ Các loại kỹ thuật nguyên tử hóa và kích hoạt.

➤ Ngăn lửa

➤ Lò

- ✓ Nhiệt độ : 3000-4000°K

- ✓ Nguyên tử hóa hầu hết các hợp chất

- ✓ Khó nguyên tử hóa: oxide, carbide nguyên tử chịu nhiệt.

- ✓ Ion hóa kim loại kiềm, vài kim loại kiềm thổ

➤ Phóng điện

- ✓ H quang phổ, tia điện cực.

- ✓ Plasma ICP

- ✓ Nhiệt độ: 6000-10000°K

- ✓ Nguyên tử hóa, ion hóa hầu hết các hợp chất

□ **Vài ứng dụng các nguyên tố hóa và kích hoạt trong phát xạ.**

➤ **Ngân lã: kim loại kiềm + vài nguyên tố nguyên tố hóa**

➤ **H quang, tia ãn: các kim loại trong luyện kim, khai khoáng, ãch t...**

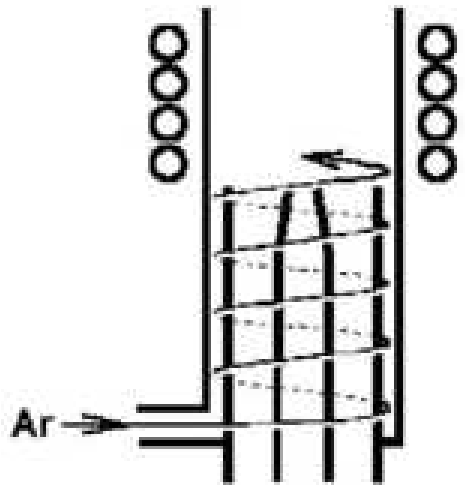
➤ **ICP: 70 nguyên tố k c nguyên tố ch u ãn t**



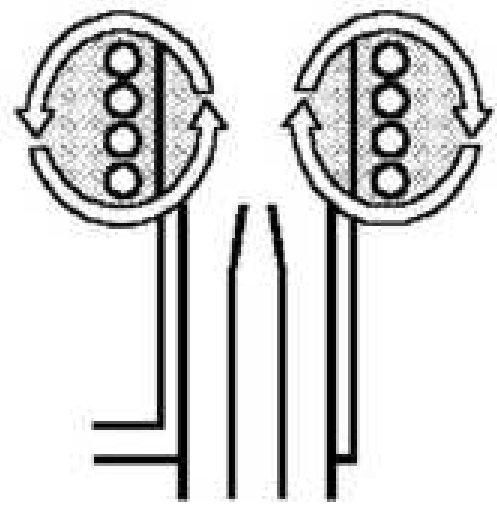
2. Các đặc tính chung của ICP-OES

□ Nguồn phóng xạ của ICP

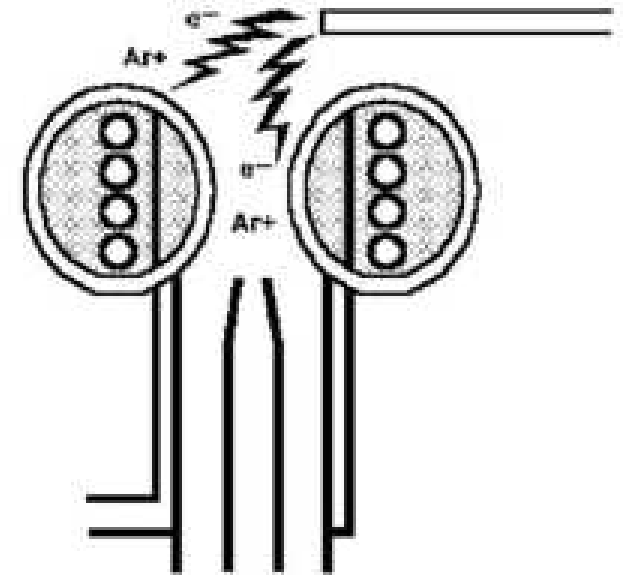
- ✓ Argon chảy qua một torch thẳng đứng
- ✓ Nguồn phát sóng radio (RF) + cuộn dây quấn quanh torch.
- ✓ Bơm phát electron khí vào
- ✓ RF: 27 hay 40MHz, 700-1500W
- ✓ RF gây 1 dòng điện trong cuộn dây → tạo 1 trường và điện trường trong torch.
- ✓ Electron khí vào gia tốc trong điện trường (inductive coupling) → va đập vào Ar → sinh ra nhiệt electron → phân rã dây chuyền → ion hóa Ar trong torch tạo plasma.



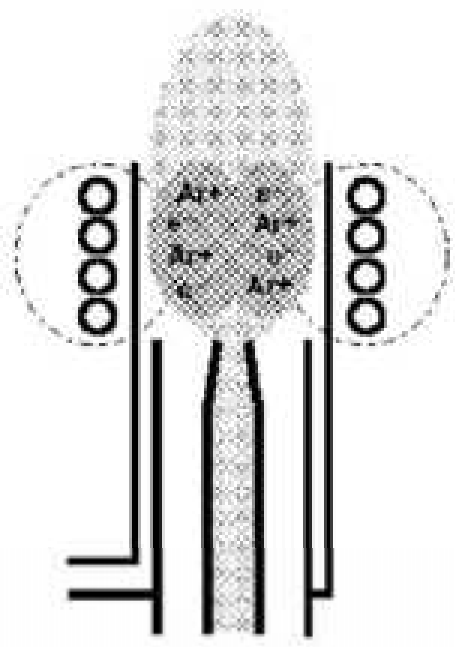
A



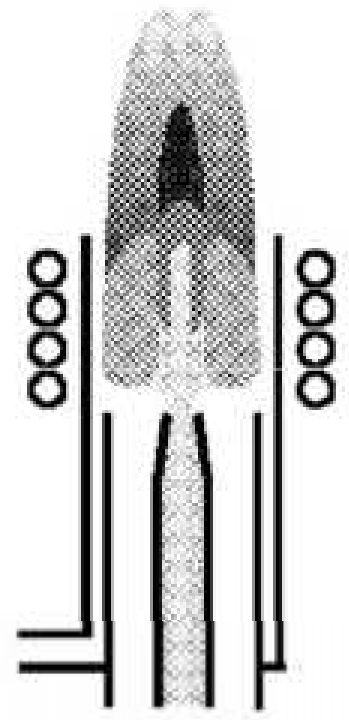
B



C



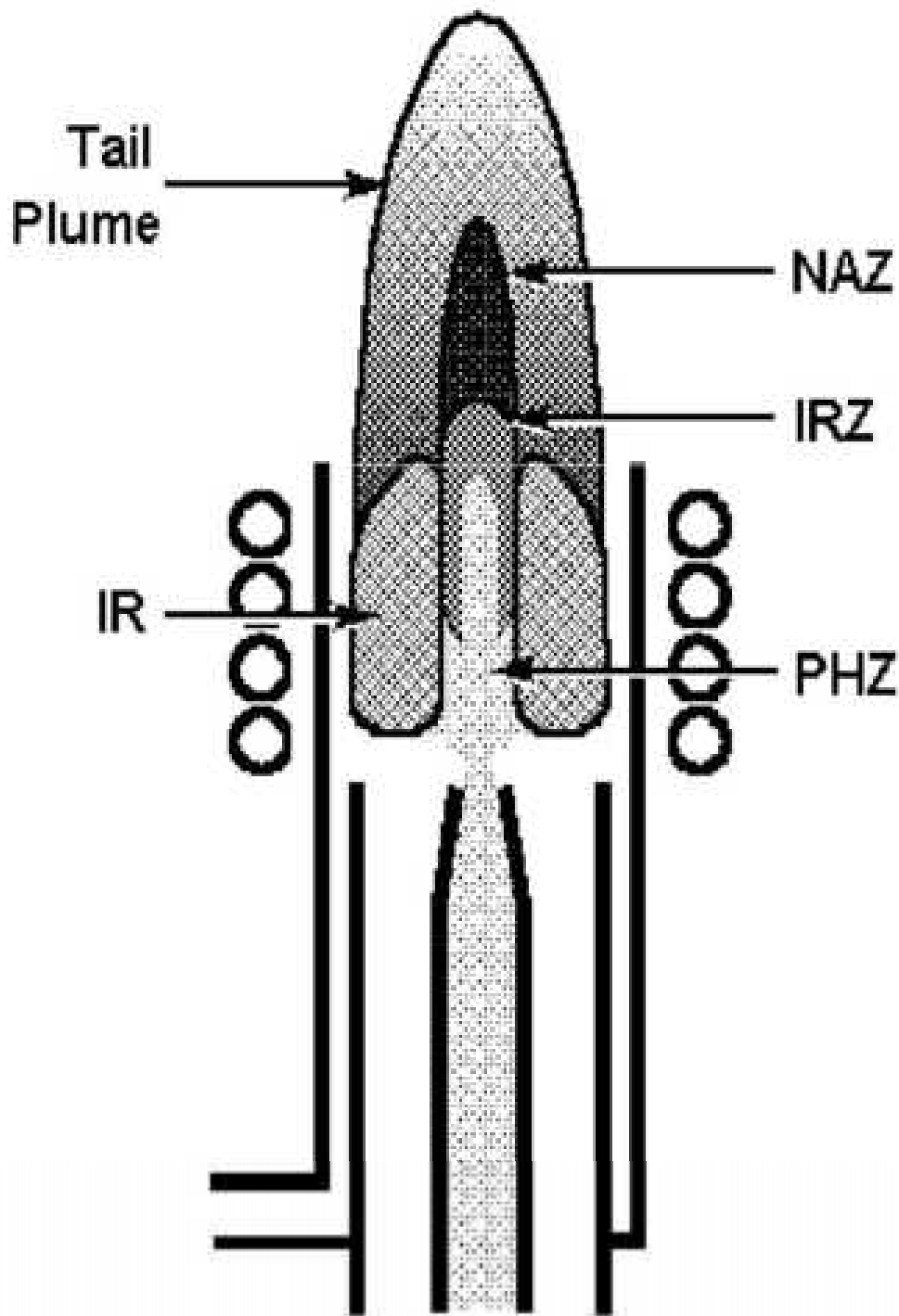
D



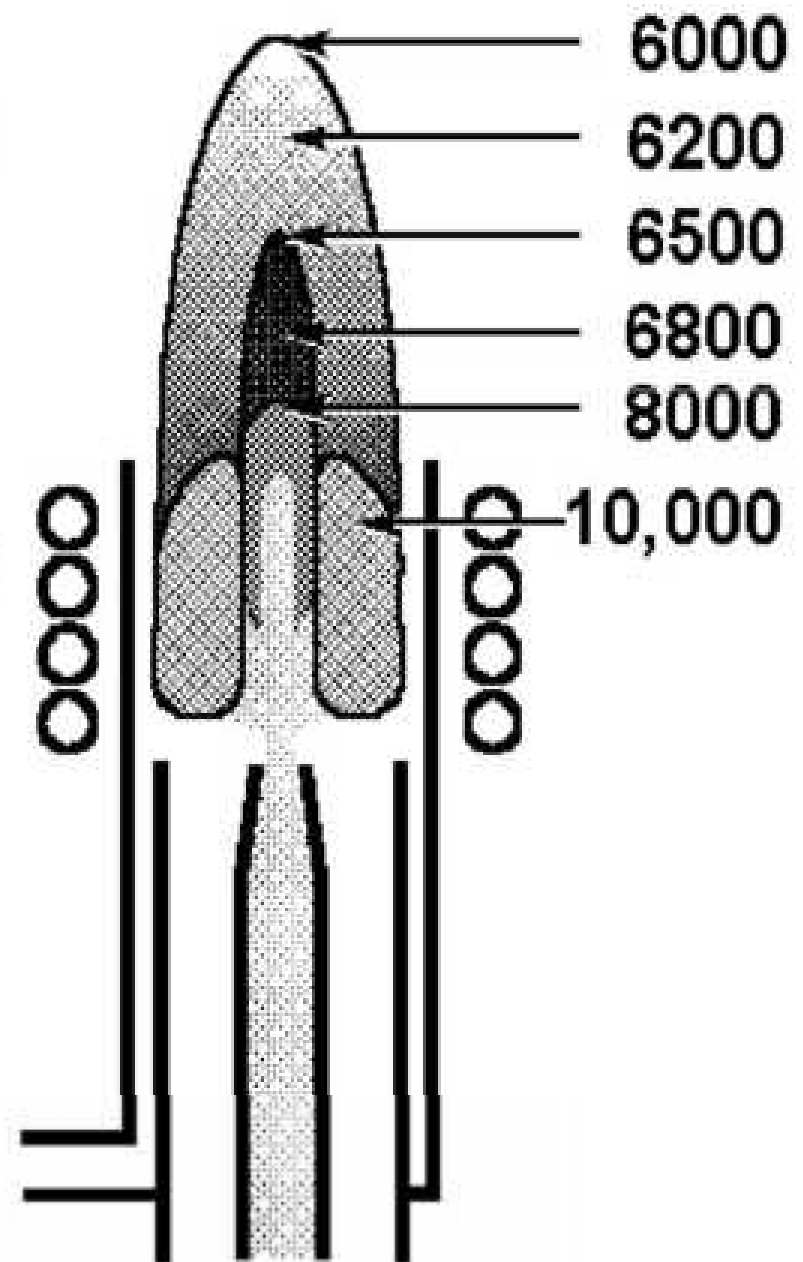
E

□ Cấu tạo "ngon lửa" plasma ICP

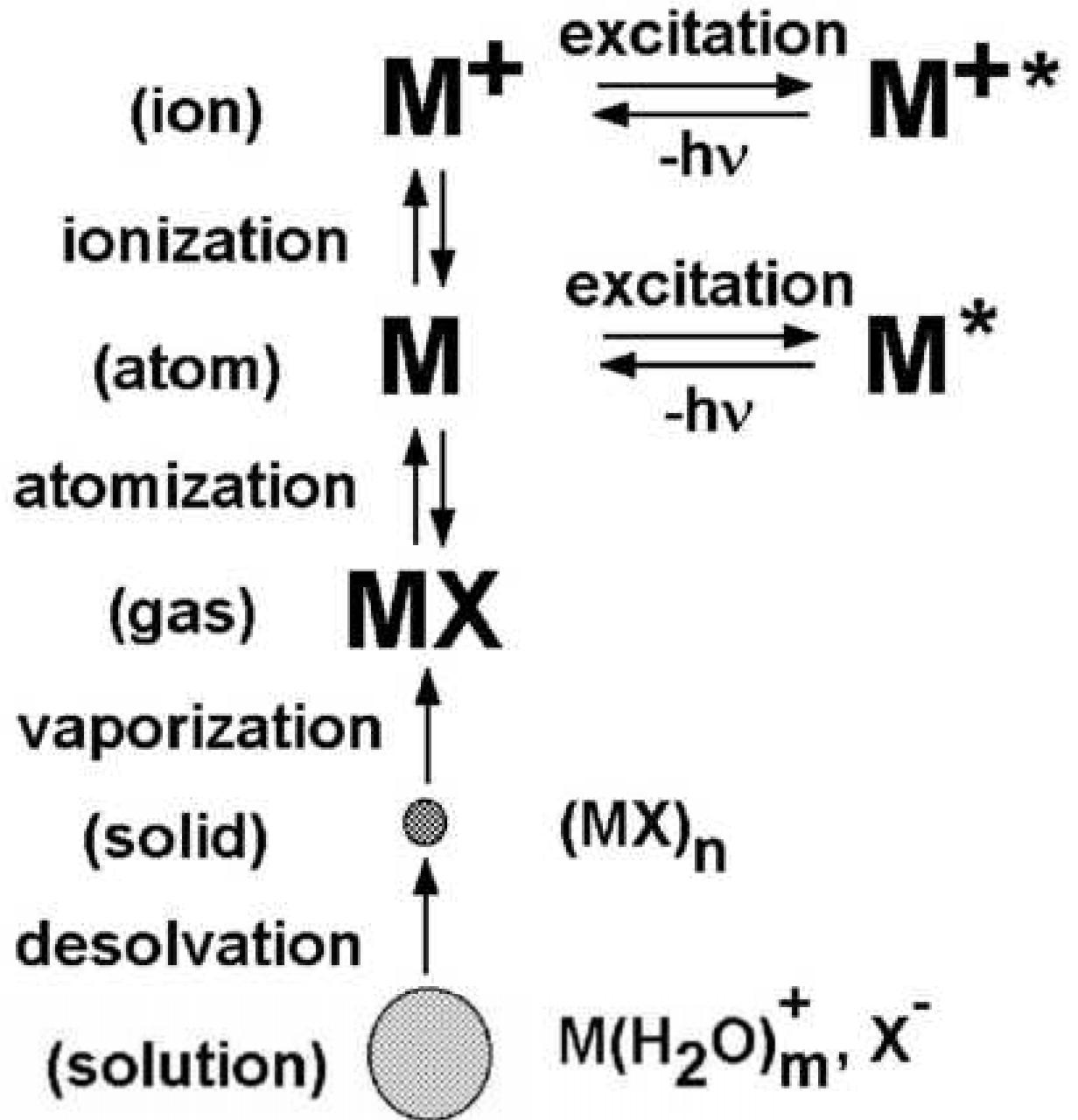
- "Ngon lửa" ICP argon: xanh sáng, hình giọt nước
- Vùng cảm ứng (Inductive region: IR), hình vành khuyên, màu trắng sáng do Ar phát xạ.
- Vùng gia nhiệt sơ bộ (preheating zone: PHZ): desolvate hóa, hóa hơi, nguyên tử hóa mẫu
- Vùng bức xạ (Initial radiation zone: IRZ): kích hoạt và ion hóa mẫu.
- Vùng phân tích (normal analytical zone: NAZ): kích hoạt, ion hóa. Tín hiệu phát xạ tại vùng này.



Temperature (K) $\pm 10\%$



□ Các b
i c a
m u trong
plasma
ICP



- ✓ Các chất kích hoạt và ion hóa trong ICP: khá bất rõ
- ✓ Sự kích hoạt và ion hóa chủ yếu do va chạm với các electron năng lượng cao.
- ✓ Sự bay hơi, nguyên tử hóa, kích hoạt và ion hóa trong ICP hiệu quả cao, nhiều (so với các nguồn nguyên tử hóa khác): nhiệt độ cao \rightarrow giảm nhiệt.
- ✓ Thời gian lưu cation trong ICP plasma lâu (2ms) \rightarrow nguyên tử hóa hoàn toàn
- ✓ Mẫu (dung dịch) trung tâm vùng IR \rightarrow không cần truyền năng lượng từ nguồn RF vào plasma \rightarrow ICP ổn định, tương đối cân bằng nhiệt

❑ Thiết bị tia phát xạ

- ✓ Thiết bị phân giải quang phổ : đơn sắc (monochromator), đa sắc (polychromator)
- ✓ Thiết bị ghi nhận tia phát xạ (detector): PMT, CCD, SCD

❑ Nguyên tính và nguyên lý ứng dụng ICP OES

➤ Nguyên tính

- ✓ Dẫn vào sự hình thành vạch phổ đặc trưng
- ✓ Phải có sự hình thành của ít nhất 3 vạch
- ✓ Chọn cấy với ICP sử dụng đơn sắc (monochromator) hay với detector hình ảnh

- **nh l ñ ng**
 - ✓ **S ñ ñ ng ñ ng chu ñ**
 - ✓ **2 dung d ch chu ñ và 1 m u r ñ ng**
 - ✓ **Kho ñ ng tuy ñ ñ tính: 4-6 b c so v i LOD**
 - ✓ **S t h p thu (self-absorption) ch quan sat th y thi t b ICP axial view.**

□ **Các c tr ñ ng v hi u ñ ñ ng s ñ ñ ng**

- **Gi i h ñ ñ phát hi ñ (limit of detection: LOD)**

- ✓ **N ñ ñ ñ th p ñ h t cho phép phát hi ñ ch t phân tích trong m u.**
- ✓ **Trong ICP OES: LOD các ch t trong khoảng $\mu\text{g/L}$.**

- **Giới hạn nhỏ nhất (limit of quantitation: LOQ)**
 - ✓ Phân tích sơ bộ ($\pm 10\%$): $LOQ = 5 \cdot LOD$.
 - ✓ Phân tích chính xác ($\pm 2\%$): $LOQ = 100 \cdot LOD$
- **Khoảng tuyến tính (linear dynamic range)**
 - ✓ 4-6 bậc so với LOD
 - ✓ Nguyên nhân chính của giới hạn
 - ✓ Hạn chế pha loãng mẫu
- **Độ chính xác và độ chính xác (accuracy and precision)**
 - ✓ ICP OES: đáp ứng yêu cầu độ chính xác của phân tích vết

✓ ICP-OES thích hợp để phân tích kim loại nặng trong mẫu nước.

✓ $\pm 1\%$ khi nồng độ mẫu $> 100 \times \text{LOD}$

✓ Kéo dài thời gian đo, sử dụng các cách hiệu chỉnh \rightarrow tăng tính chính xác nhưng giảm tốc độ.

➤ phân giải (resolution)

✓ /

➤ Nhiễu quang phổ (spectral interferences)

➤ Nhiễu không quang phổ (non-spectral interferences)

❑ Vai trò của ICP-OES trong lab phân tích

➤ ảnh hưởng của vào các tiêu chí sau

✓ Lo ngại

✓ Nguyên tắc xác định

✓ Nhạy

✓ Tốc độ phân tích

✓ Lượng mẫu phân tích

✓ Số lượng mẫu

✓ Giá thành phân tích

✓

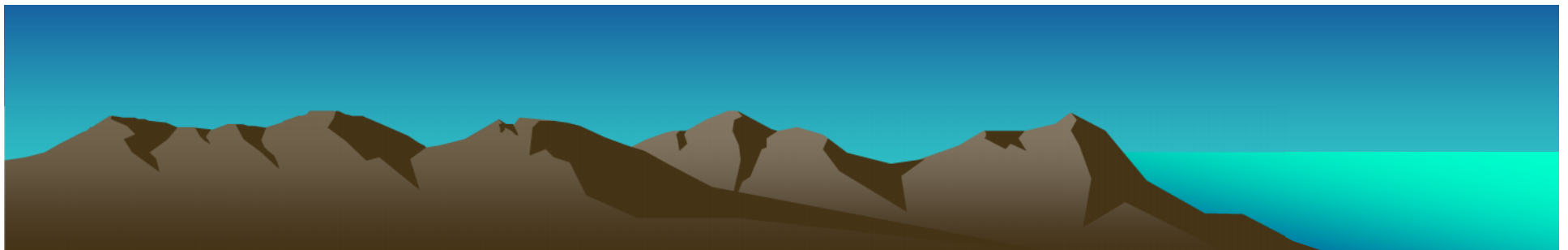
➤ Ưu điểm của ICP-OES so với các phương pháp phổ nguyên tử.

Table 2. Simplified comparison of ICP-MS, ICP-AES, GFAAS

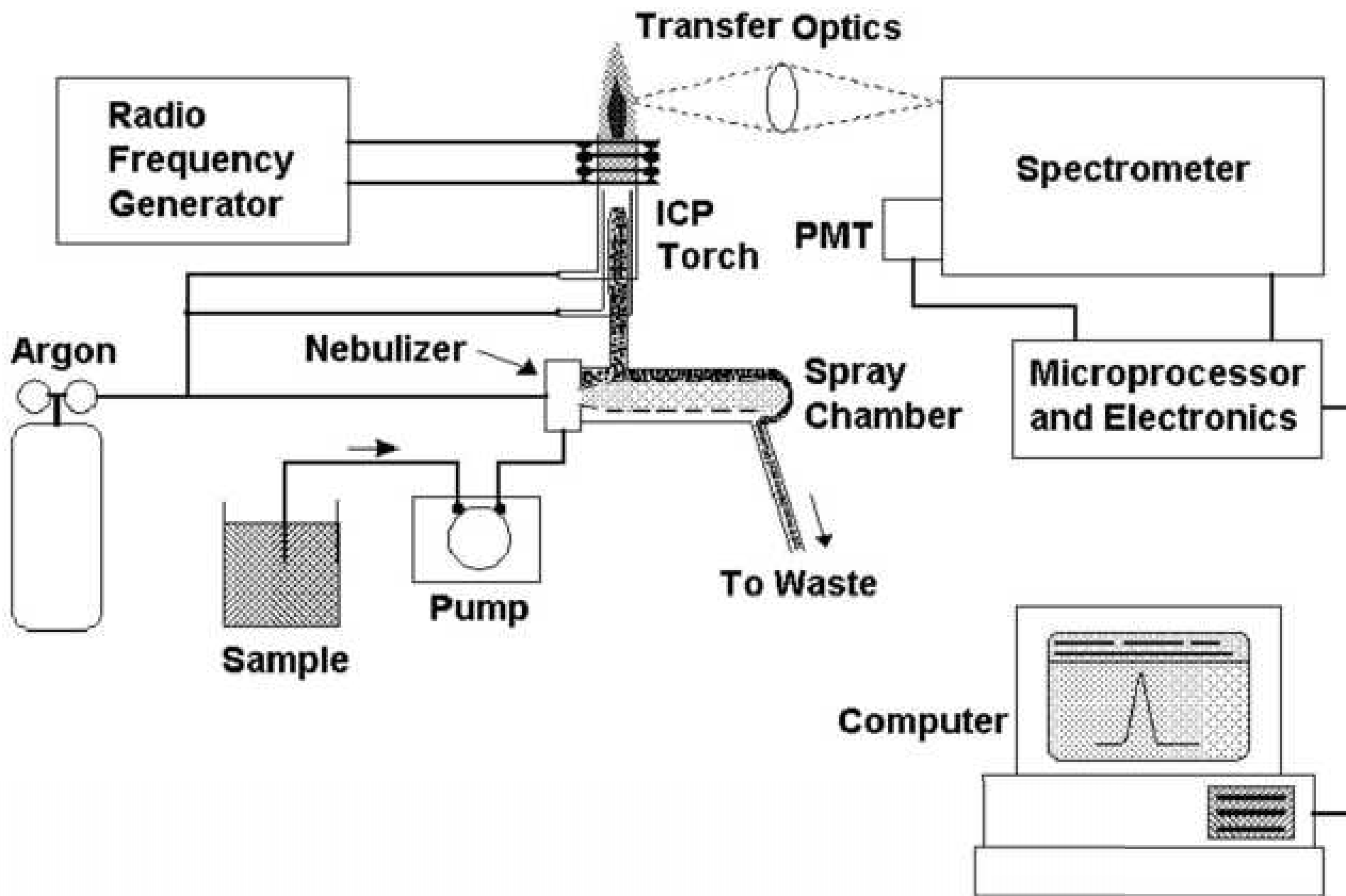
	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
Detection limits	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
Sample throughput	all elements 2-6 min/sample	5-30 elements /min/sample	15 seconds/ element/sample	4 mins/element /sample
Linear dynamic range	10 ⁵ (10 ⁸ with range ext'n)	10 ⁵	10 ³	10 ²
Precision				
Short term	1-3%	0.3-2%	0.1-1%	1-5%
Long term (4hrs)	<5%*	<5%*		
	* precision improves with use of internal standards			
Interferences				
Spectral	few	common	almost none	few
Chemical (matrix)	moderate	almost none	many	many
Ionization	minimal	minimal	some	minimal
Mass effects	high on low	NA	NA	NA
Isotopes	yes	no	no	no



Dissolved solids (maximum tolerable concentration)	0.1-0.4%	2-25%	0.5-3%	>20%
No. of elements	>75	>73	>68	>50
Sample useage	low	high	very high	very low
Semi-quantitative analysis	yes	yes	no	no
Isotope analysis	yes	no	no	no
Routine operation	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended operation	yes	yes	no	yes
Combustible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	high	low	medium
Capital cost	very high	high	low	medium/high



3. Thi t b quang ph ICP-OES



➤ Tóm tắt quá trình phân tích trên máy ICP-OES

- ✓ Mẫu mẫu (lỏng) vào hệ thống phun sương
- ✓ Các hạt sương kích thước lớn chảy vào ống thổi
- ✓ Các hạt sương nhỏ: cuốn theo dòng Ar vào plasma
- ✓ Mẫu được desolvate, nóng chảy, bay hơi, nguyên tử hóa, ion hóa và kích hoạt trong plasma
- ✓ Mẫu ở trạng thái kích hoạt trở về trạng thái cân bằng và phát ra bức xạ đặc trưng
- ✓ Bức xạ được đưa vào bộ tách photon
- ✓ Các bức xạ của nguyên tố phân tích được detector thu nhận.

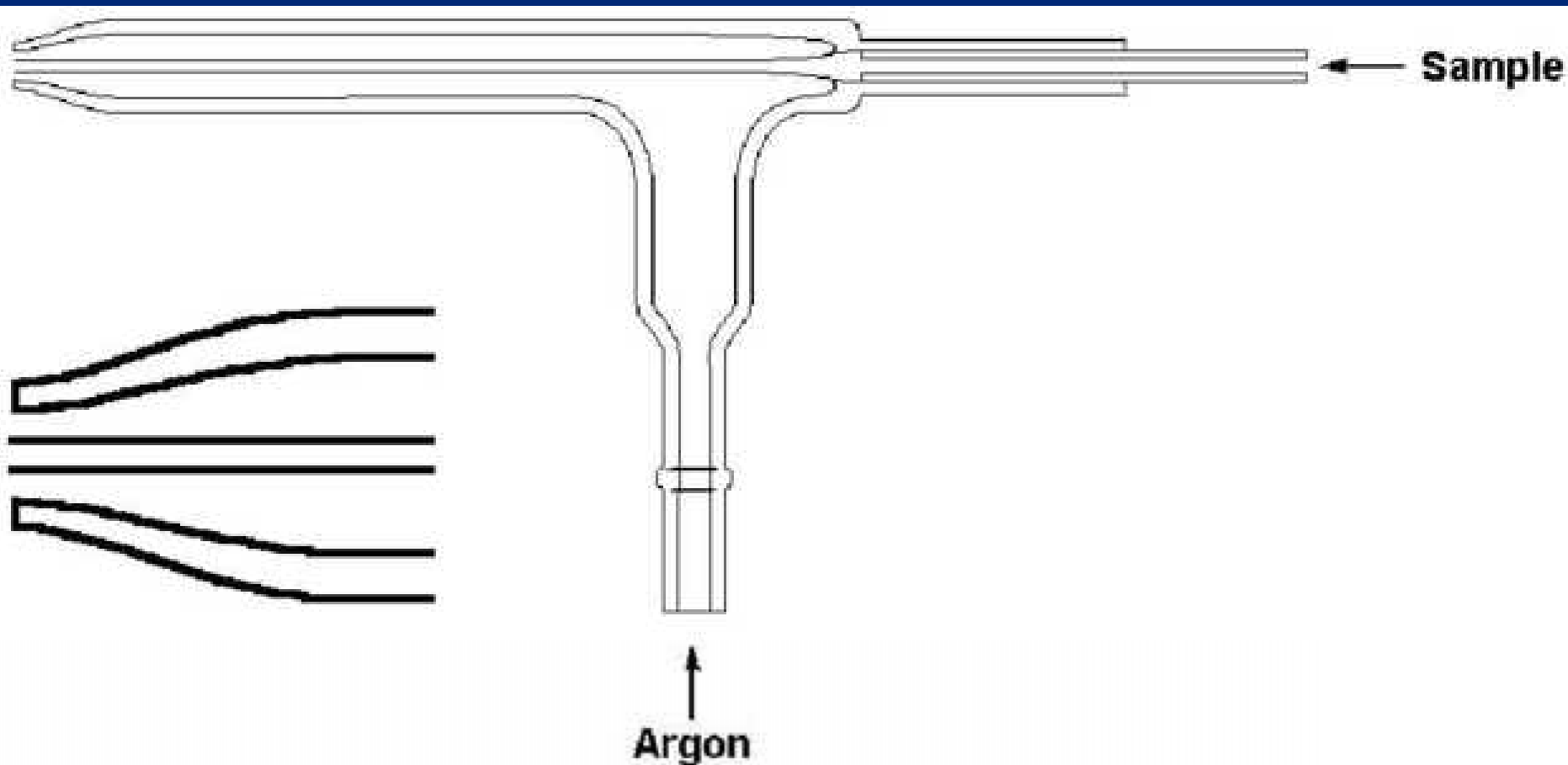
□ B a m u vào ICP-OES

➤ B phun s ng (nebulizer)

- ✓ Chuy n m u t d ng l ng → s ng → các quá trình bay h i dung môi, nóng ch y, hóa h i, nguyên t hóa, ion hóa, kích ho t: l p l i
- ✓ S phun s ng càng hi u qu → kích th c h t s ng càng nh , m t càng cao → nebulizer càng t t.
- ✓ Hai ki u phun s ng hi u qu : phun khí (pneumatic) và siêu âm (ultrasonic)
- ✓ Concentric nebulizer
 - Dùng cho AAS, ICP-OES
 - Mao qu n càng nh → nh y, n nh càng cao nh ng d t c khi m u có l ng mu i cao

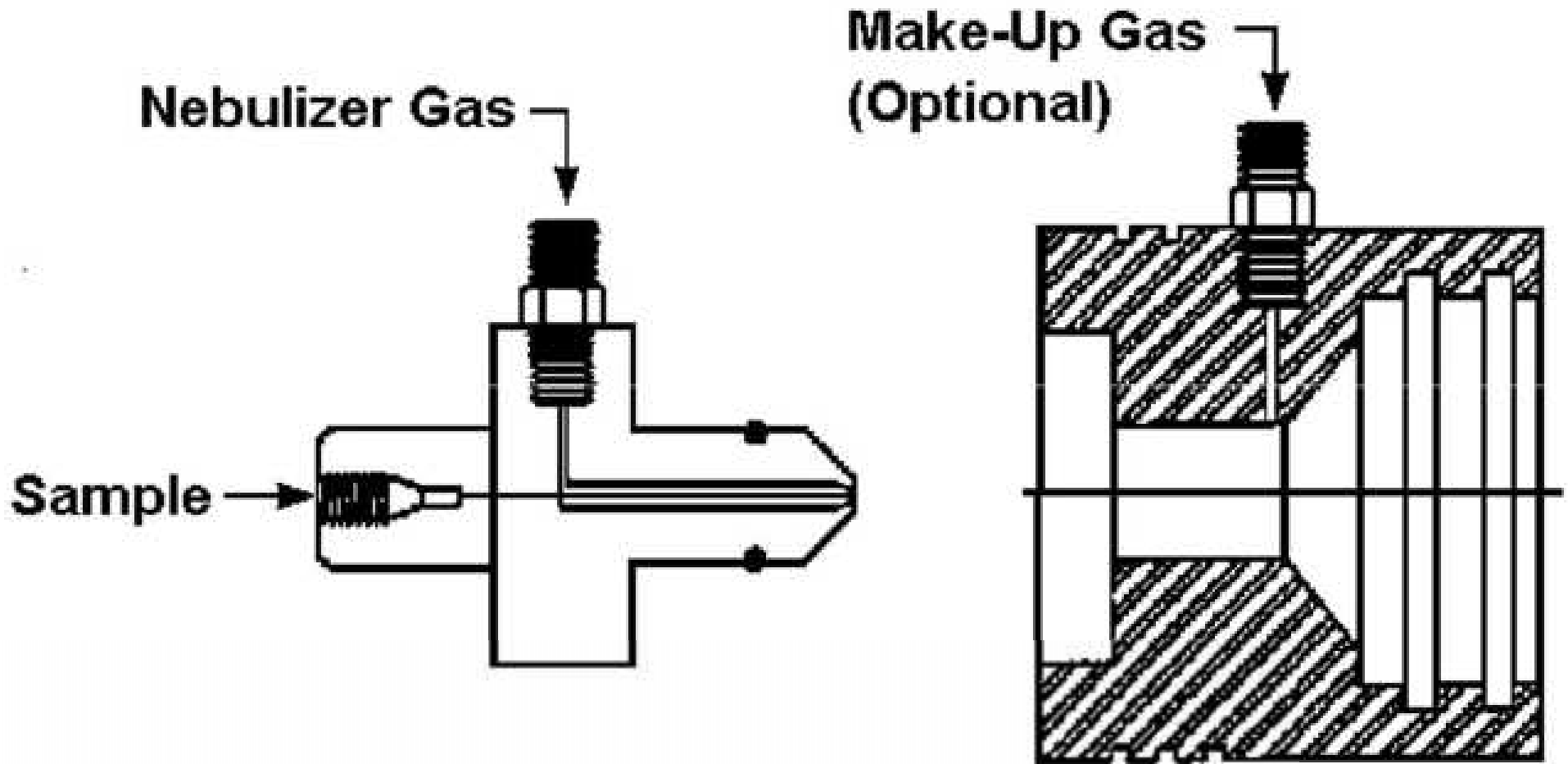
✓ Meinhard concentric nebulizer

- T ỉnh p ỉ m u c ỉ n ỉ g m u ỉ cao (20%)
- D ỉ v ỉ , d ỉ b ỉ n m ỉ n b ỉ HF (glass)
- T ỉ c ỉ h ỉ t m u < 1-3 mL/min



✓ Microconcentric nebulizer (MCN)

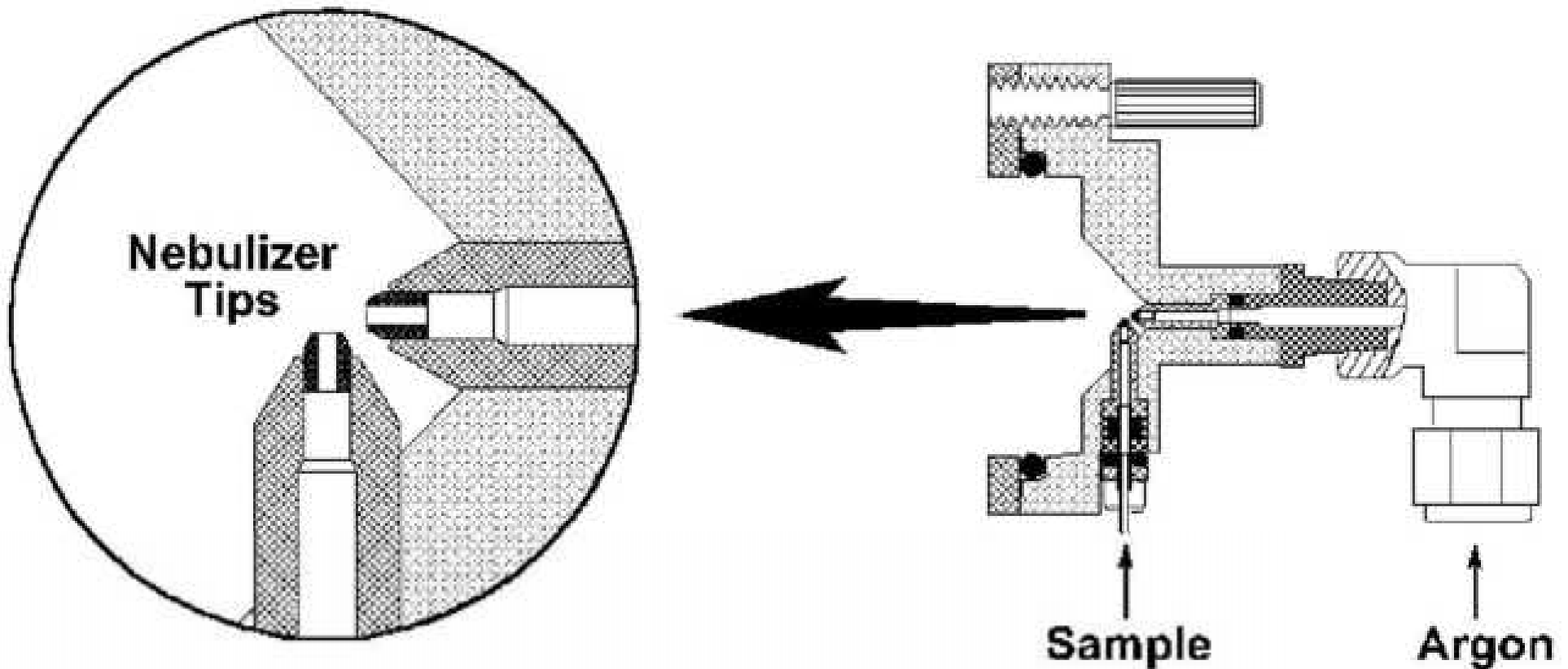
- Mao qu n nh (polyimide hay Teflon) → h t s ng nh
- Thân b ng polyvinylidene difluoride → có th dùng HF
- T c hút m u < 0.1 mL/min
- C n th i gian r a lâu (B, Hg)



✓ Cross-flow nebulizer (pneumatic)

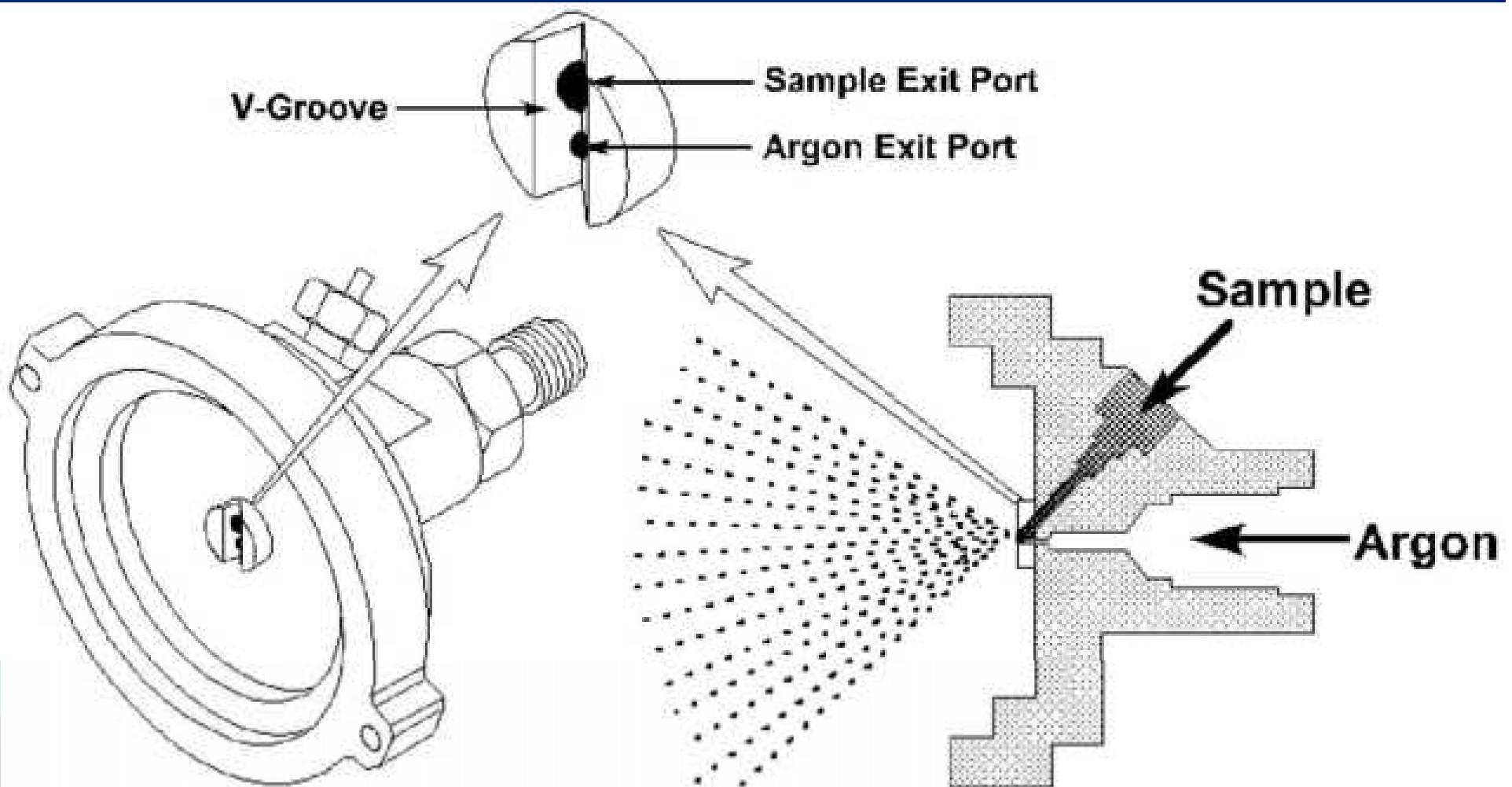
- Hi u su t t o s ng kém h n MCN → kém nh y h n
- Dung h p m u nhi u mu i t t h n MCN
- Mao qu n b ng sapphire, u mao qu n b ng rubby, thân nebulizer b ng polyetheretherketone

DETAIL



✓ Babington nebulizer (pneumatic)

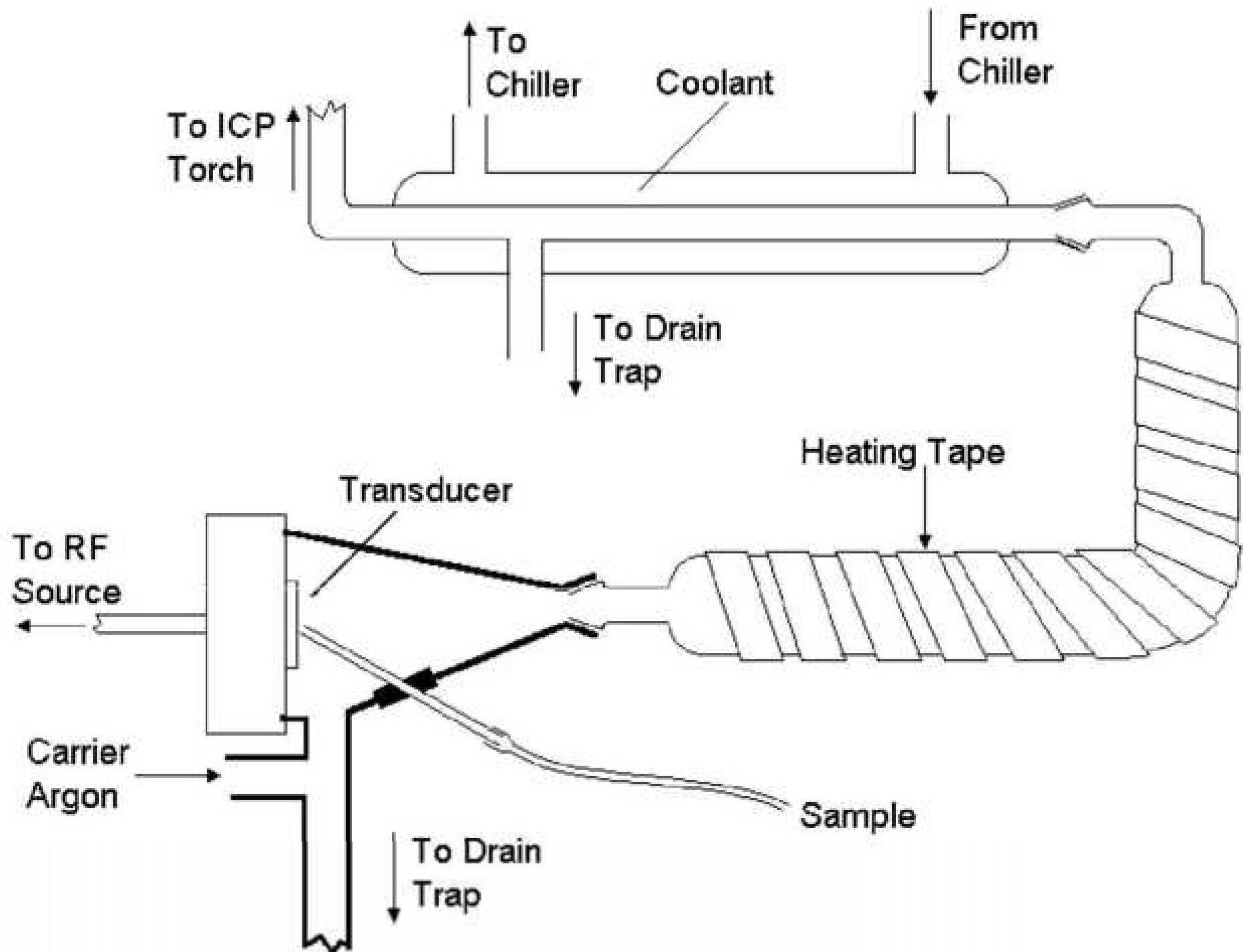
- Tỉ lệ ng h p r t t t v i m u nh t cao hay nhi u mu i (1% RSD)



✓ Ultrasonic nebulizer

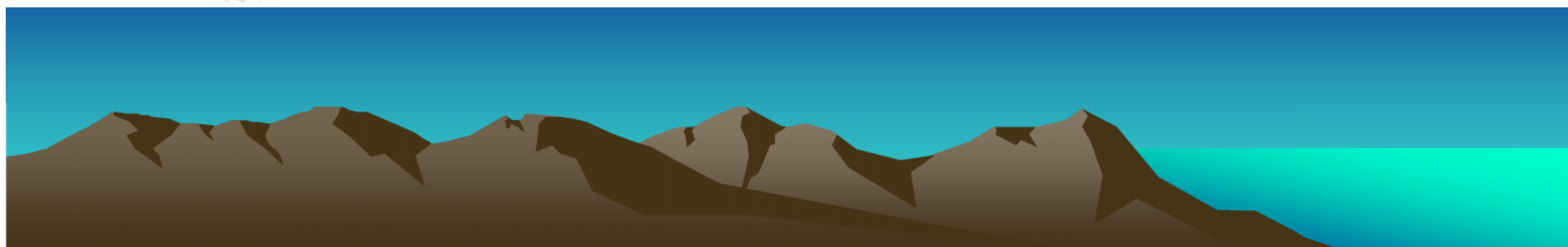
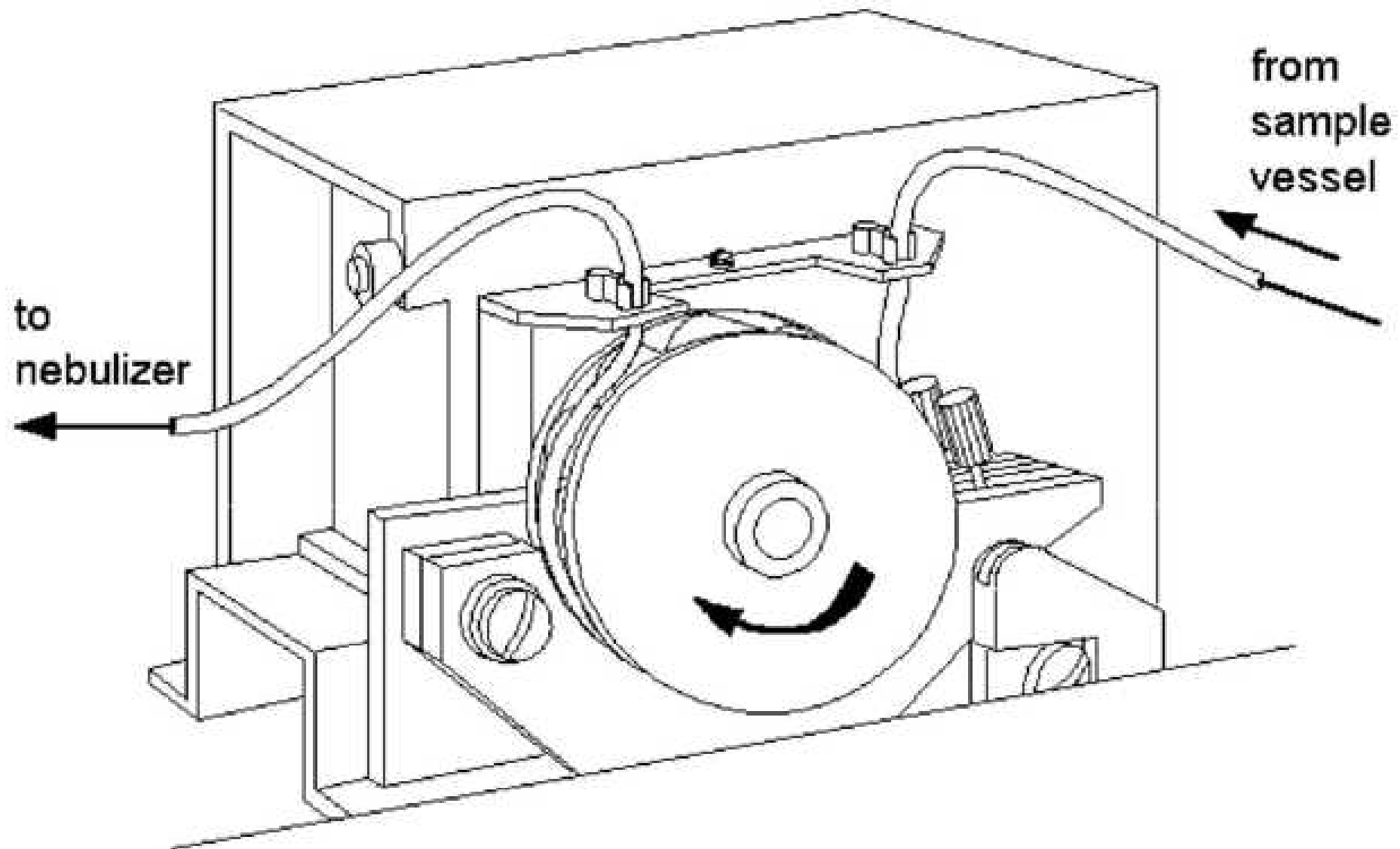
- B rung siêu âm t o s ng
- Hi u s u t t o s ng: 10-20% (10 l n pneumatic nebulizer) → nh y cao
- C n làm l nh nebulizer → gi m l ng dung môi vào ICP
- Không thích h p v i m u có nhi u mu i
- Không t ng h p v i HF





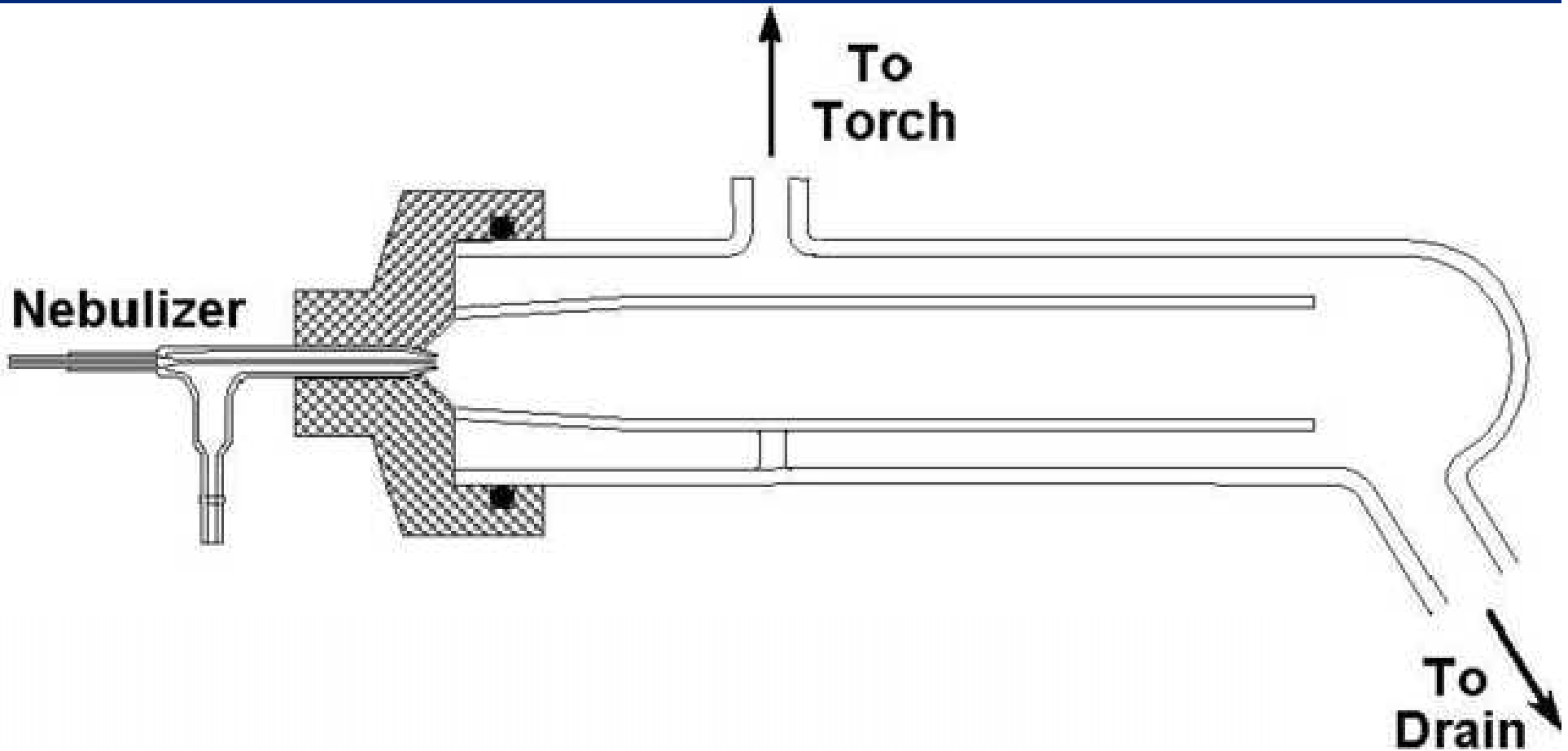
➤ B m

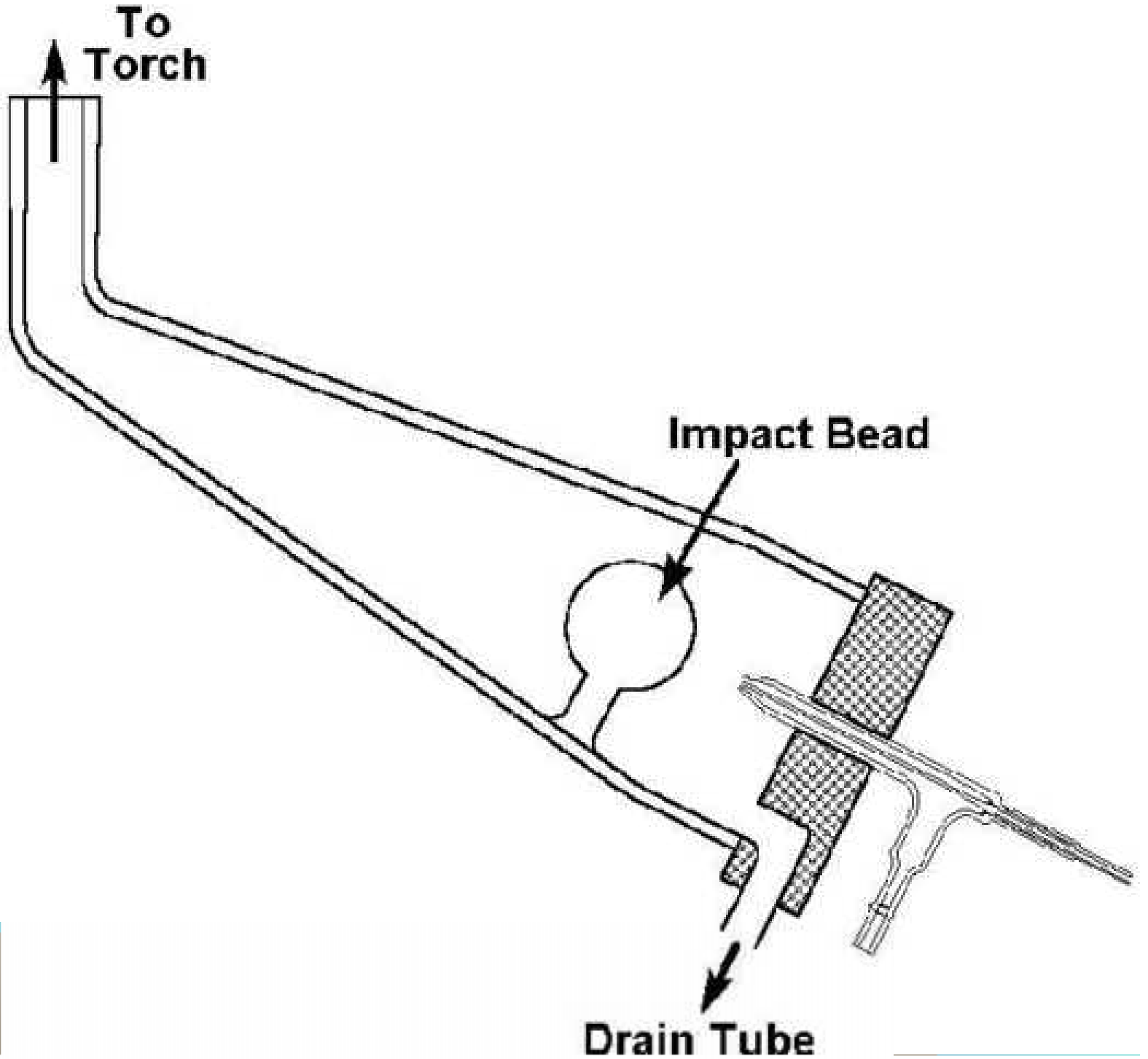
- ✓ Babington, ultrasonic nebulizer: c n b m
- ✓ Pneumatic nebulizer: hút m u do chênh l áp su t.
- ❖ Dùng b m: n nh t c hút m u → không ch u nh h ng b i nh t, t tr ng, s c c ng b m t
- ✓ Gi m th i gian làm s ch nebulizer (wash out)
- ✓ B m nhu ng
 - Gi m nhi m b n
 - ống dẫn (tubing): b n v t lý, tr hóa h c

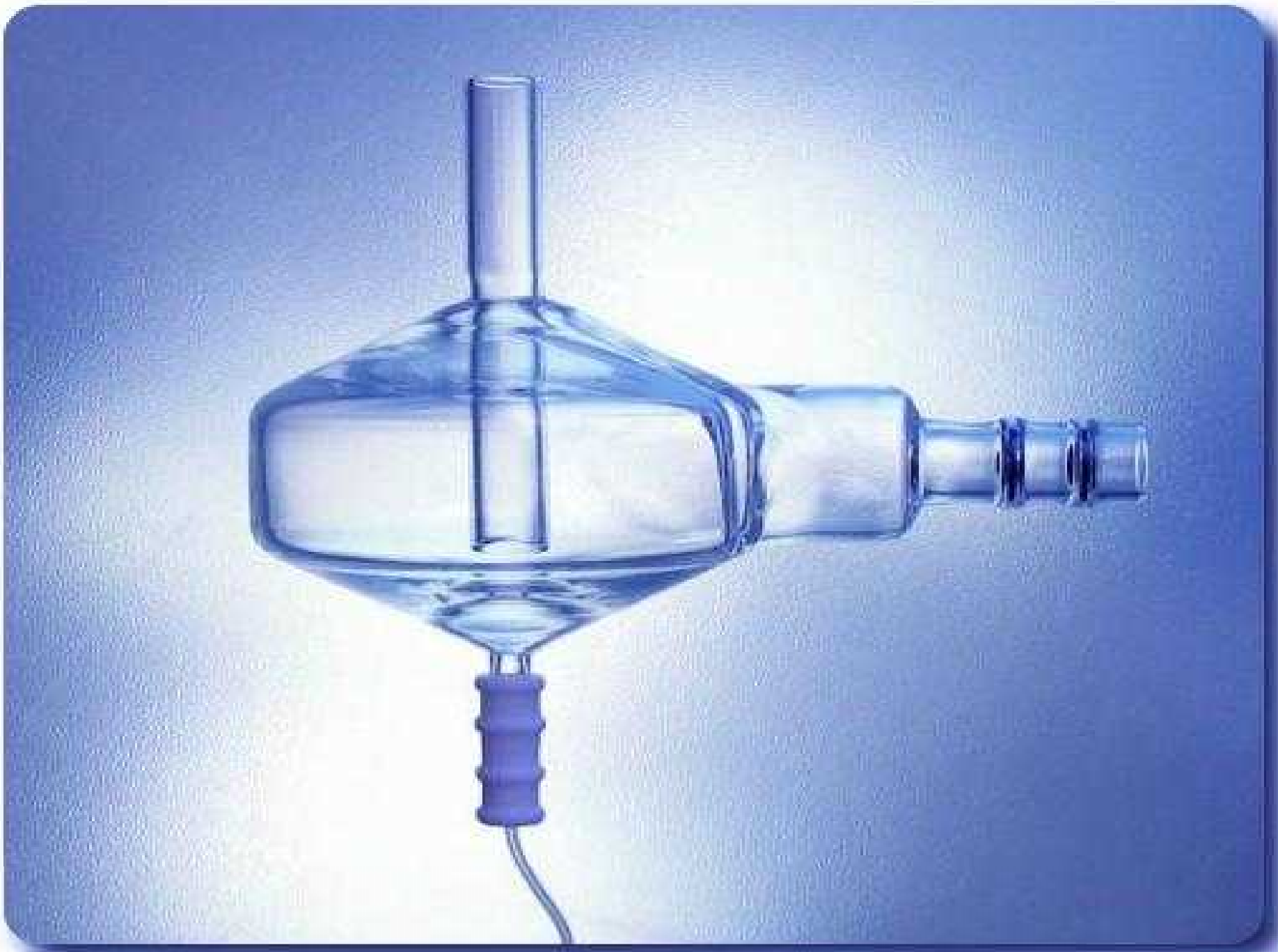


➤ **Buồng phun (spray chamber)**

- ✓ **tiếp nối giữa nebulizer và torch**
- ✓ **Loại bỏ những hạt có đường kính $> 10\mu\text{m}$**
- ✓ **Thiết kế dùng: double pass và cyclonic**







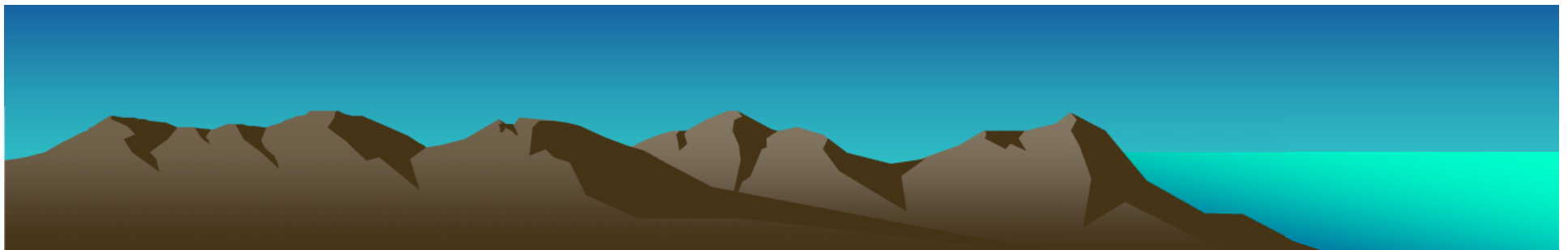
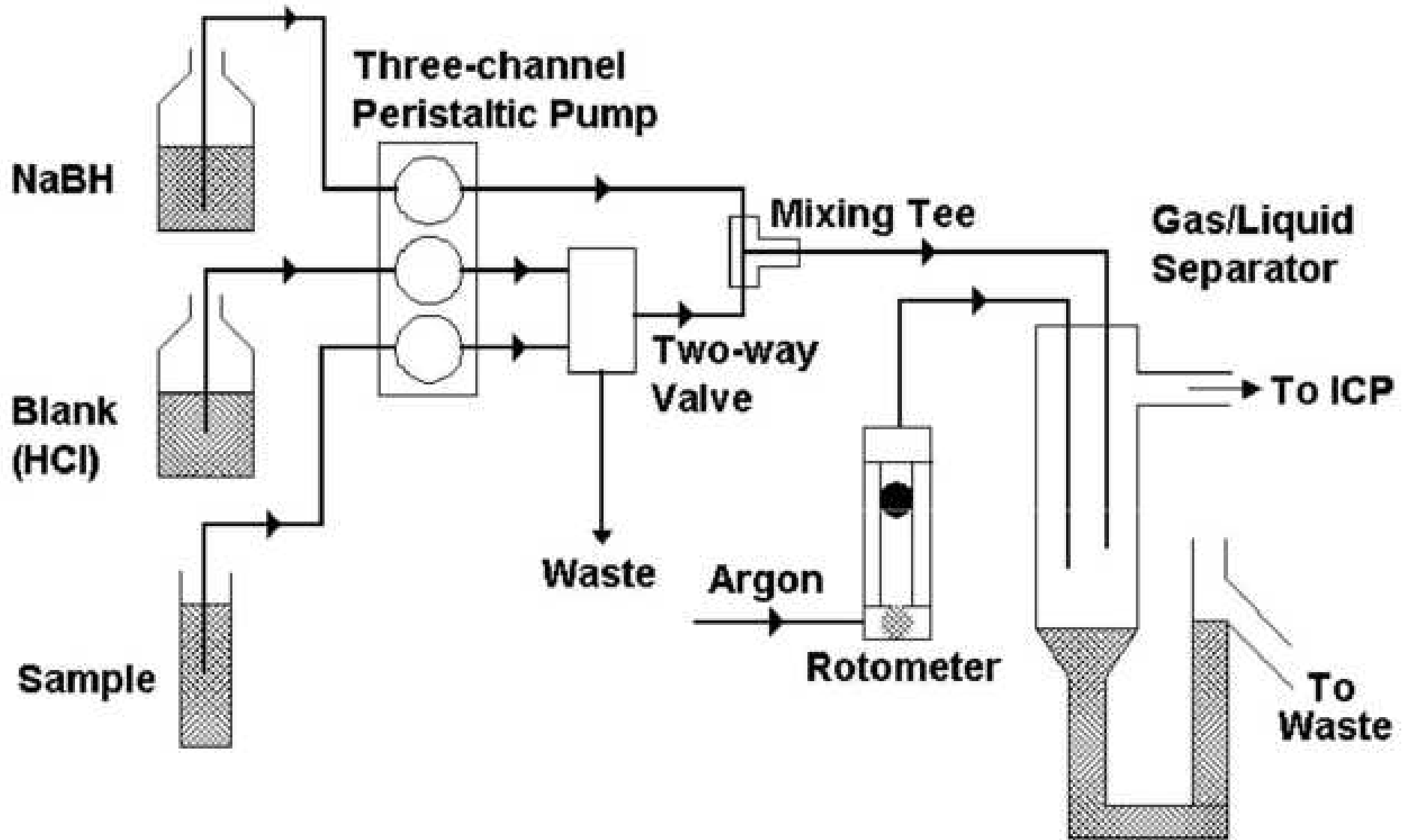
- Hệ thống đèn và chân cột thí nghiệm
 - ✓ Đèn dung dịch mù d khói bụi phun.
 - ✓ Tạo back-pressure cho hệ nebulizer-spray chamber → mù (sống) n cột plasma
 - ✓ Vật liệu chất tạo: chu n mòn, dung môi h u c .

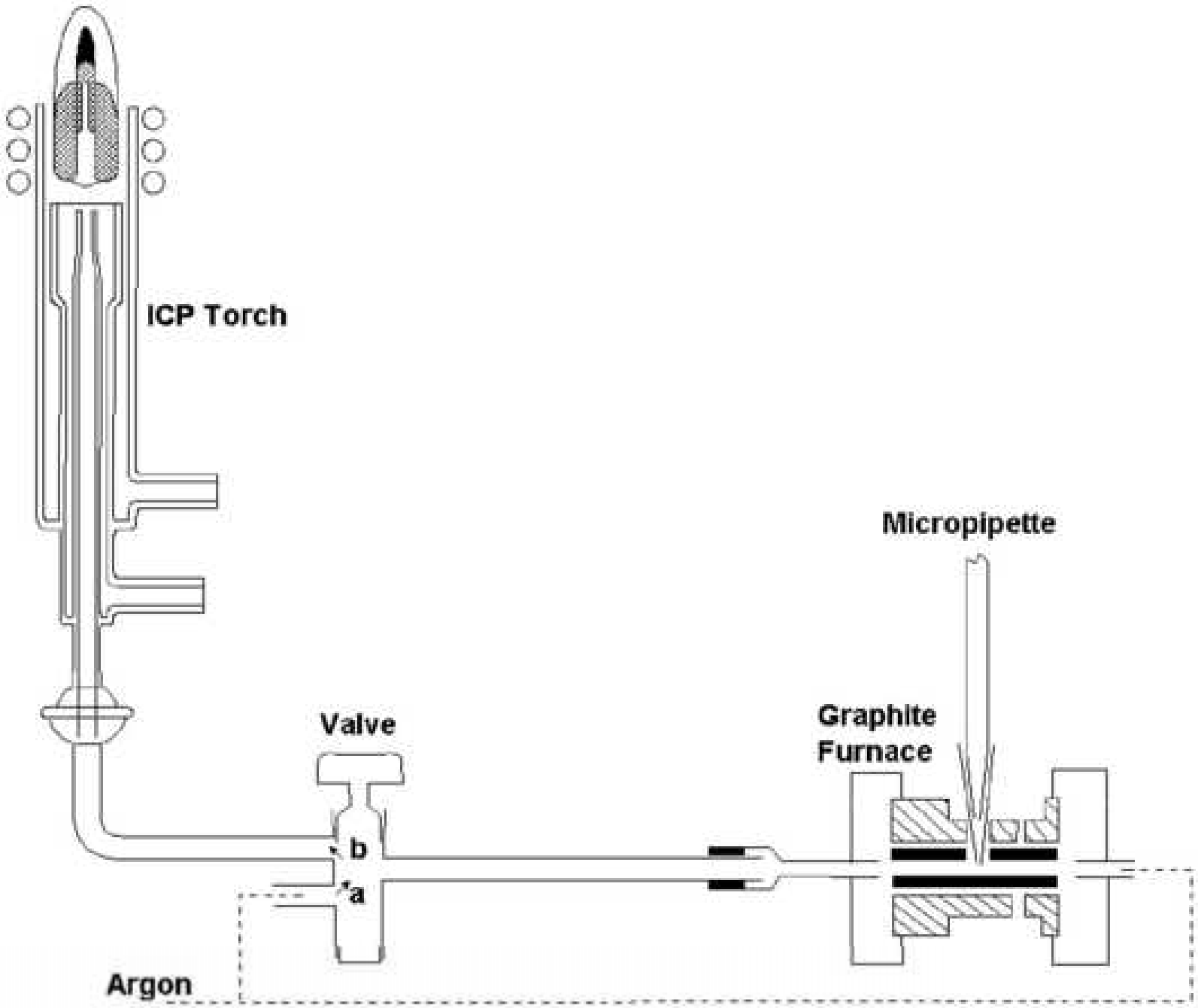
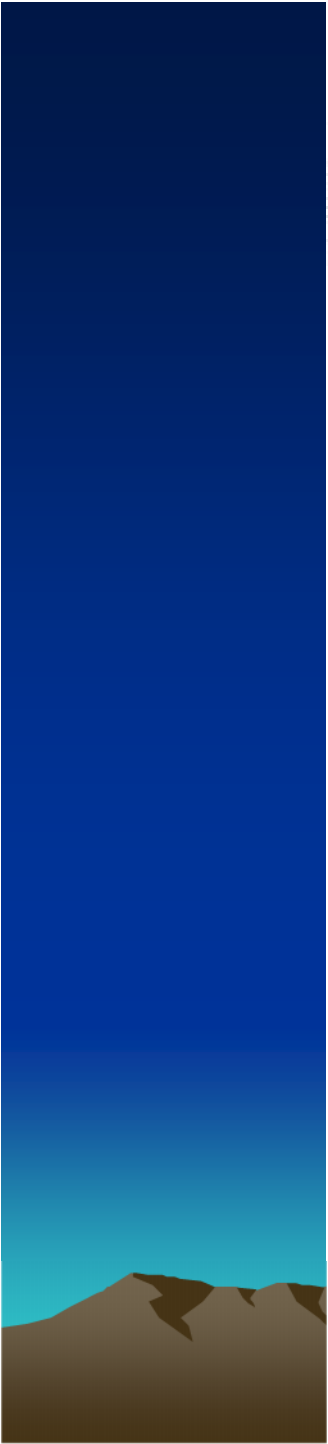


□ Các kỹ thuật phân tích khác

➤ Kỹ thuật tạo khí hydride

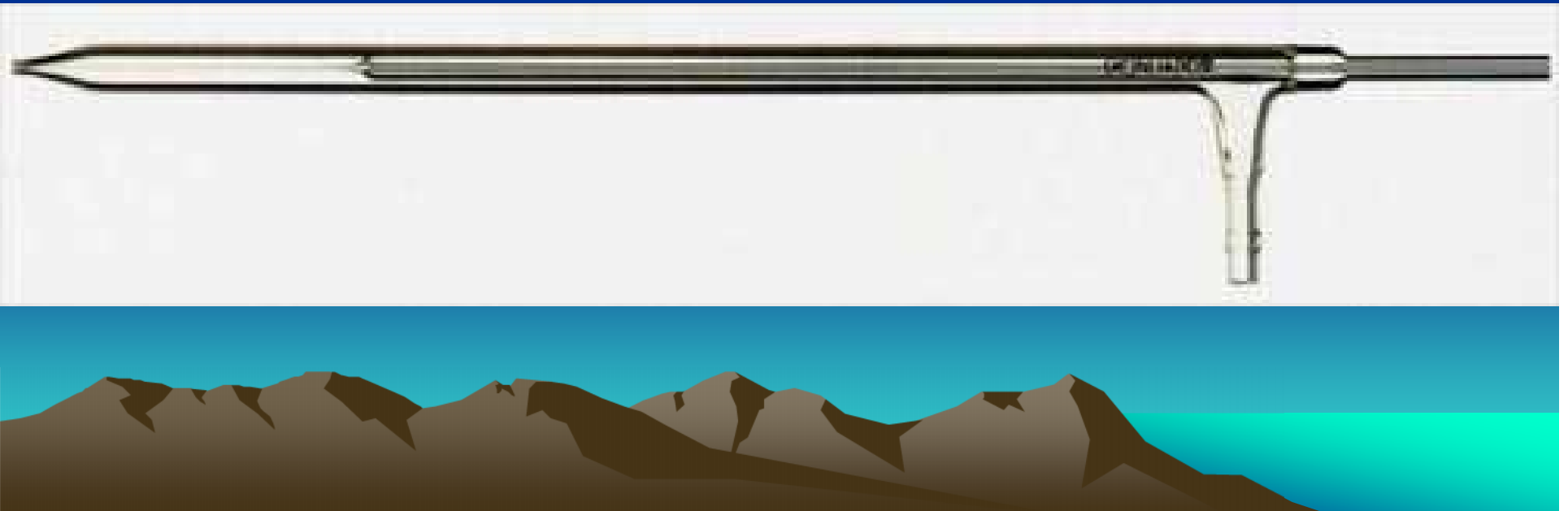
- ✓ Hg, Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te, và Sn
- ✓ Chất khử : $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$
- ✓ Thời gian LOD: 1000 lần (tổng lượng mẫu 10 lần, hiệu suất lượng 100%)
- ✓ Hóa học nhiệt bằng lò graphite
 - ✓ Sử dụng cho mangan, lantan
 - ✓ Thiết bị : thay nebulizer bằng lò graphite (AAS)
 - ✓ ICP ghi tín hiệu chuyển tiếp transient signal

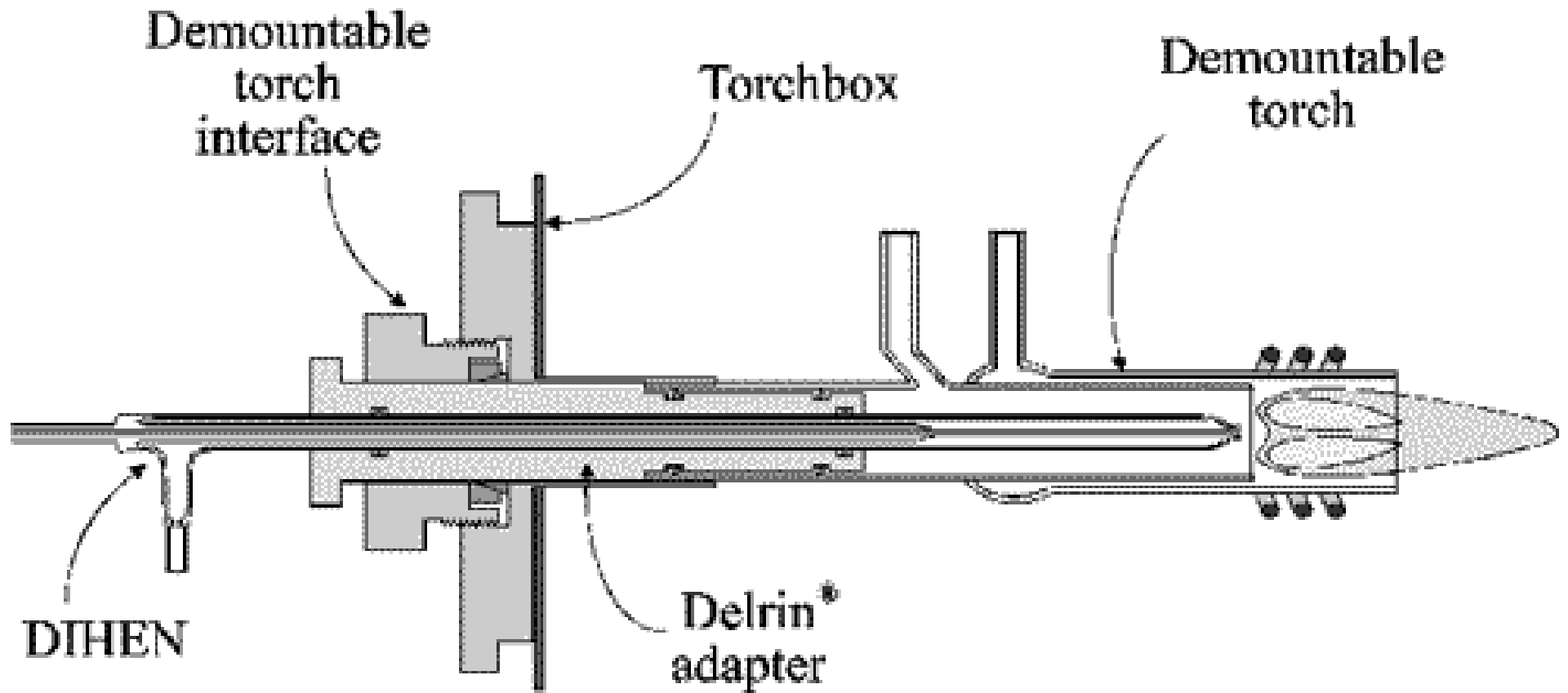




➤ **Phun m u tr c ti p (Direct injection high efficiency nebulizer: DIHEN)**

- ✓ Không c n bu ng phun
- ✓ Hi u su t phun s ng: 100%
- ✓ T c phun m u: 1- 100 μ L/min
- ✓ M u sinh h c (th tích h n ch)

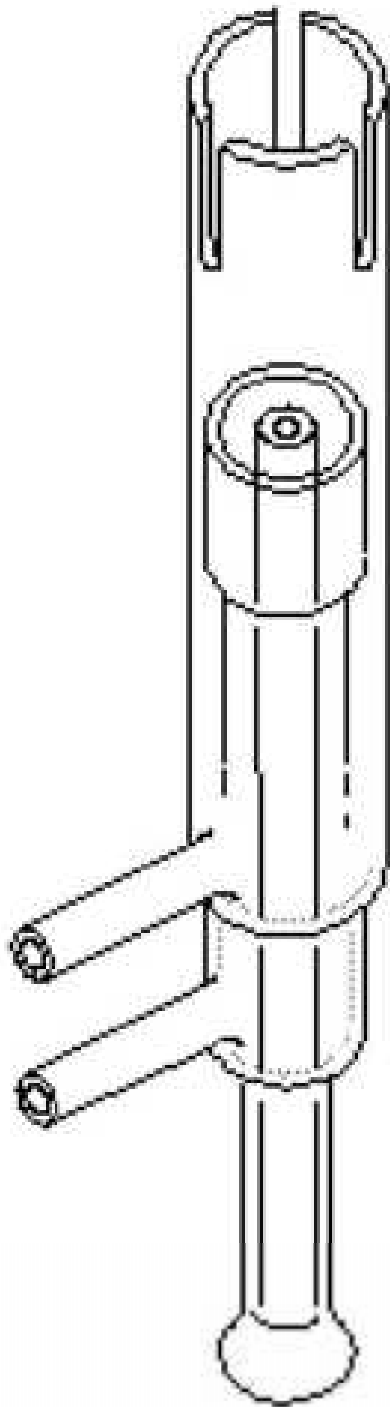




□ Các thí t b liên quan n s hình thành ph phát x

➤ Torch

- ✓ g m 3 ng th ch anh ng tâm
- ✓ one-piece torch: b HF n mòn → thay nguyên b
- ✓ demountable torch
- ✓ Giá r
- ✓ S d ng injector khác nhau: ceramic (tr), narrow-bore (dung môi h u c), wide-bore (m u nhi u mu i)
- ✓ Nebulizer flow-inner gas flow <1L/min: d n m u
- ✓ Auxiliary flow-intermediate gas flow (1-3L/min): t o plasma
- ✓ Plasma flow-outer gas flow (15L/min): làm ngu i torch



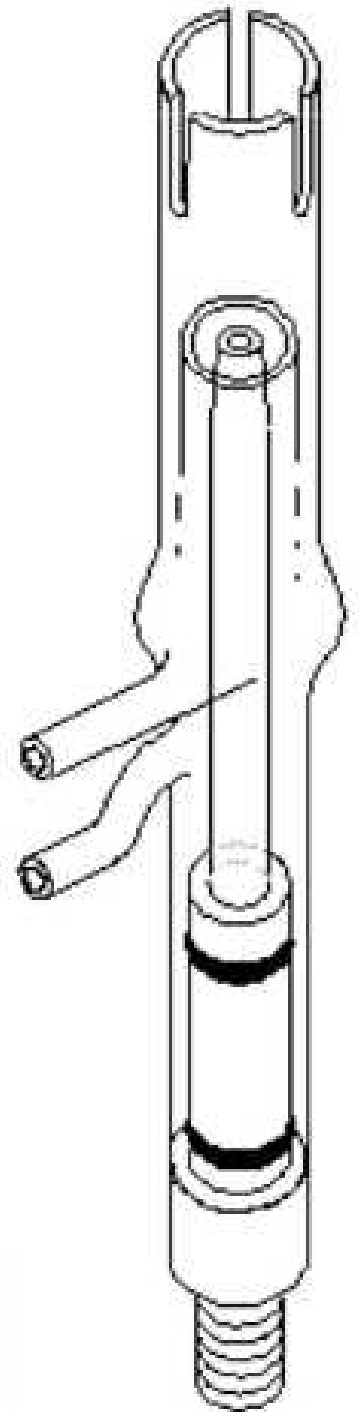
Quartz Tube Assembly



Injector Tube



Adapter Tube (with O-rings)



➤ Nguồn phát sóng radio (RF)

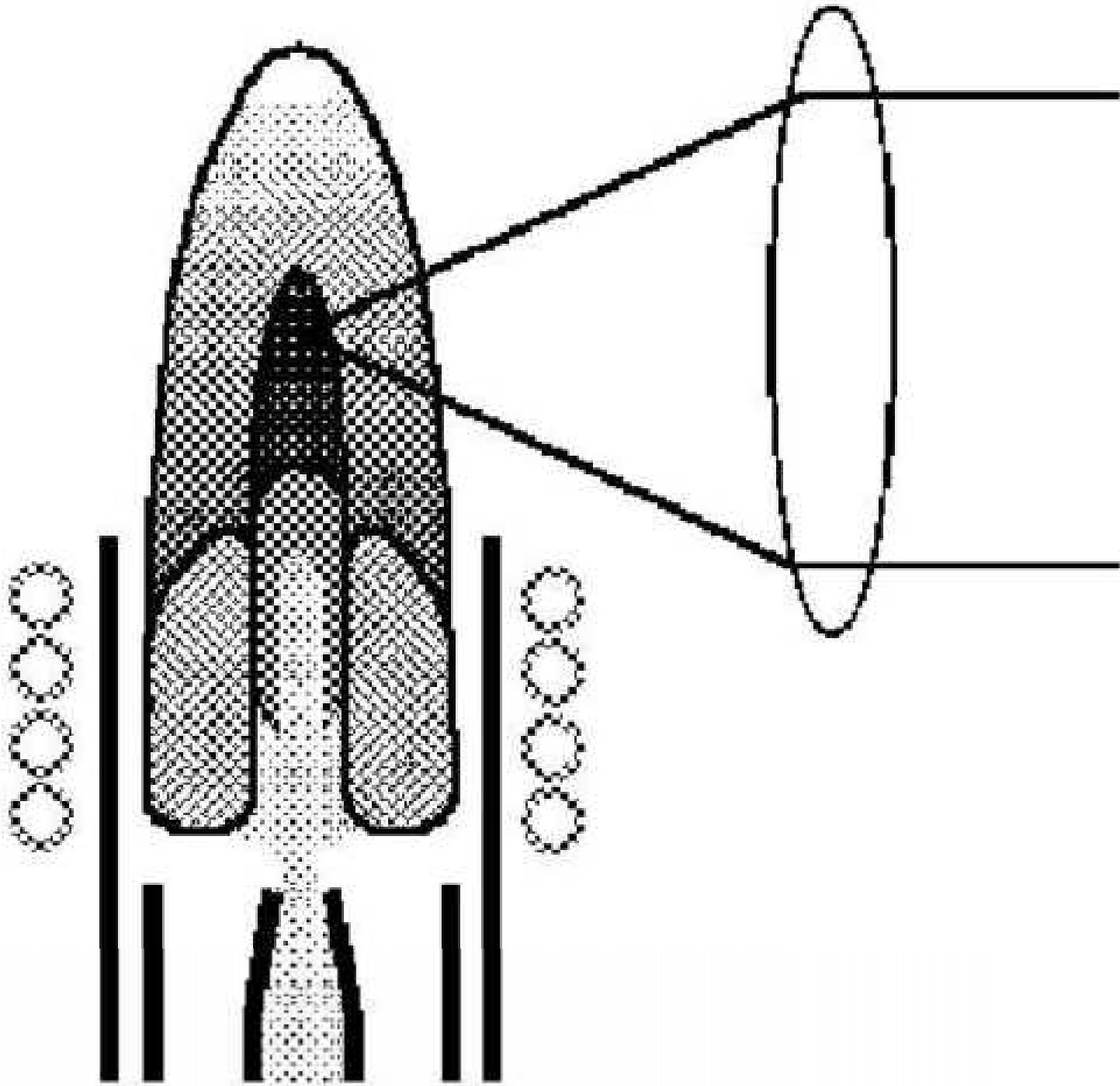
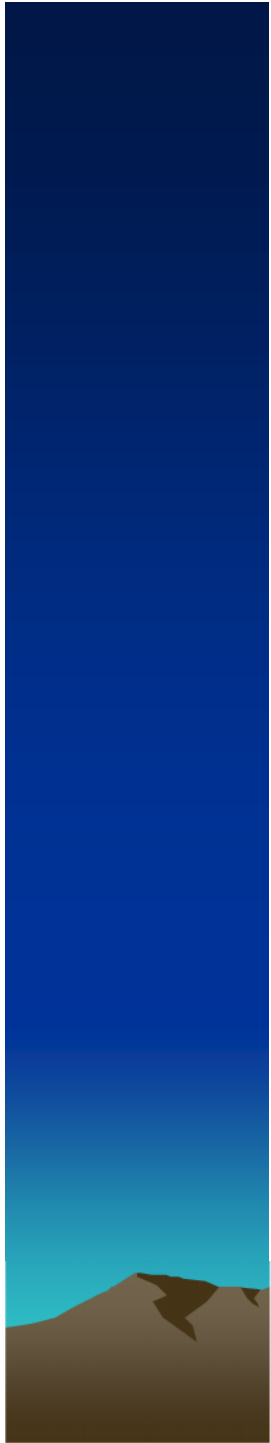
- ✓ Cung cấp năng lượng hình thành và duy trì plasma Ar
- ✓ Công suất 700-1500W, tần số 27.12 hay 40.68 MHz
- ✓ Cuộn Cu t in năng lượng vào plasma: 3 vòng quấn quanh torch.
- ✓ Crystal-controlled generators: tần số dao động phụ thuộc vào sự cộng hưởng thông số các bộ phận trong mạch điện
- ✓ Free-running generators: tần số dao động phụ thuộc vào sự cộng hưởng thông số các bộ phận của mạch điện và điều kiện thực tế plasma. Đơn giản, nhỏ gọn, rẻ

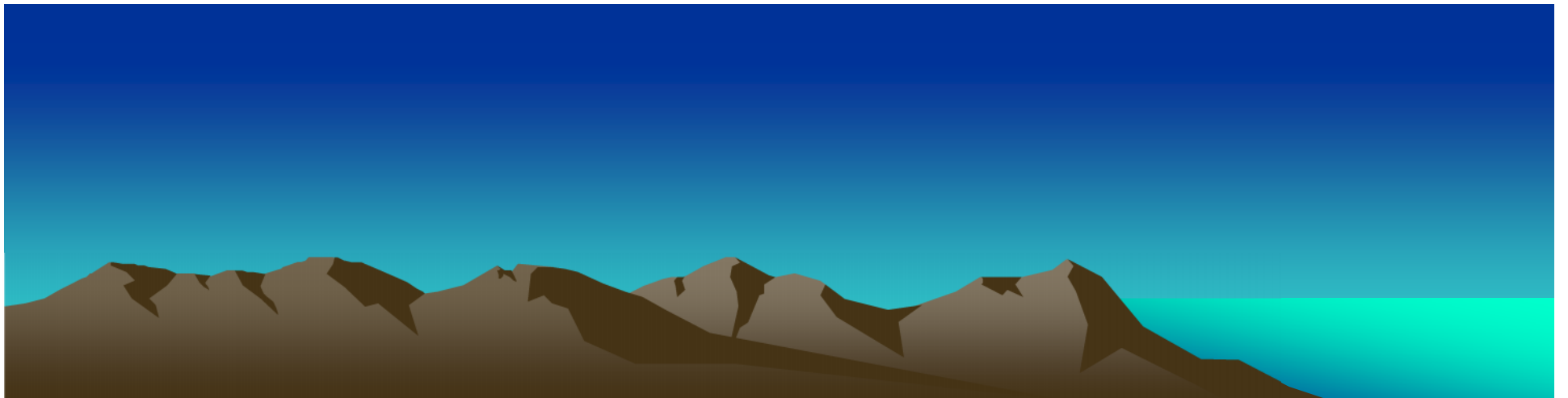
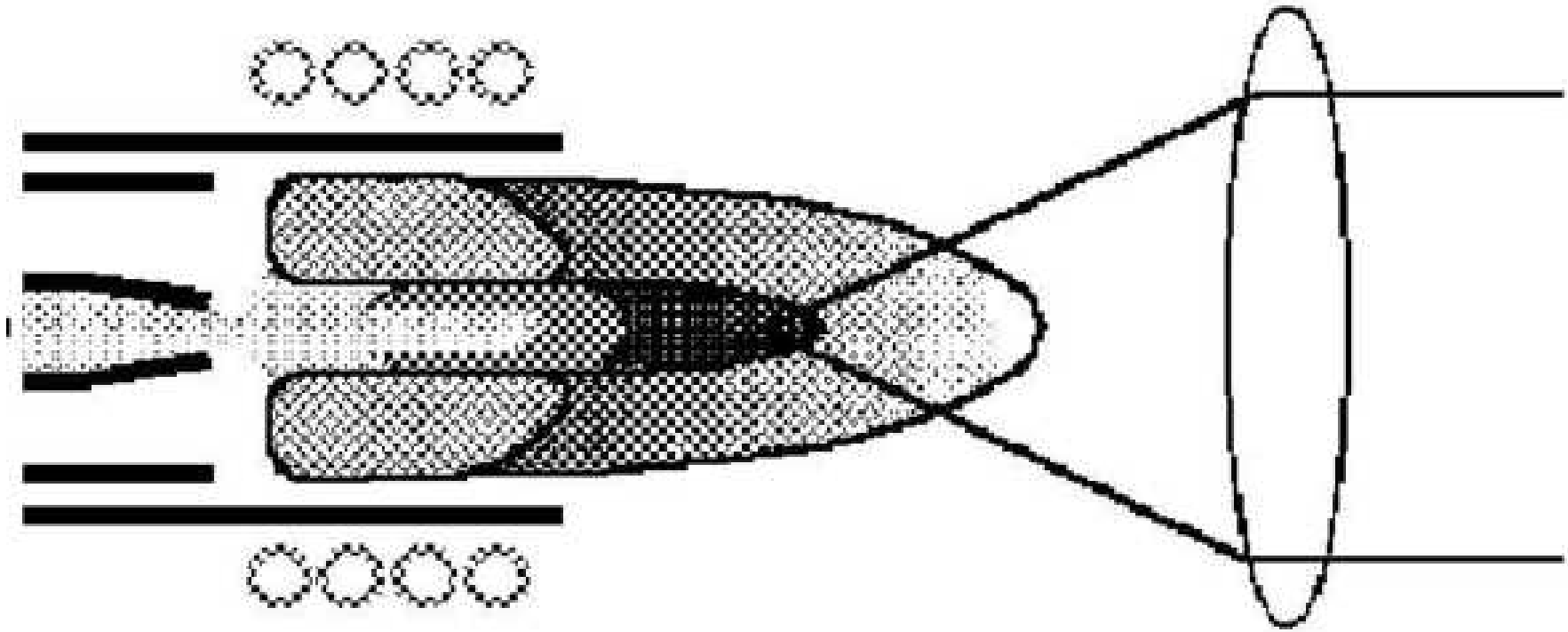
➤ Thiết bị thu nhận tín hiệu phát xạ

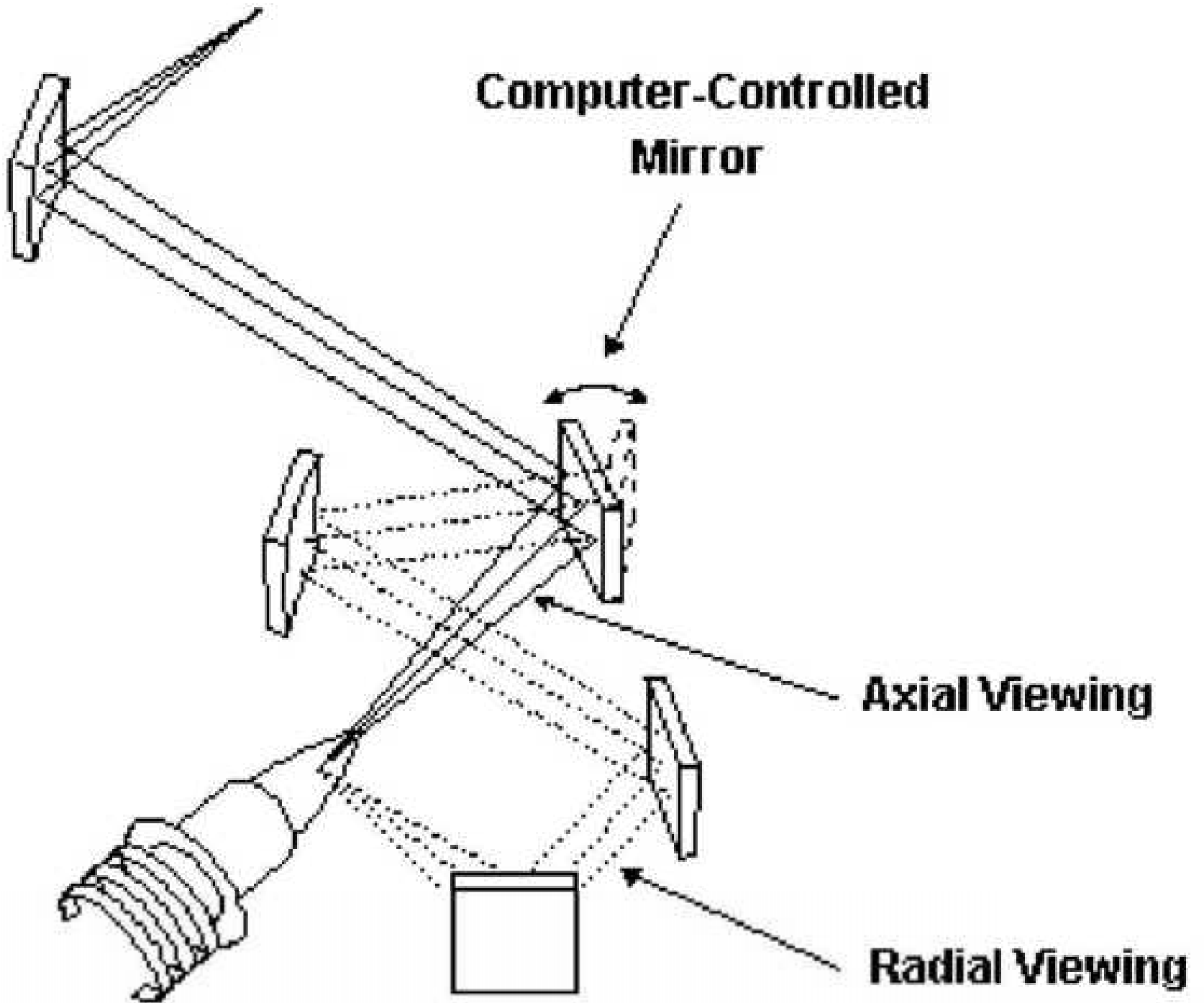
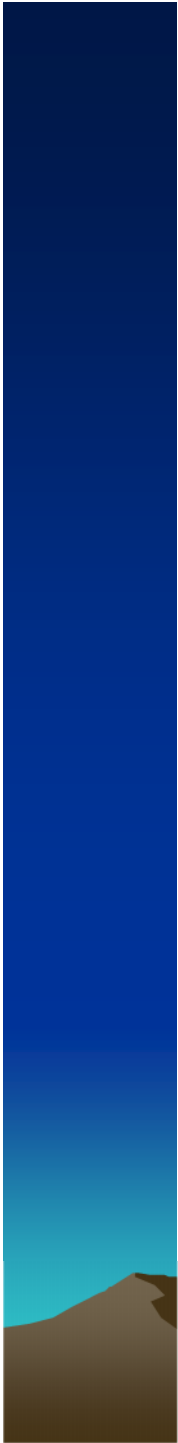
✓ Hình quang học thu tia phát xạ

- Bức xạ phát ra từ vùng NAZ của plasma chiếu vào khe vào của bộ tách sóng qua 1 thấu kính li hay 1 gương cầu lõm
- Side-on viewing (radial viewing)
- End-on viewing (axial viewing)
- Dual view.





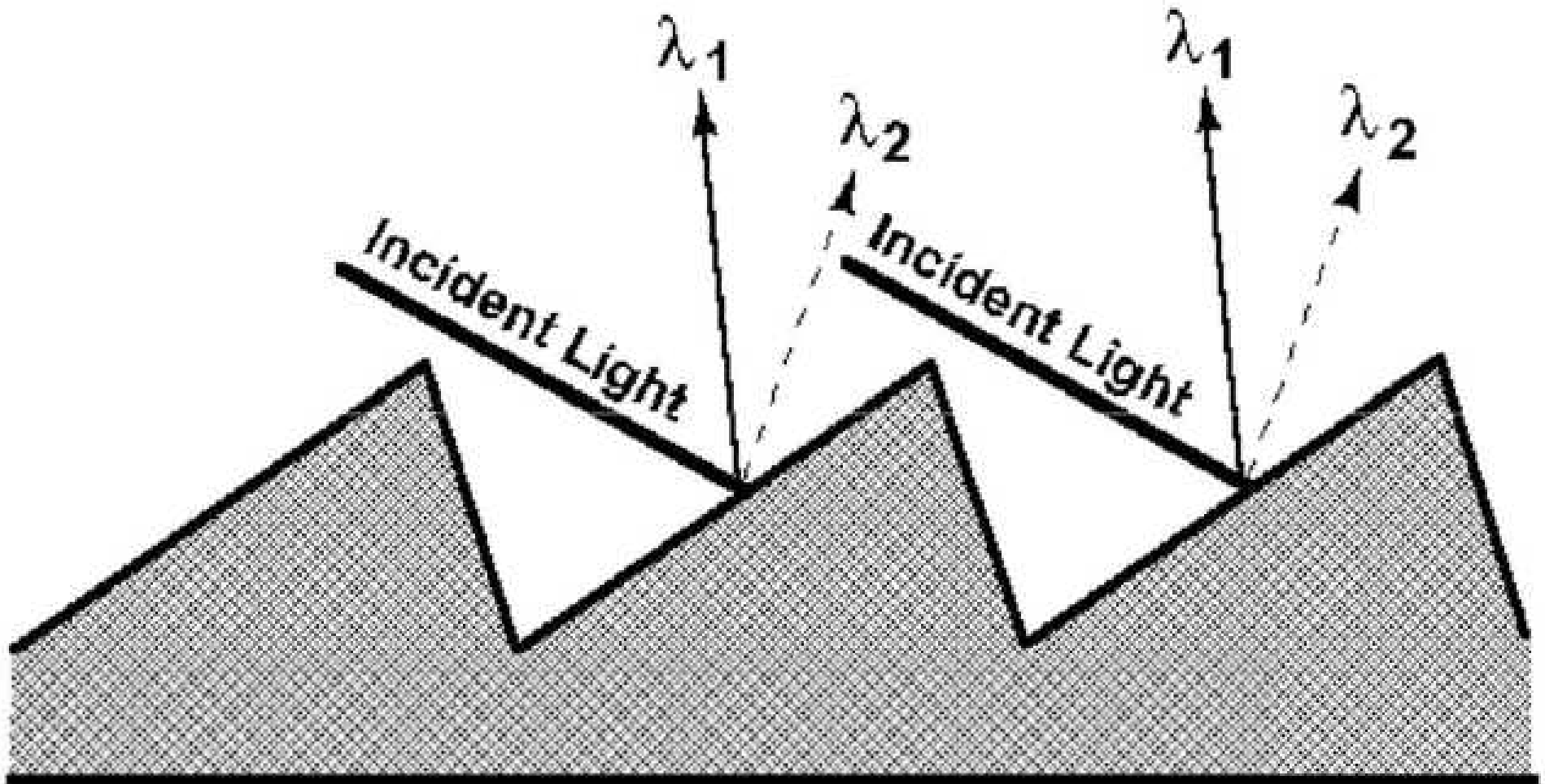




✓ Thi t b ICP c i n

▪ Thi t b tách sóng

- Cách t ̄nhi u x : > 1800 v ch/mm
- L ̄ng kính, kính l ̄c th ̄ng, kính l ̄c giao thoa

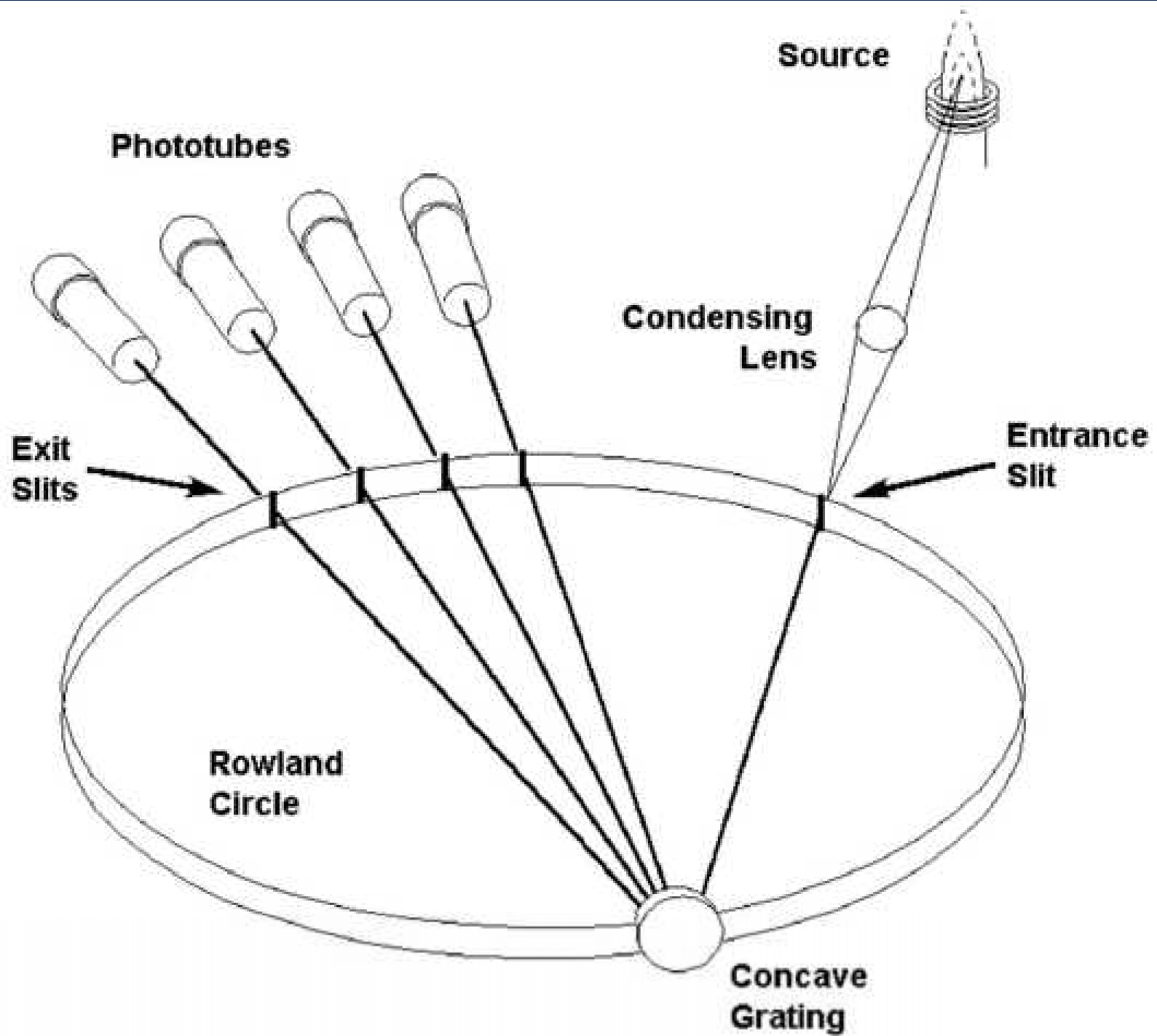


▪ Polychromator

- M t khe vào, nhi u khe ra (48-64 khe)
- T i m i khe ra b trí 1 detectors
- o ng th i (simultaneous) nhi u b c sóng (30 b c sóng).
- Ti t ki m th tích m u, n ng su t o m u cao
- Hi u ch nh n n không hi u qu n u b c x c n nhi u không r i vào 1 trong các khe ra.

▪ Monochromator

- M t khe vào, m t khe ra, ch có 1 detector
- Ch cho phép m i th i i m o m t b c sóng
- Cho phép o l n l t (sequential) nhi u nguyên t : quét sóng (slewing).
- Hi u ch nh n n hi u qu
- Tốn nhiều mẫu, năng suất đo mẫu thấp



a

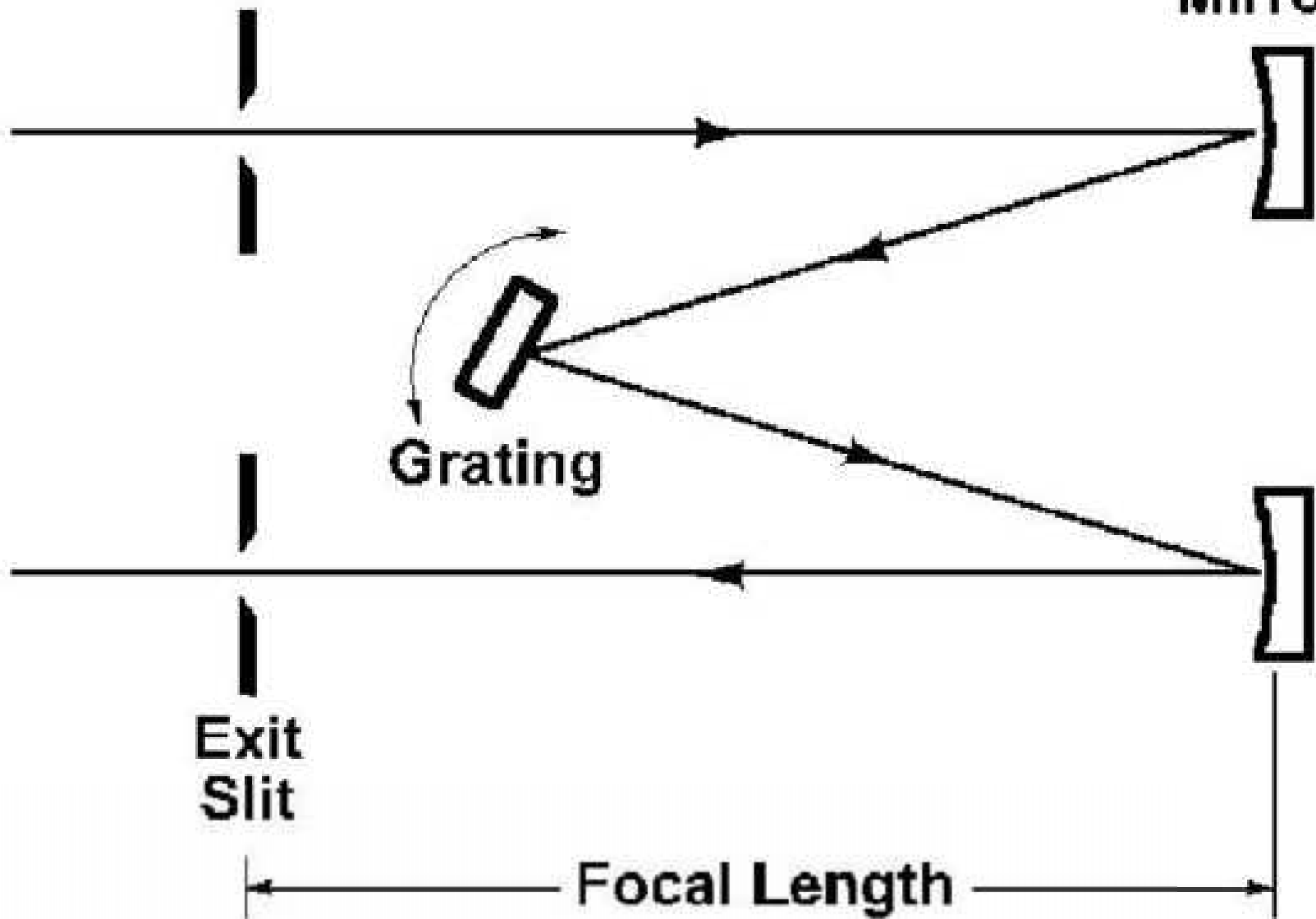
**Entrance
Slit**

**Collimating
Mirrors**

Grating

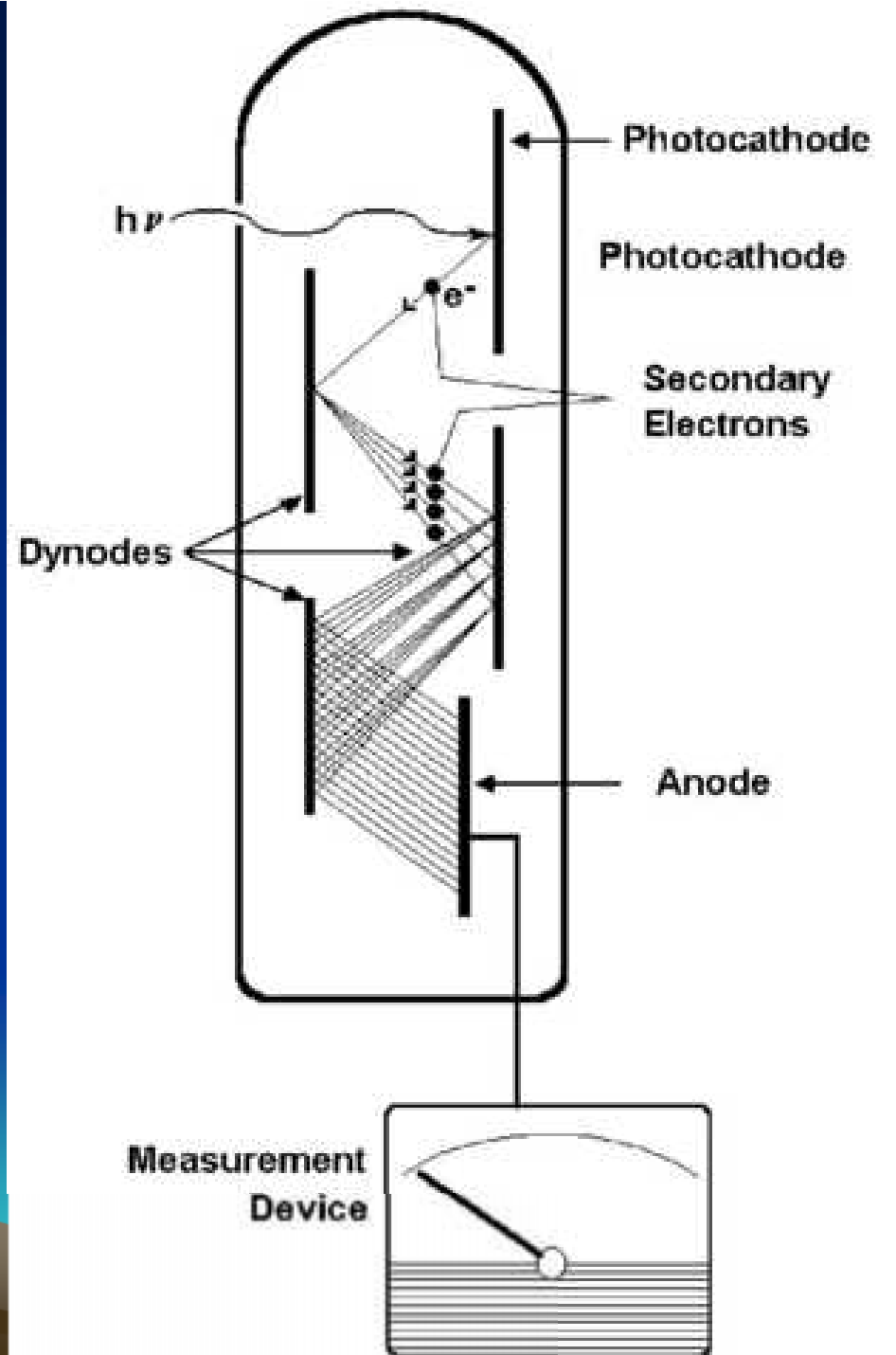
**Exit
Slit**

Focal Length



- Thang sóng h u hi u: 160 nm-450 nm
- Vùng 160 – 190 nm: oxy c n nhi u → lo i b oxygen b ng nit
- ✓ Detectors: ng nhân quang i n (photomutiple tube PMT): 1 photocathode, 9-16 dynode và 1 anode
- Photon p vào photocathode → è s c p
- 1 è s c p p vào 1 dynod → 2-5 è th c p
- 1 photon → 10^6 e th c p.
- È th c p p vào anode → dòng i n





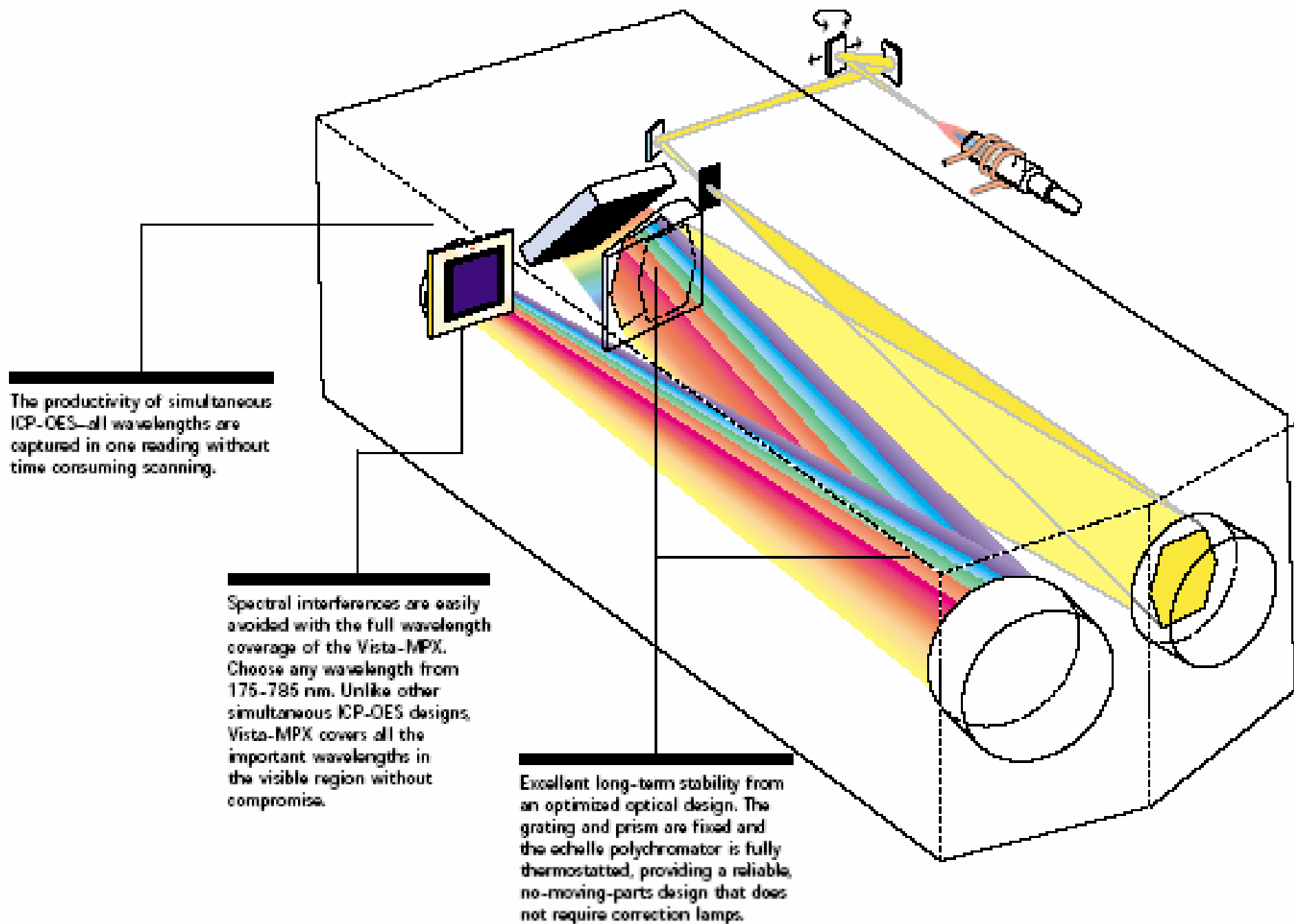
✓ Thi t b ICP tiên ti n

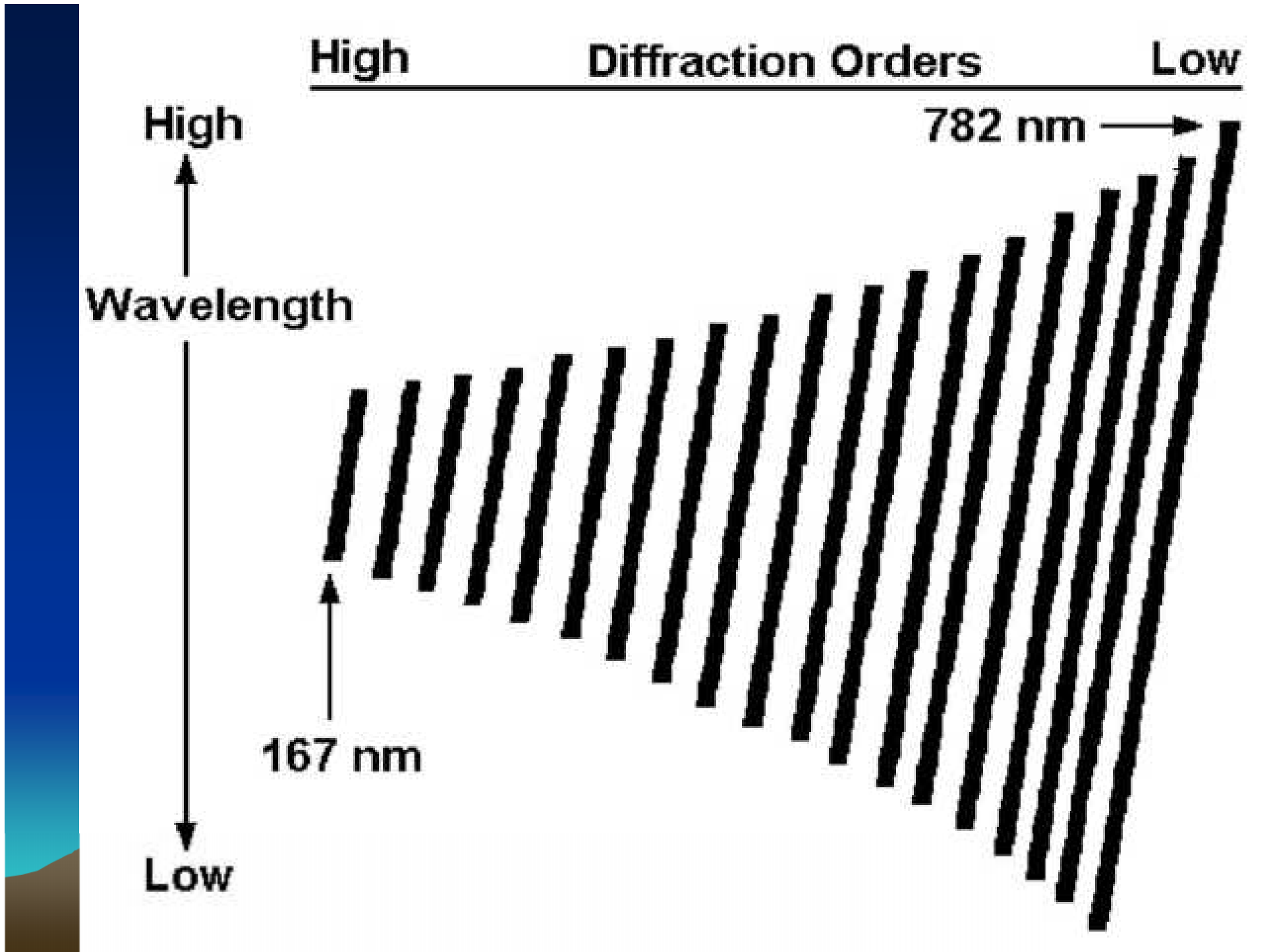
▪ Thi t b tách sóng

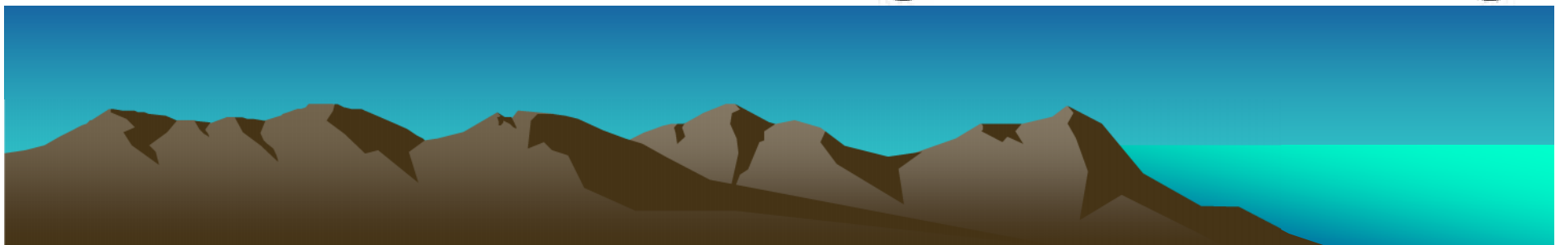
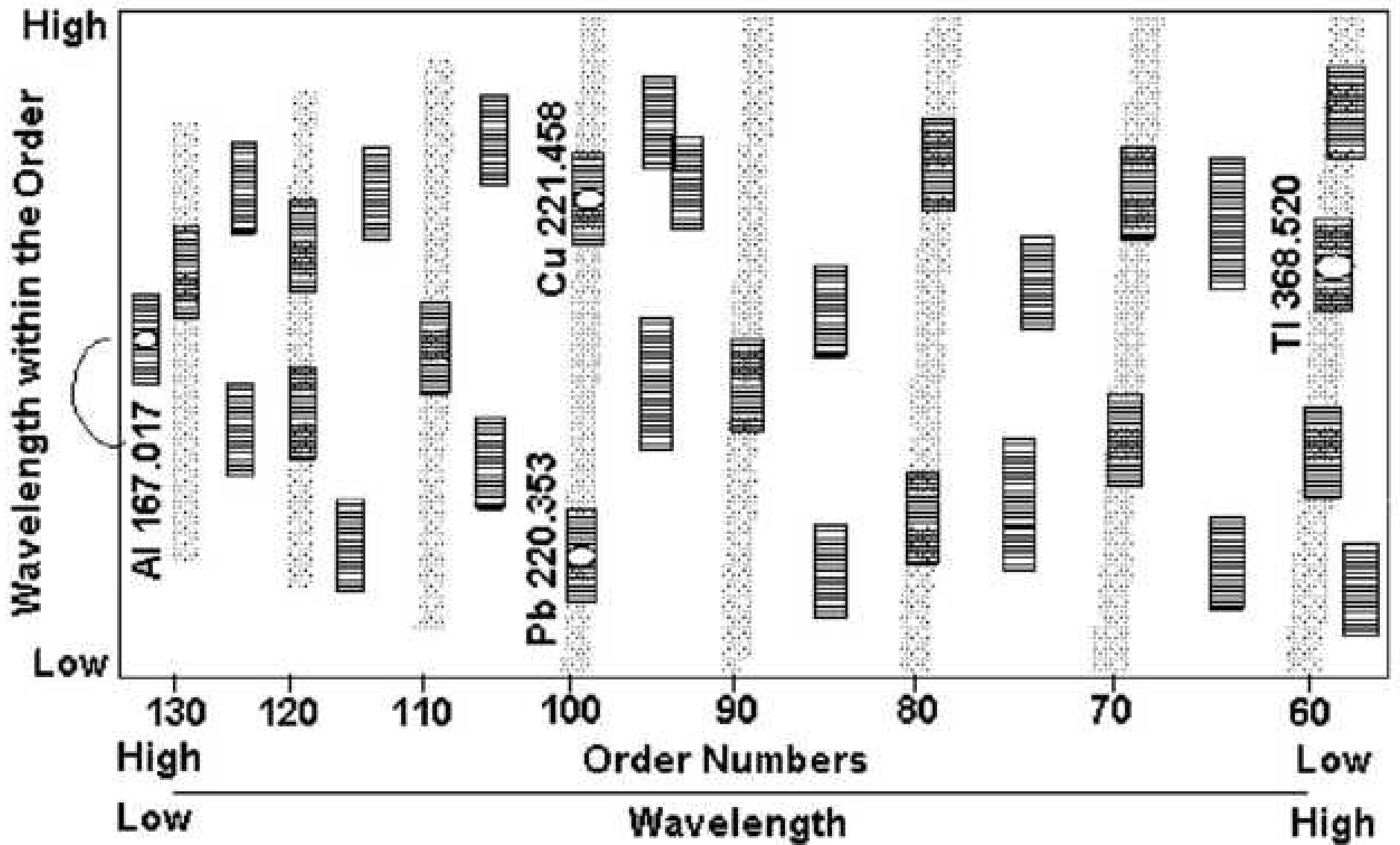
- Cách t Echelle (350 v ch/mm): phân tách b c x a s c → n s c nhi u b c
- L ng kính tách các b c → ph 2 chi u
- phân gi i r t cao (/ > 110000)
- B c nhi u x càng cao, phân gi i càng cao

▪ Detector: array detector

- Photodiode array (PDA)
- Charge injection devides (CID)
- Charge coupled devides (CCD)
- Segmented array charge coupled devides (SCD)
- Dòng t i th p khi làm l nh
- Ghi đơng thời nhiều bước sóng (mỗi bước sóng/1 pixel)



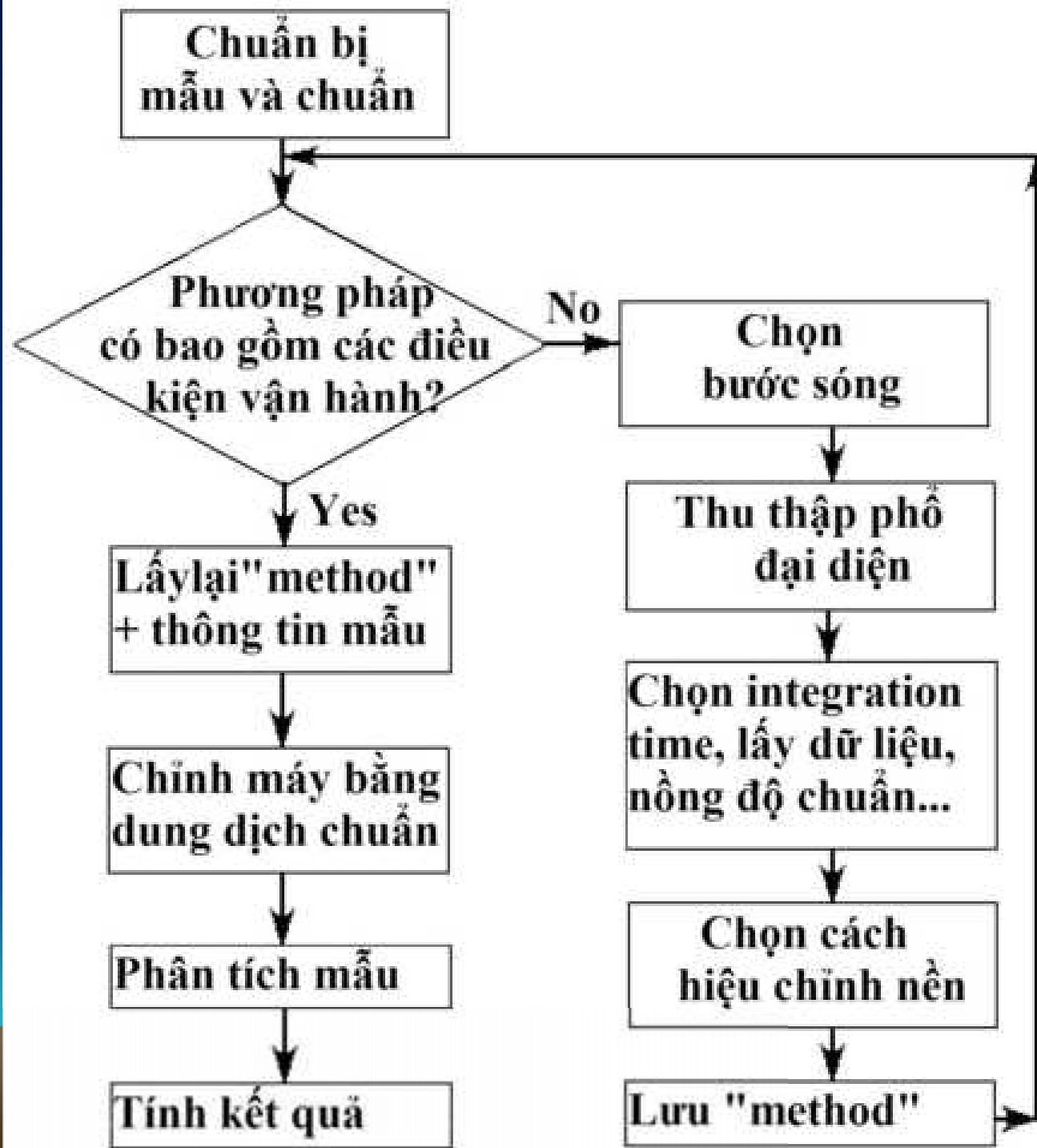




4. Xây dựng phương pháp trong ICP-OES

- Chuẩn bị mẫu
- Phun mẫu vào máy
- Chuẩn hóa, hiệu chỉnh máy, tối ưu hóa thông số vận hành
- Chọn vạch phổ
- Chọn nhiễu và cách hiệu chỉnh





✓ Chọn nguyên tố phân tích

- Tùy vào khả năng máy
- Tùy vào yêu cầu phân tích

✓ Chọn bơm và chu trình

- Tùy vào cấu trúc lý hóa của mẫu
- Phương pháp phun mẫu vào máy
- Thiết bị phun mẫu

✓ Chọn trình hóa quy trình

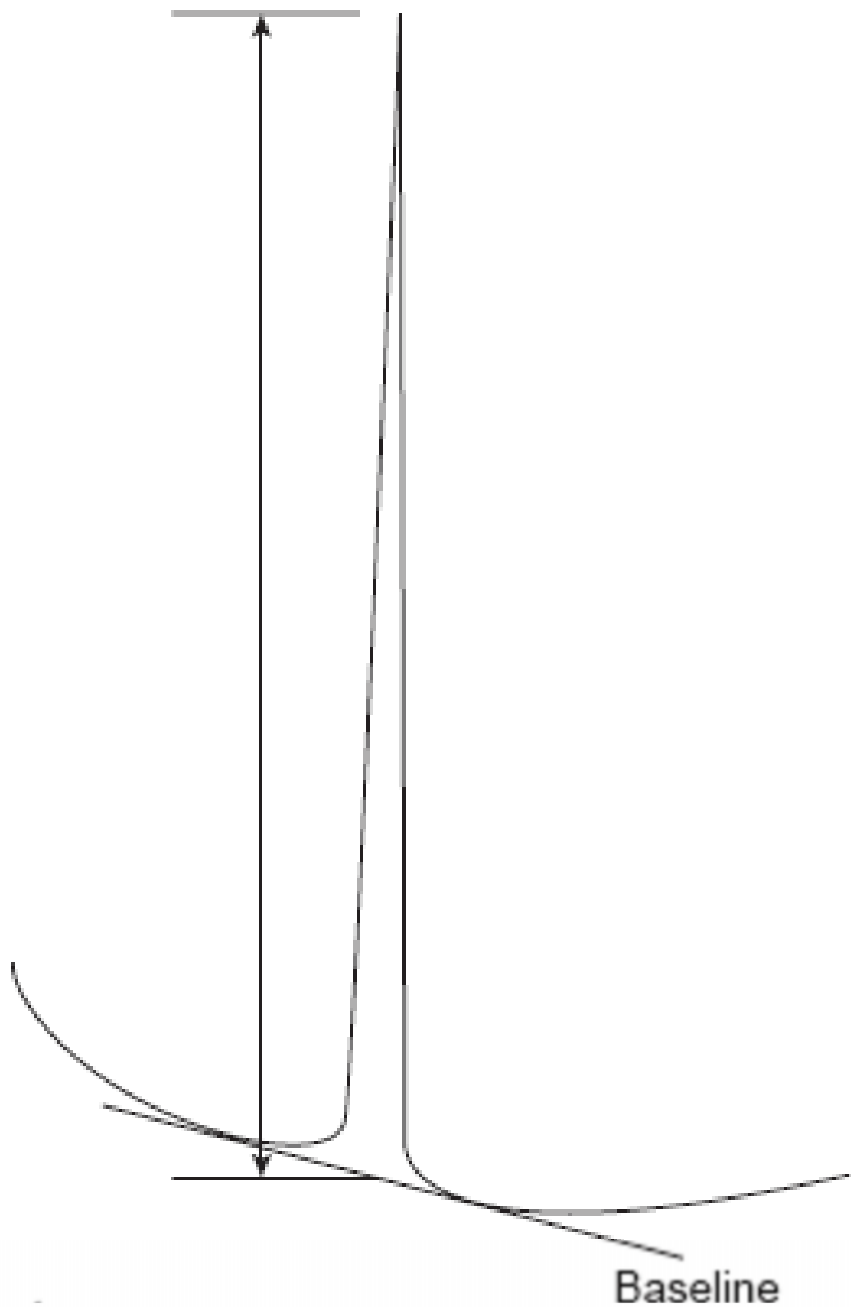
- Chọn các thông số chạy máy
- Chọn phương pháp ghi
- Chọn cách xử lý dữ liệu
- Kiểm tra cách setup máy (phần cứng và phần mềm: hệ thống khí, áp suất.....)

- ✓ Chuẩn bị dụng cụ chuẩn, mẫu
- ✓ Kiểm tra chương trình
- ✓ Kiểm tra chương trình qua kết quả
- ✓ Chuẩn hóa máy (chuẩn, mẫu)
- ✓ Mẫu
- ✓ Tính toán kết quả
- ✓ Báo cáo kết quả

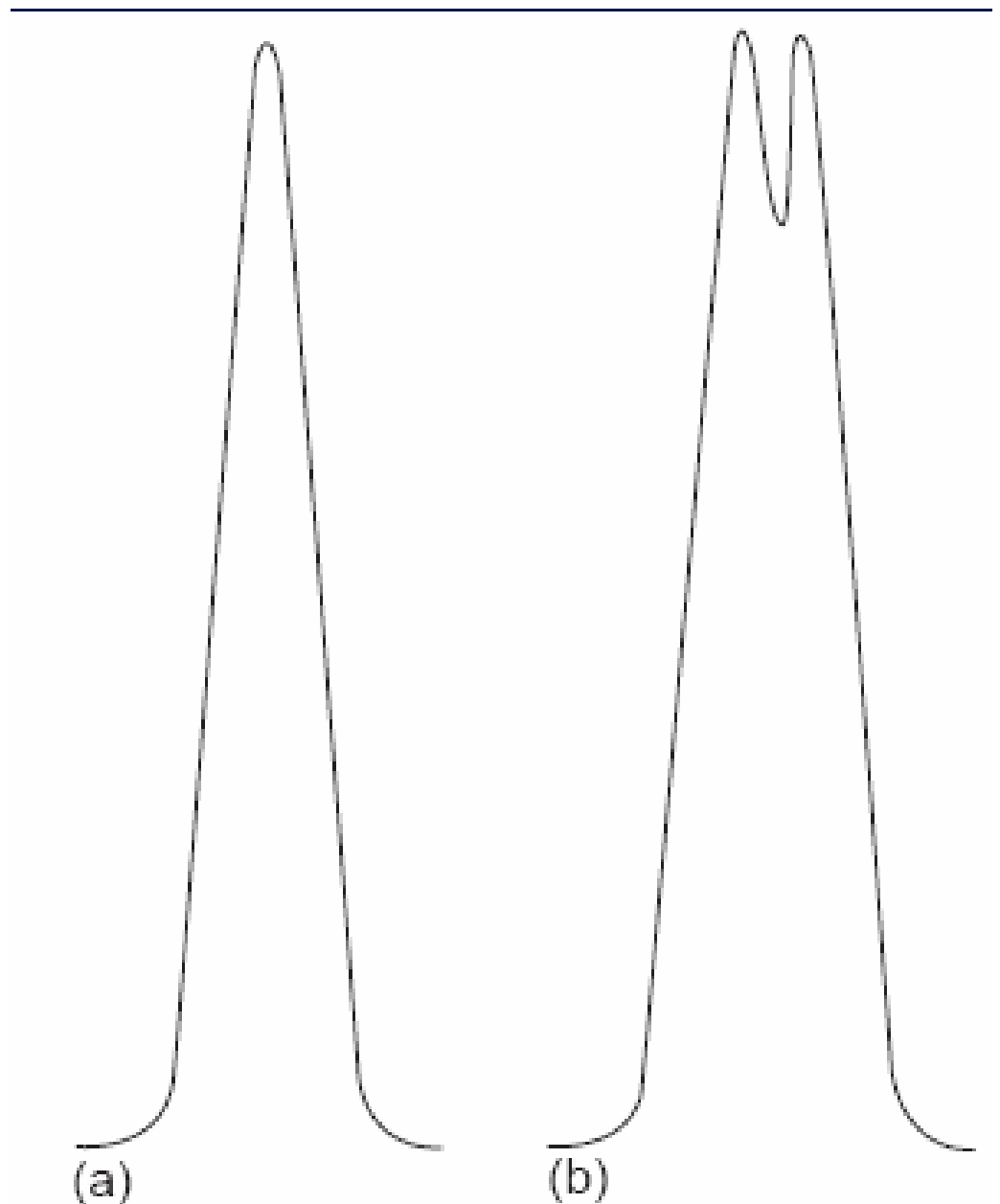


❑ C n nhi u trong ICP-OES

- ✓ Gây ra sai khác tín hiệu chuẩn và mẫu có cùng nồng độ
- ✓ Không thể có phép đo hoàn toàn không có c n nhi u → không thể loại bỏ hoàn toàn c n nhi u → giảm thiểu c n nhi u
- ✓ C n nhi u không quang phổ (non-spectral interferences): matrix nồng độ cao.
- ✓ C n nhi u quang phổ (spectral interferences)
- ✓ Chương trình kiểm soát chất lượng
 - Phân tích dung dịch chuẩn
 - Phân tích các CRM
 - Nồng độ các mẫu và chuẩn: tương đương



Method for background correction in flame atomic emission.



Atomic emission line at (a) low concentration of analyte, and (b) high concentration of analyte showing the effect of self-absorption.

➤ Chu n b dung d ch chu n và m u

✓ Chuy n ch t phân tích v d ng dung d ch

✓ n nh ch t phân tích (n ng th p) trong dung d ch

✓ Pha loãng hay làm giàu → n m trong kho ng tuy n tính c a ng chu n

▪ 1 m u có 2 ch t n ng khác nhau → chu n b 2 dung d ch có pha loãng khác nhau

▪ Cô m u

▪ Chi t tách: l ng/l ng, l ng/r n (SPE)

✓ m b o ch t phân tích có th phun vào máy m t cách n nh.



❖ **M u r n**: hòa tan b ã ng ph ã ng pháp t
hay khô hay khô- t k t h p

▪ Tro hóa

▪ Trích (digestion) b ã ng acid, baz: b p i n, vi
sóng

▪ Nung ch ã y: carbonat, KOH, LiBO_2

❖ **M u l ã ng**

▪ Acid hóa

▪ L c

▪ Ch ã n dung môi pha loãng (m u h u c)

✓ Th ã tích m u: tùy thu c vào n ã ng , s
l ã ã ng nguyên t ã phân tích, c ã u hình máy

ICP

✓ Lo i acid s d ng trong ICP

- Tránh acid sulfuric, phosphoric → nhi u n n
- Th ng dùng acid nitric, chlorhydric
- H n ch dùng HF

✓ Matrix matching

- Chu n và m u r ng nên pha trong matrix có n ng c a thành ph n chính t ng t m u

✓ Dung d ch chu n h n h p

- Khi phân tích nhi u nguyên t trong 1 m u
- Môi tr ng thích h p chung cho m i nguyên t

✓ N i chu n

- Matrix chu n và m u quá khác bi t
- Thêm cùng nồng độ vào chuan, mau rong, m u

➤ **Phun m u: ch n thi t b phun c n l u ý**

✓ nh y

✓ n nh

✓ T c hút m u, l ng m u

✓ Lo i m u

✓ Tính ch t m u (n mòn)

✓ N ng mu i

✓ Giá thành

✓ Yêu c u k n ng v n hành

➤ **i u ki n v n hành**

✓ Th PMT c ng b c x

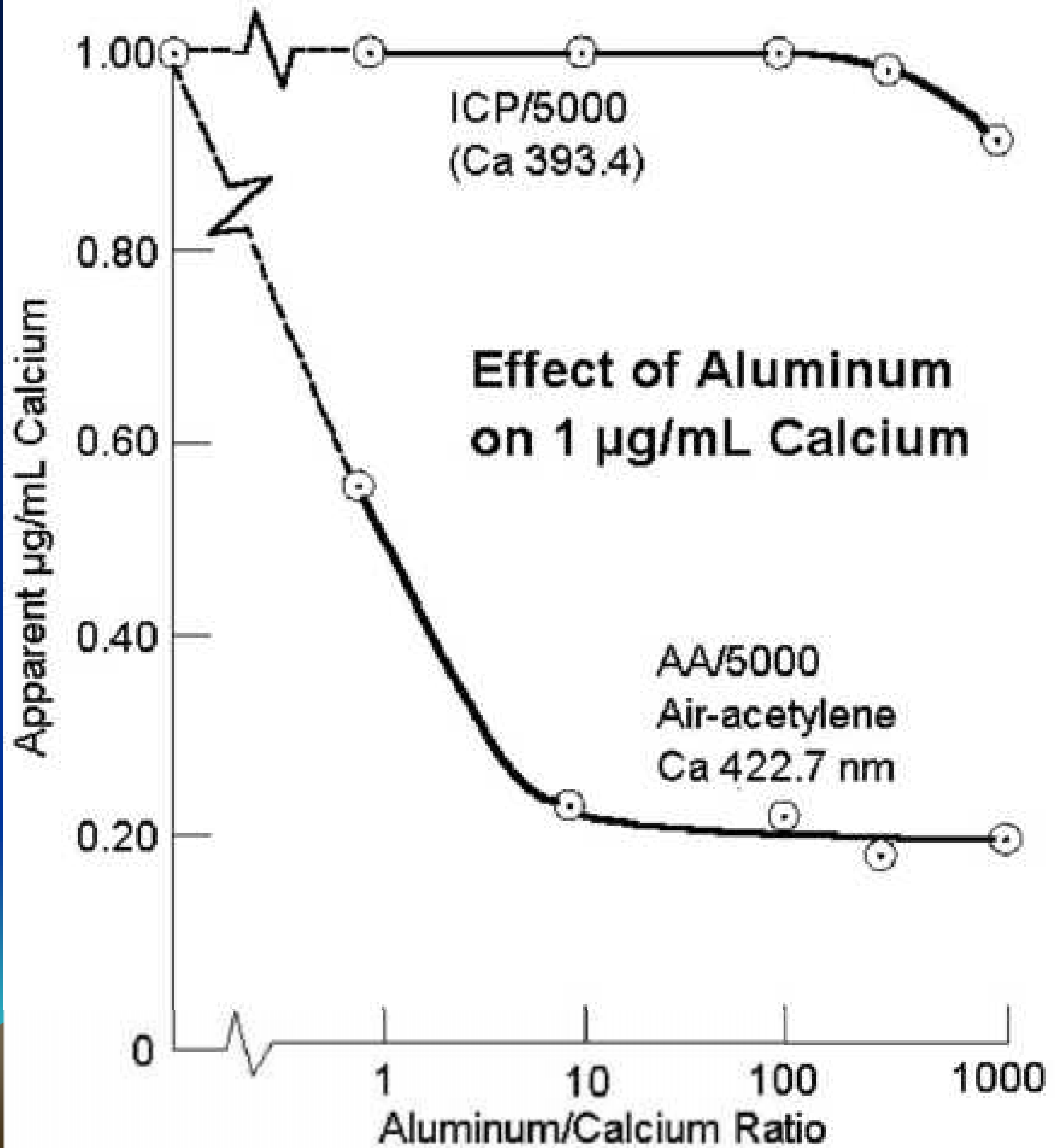
✓ L u l ng argon th i gian l u

✓ Công suất nguồn RF ↔ nhiệt độ plasma

- ✓ T c b m m u
- ✓ Chi u cao quan sát side-on ICP
- ✓ Th i gian l y t n h i u (integration time)
- ❖ M u ch a dung m o i h u c dung m o i n c
- ❖ i u k i n v n h à n h t h a y i t h e o m a t r i x
 - Các nguyên t d b ion hóa

**Example of standard operating conditions
for an ICP-OES instrument**

<u>Operating Parameter</u>	<u>Aqueous</u>	<u>Organic</u>
RF Power (kW)	1.0	1.5
Outer argon flow (L/min)	12.0	15.0
Intermediate argon flow (L/min)	1.0	2.0
Inner argon flow (L/min)	1.0	0.7
Nebulizer uptake rate (mL/min)	1.0	0.7
Viewing height (mm above load coil)	15.0	15.0



➤ Chọn bước sóng

- ✓ Phù hợp với thiết bị quang phổ
- ✓ Phù hợp với năng suất phân tích
- ✓ Bước sóng cần vạch phổ (I hay II) → nhớ bảng EIE
- ✓ Phù hợp với kích thước của nguyên tử
- ✓ Tránh cản nhiễu

➤ Lựa chọn phát xạ

- ✓ Khó modify một số thông số cách trình bày
- ✓ Quét phát xạ các bước sóng lân cận vạch phân tích
 - Đảm bảo đo đúng tại bước sóng định trình

✓ **o t i b c sóng ã nh tr c**

- **Ti t ki m th i gian quét sóng t i v ch.**
- **Ti t ki m th i gian dò sóng xung quanh v ch phân tích**
- **S d ng c cách hi u ch nh nhi u quang ph "gi a các nguyên t " (interelement correction)**
- **Nguy c sai s n u thang sóng ICP b l ch hay trôi trong quá trình o**

✓ **Echelle-CCD: o ng th i on-line và off-lines**

- **Hi u ch nh nhi u quang ph d dàng**
- **Có th hi u ch nh nhi u quang ph sau khi ó máy → giảm thời gian chạy máy**
- **Đo trước nội chuẩn, lưu số liệu, tính toán sau**

➤ Hi u chu n máy (instrument calibration)

- ✓ S d ng ng chu n 1 i m/ nguyên t : tuy n tính (+1 blank)
- ✓ S d ng ng chu n >1 i m/nguyên t : ng phi tuy n (+1 blank)
- ✓ Routine work: reslope (bán nh l ng, $\pm 25\%$)

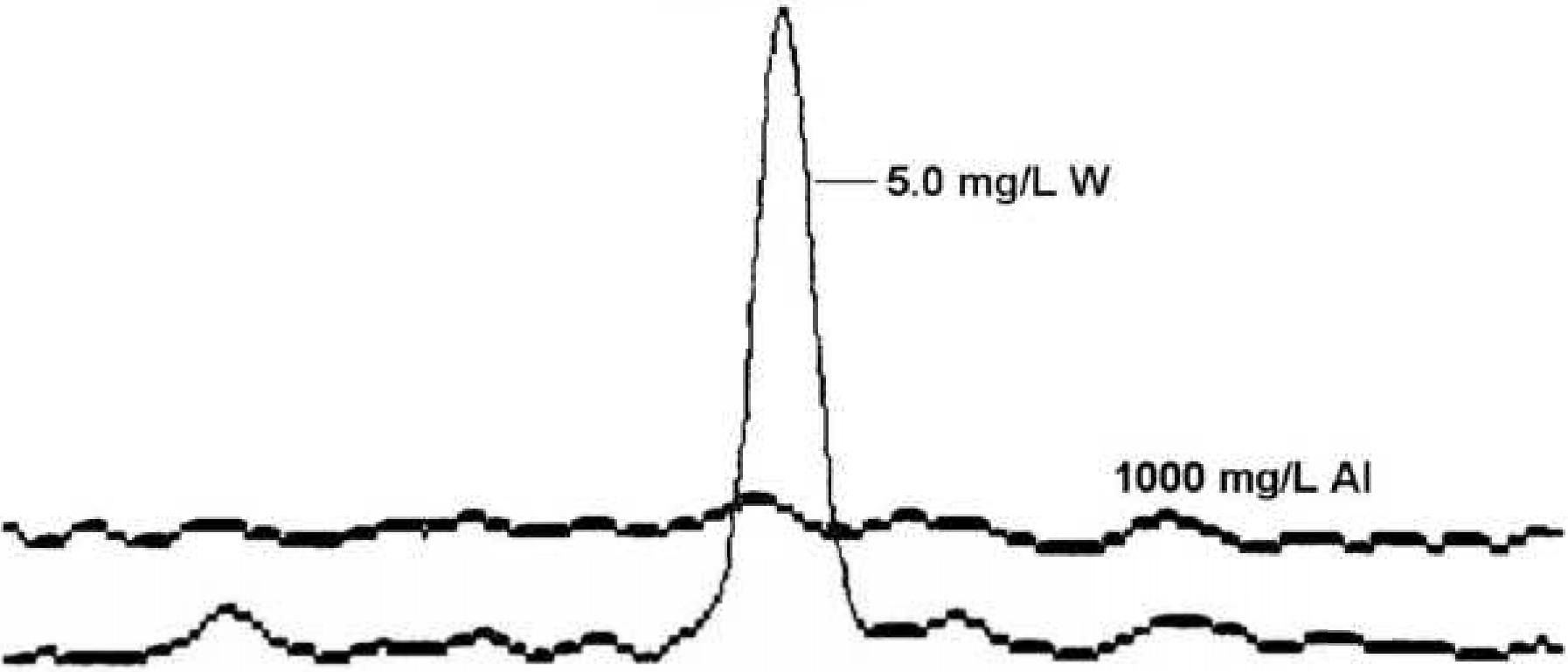
➤ Hi u ch nh nhi u quang ph

- ✓ Hi u ch nh s chuy n d ch c ng n n trong m t kho ng b c sóng nh t nh
 - Phát x n n: liên t c trong kho ng sóng kh o sát
 - Matrix làm t ng phát x n n liên t c
 - Đo bức xạ n n tại bước sóng cách v ch phân tích

W 207.911

5.0 mg/L W

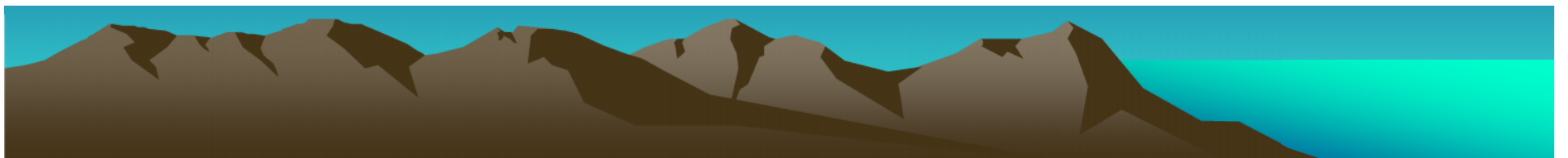
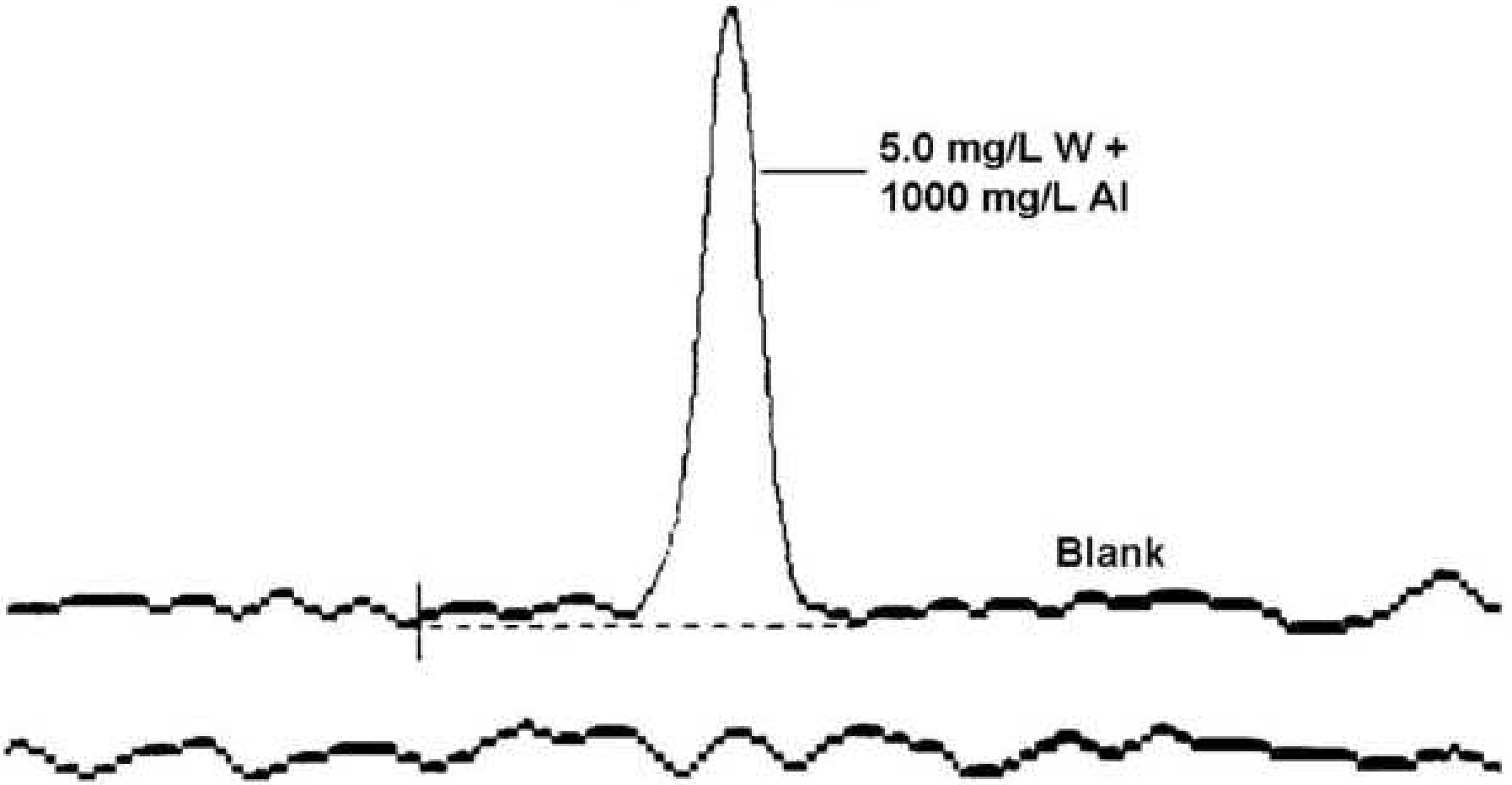
1000 mg/L Al



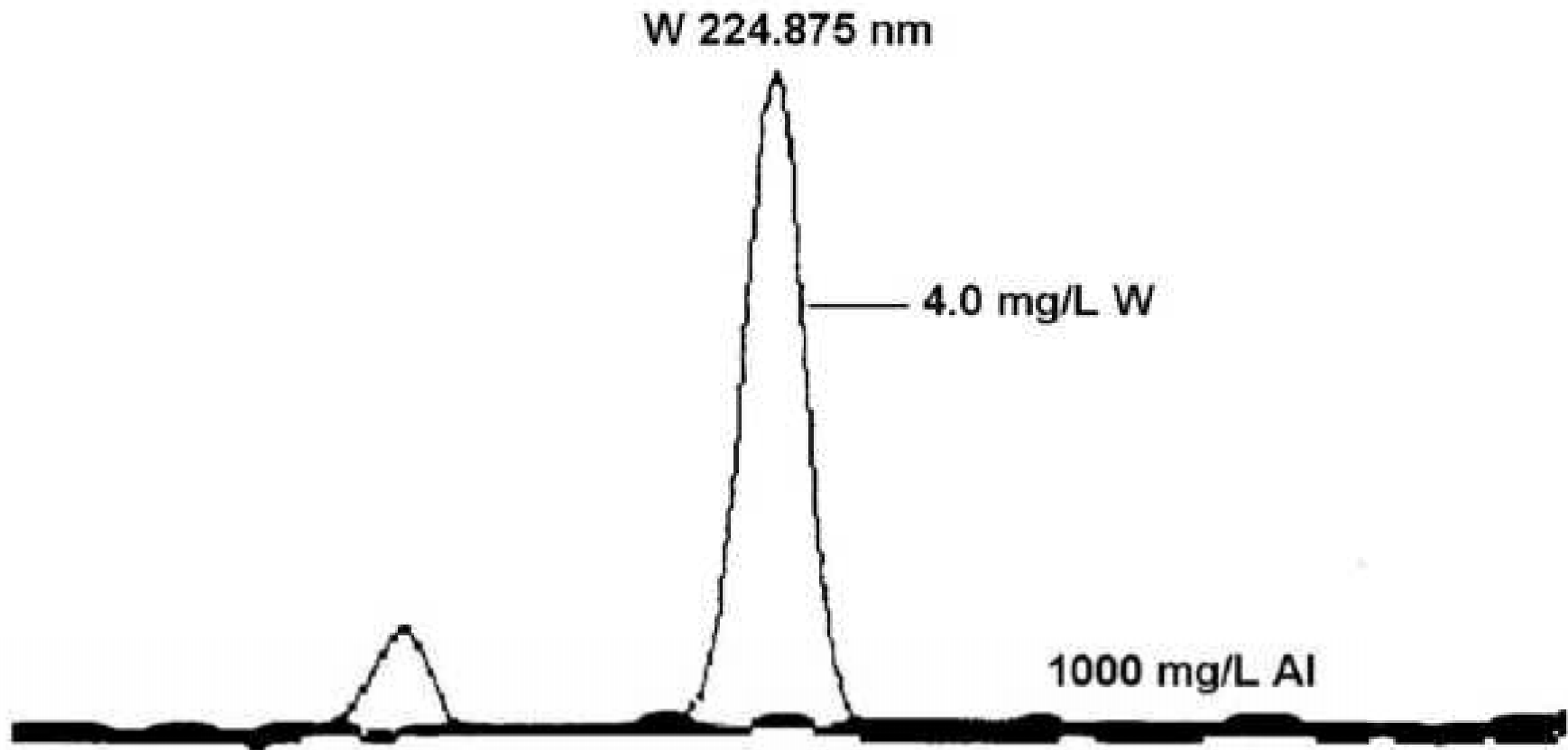
W 207.911 nm

5.0 mg/L W +
1000 mg/L Al

Blank

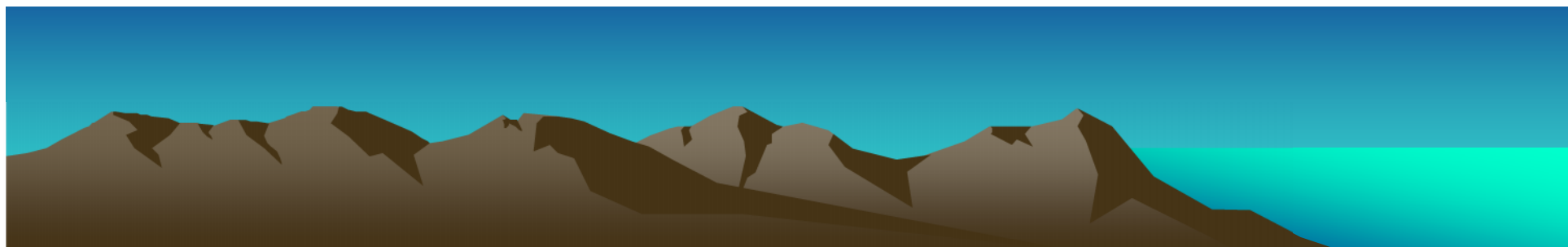
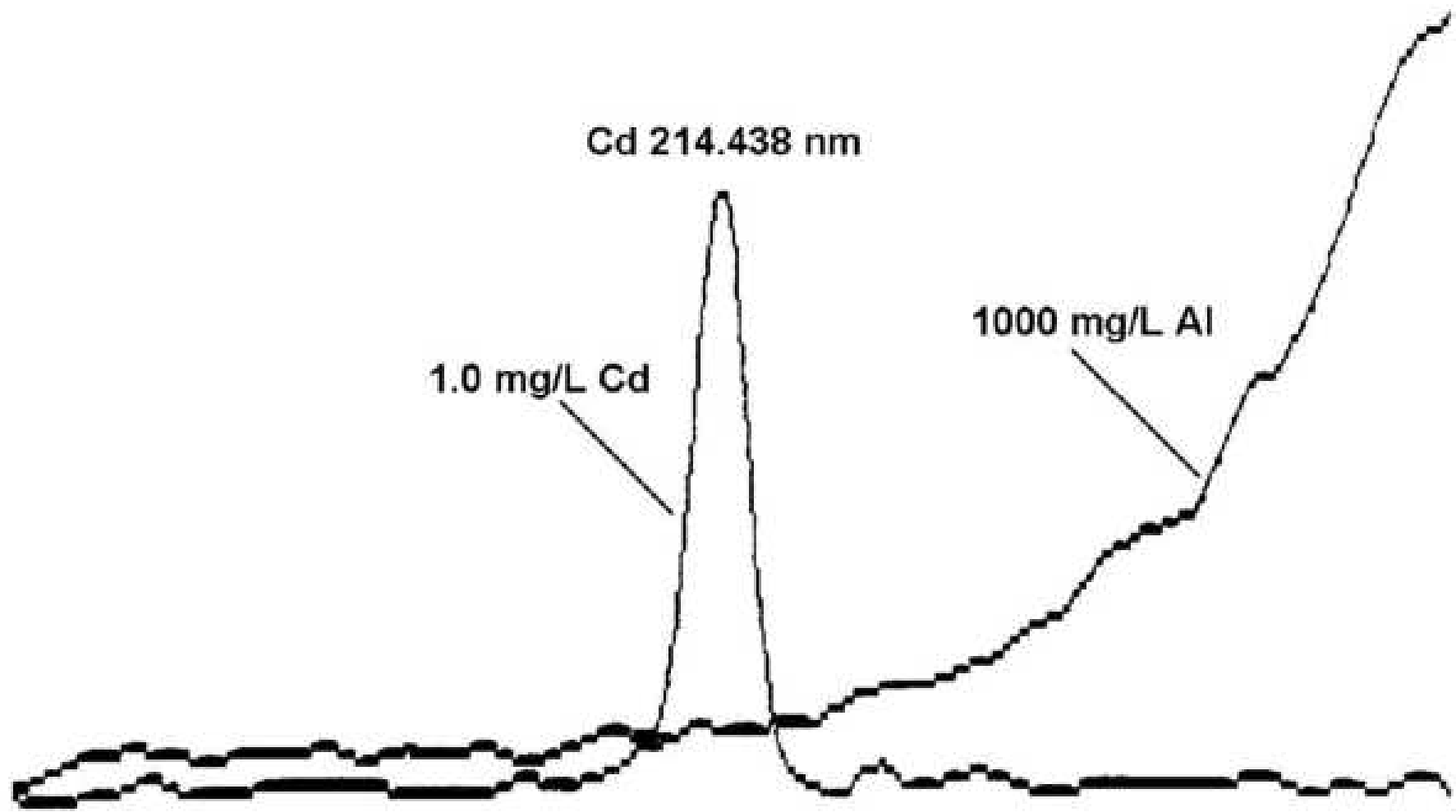


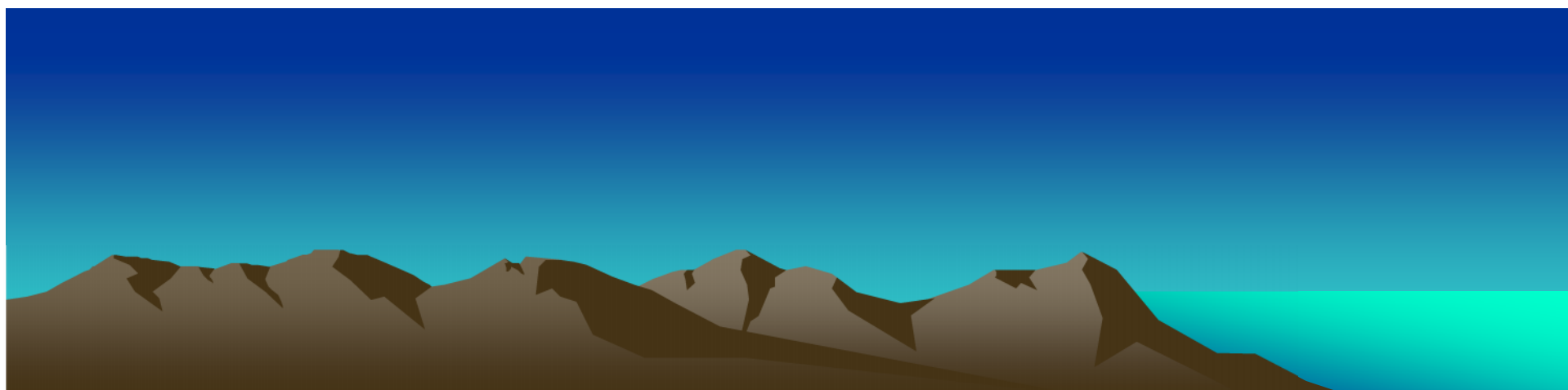
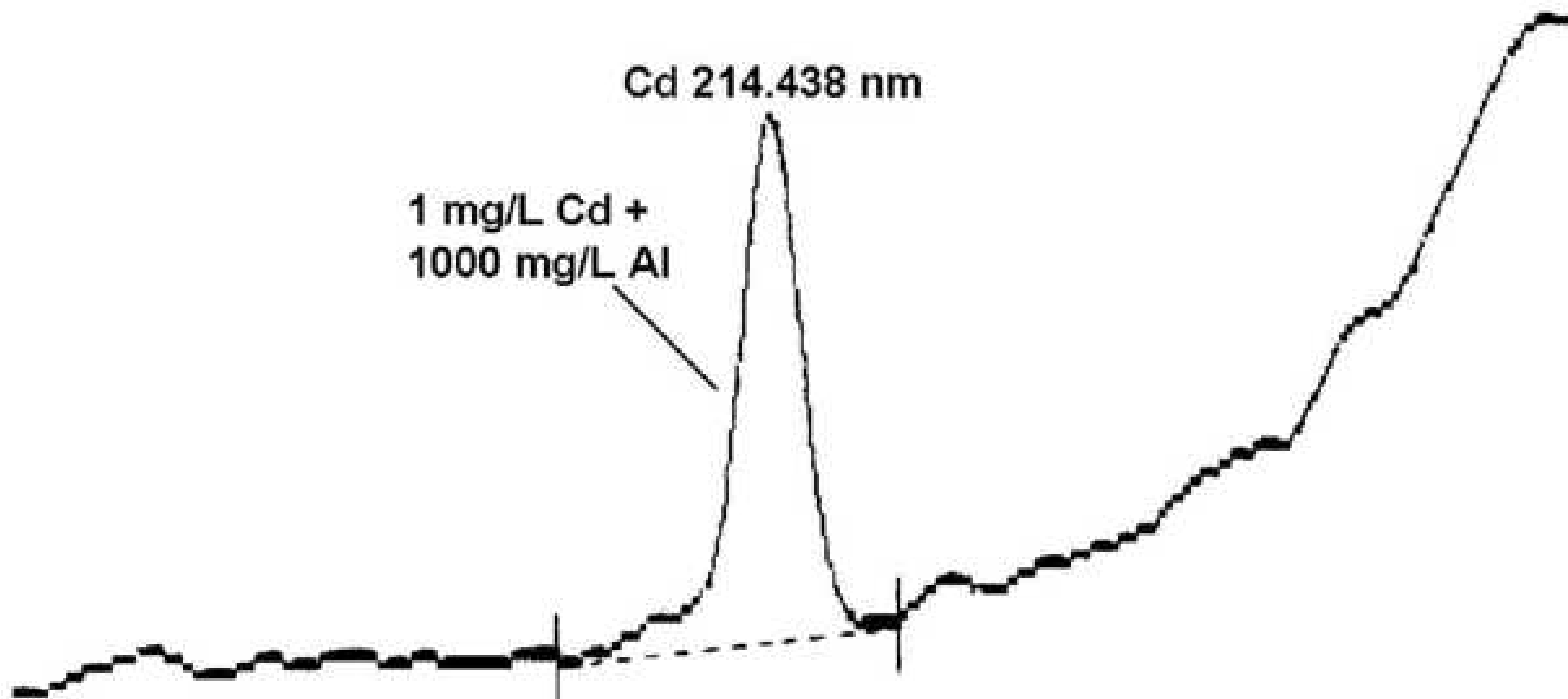
✓ Chọn bước sóng khác: không có sự dịch chuyển
nên



- ✓ **S** d ch chuy n "sloping background"
 - V ch phát x nguyên t c a n n b bành r ng do n n n ng cao hay do s hi n di n c a i n tr ng (hi u ng Stark)
 - Phát x phân t trong plasma
 - Hi u ch nh n n: o phát x n n t i 2 i m 2 bên v ch phân tích

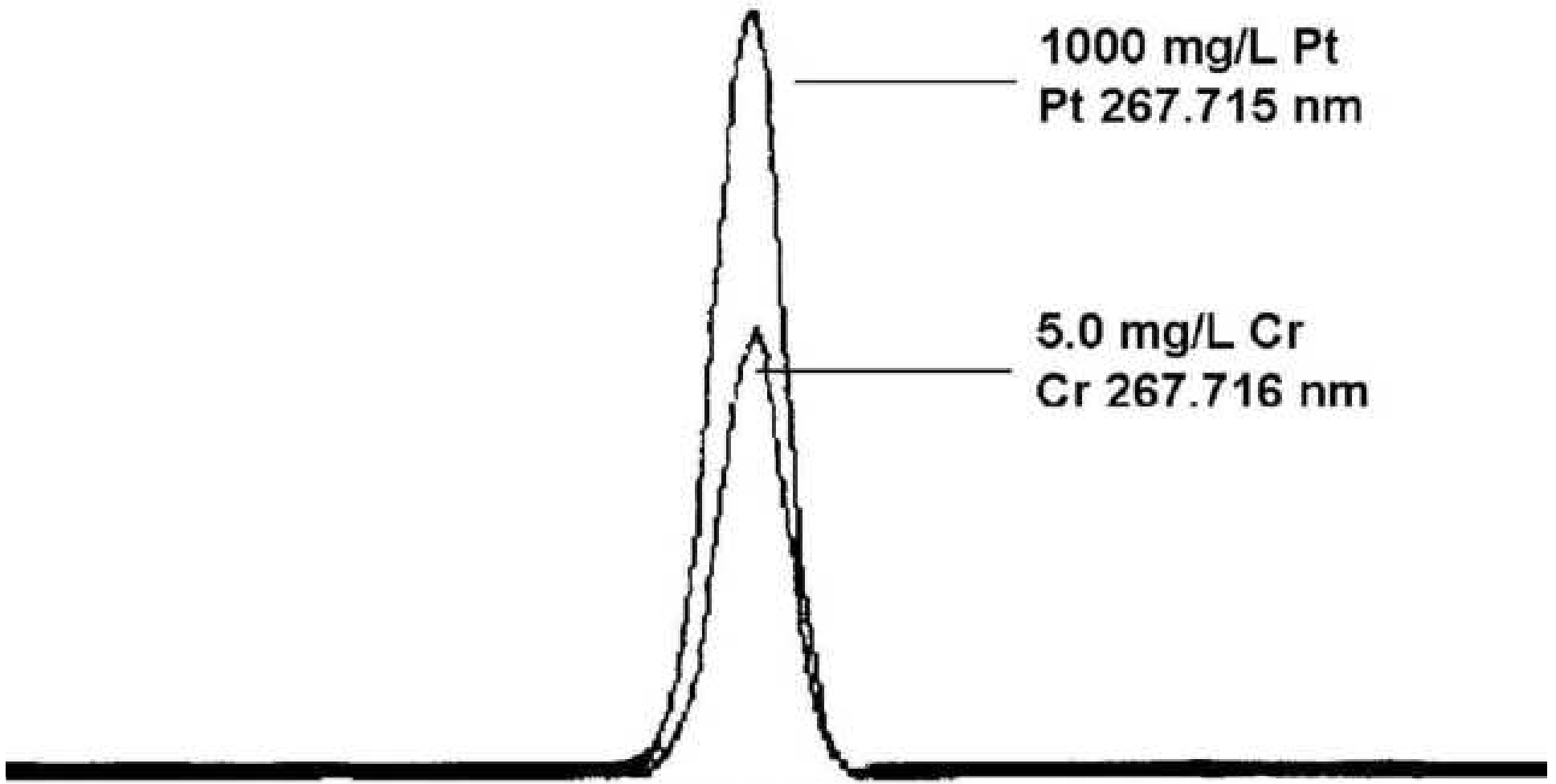






✓ Chẩn đoán phổ vạch

- Khó có 2 vạch phát xạ nguyên tử có bước sóng gần nhau. Sự chẩn đoán phổ vạch phụ thuộc vào
 - Sự phân giải vạch phổ
 - Hiệu suất của ICP không hoàn hảo
 - Các vạch nằm trong spectral bandpass của máy
- ICP phân giải cao \rightarrow hạn chế chẩn đoán phổ vạch
- Chẩn đoán vạch không chính xác
- Hiệu suất thấp: chẩn đoán vạch phát xạ của nguyên tố không chính xác \rightarrow tính toán hệ số sai lệch nhiều



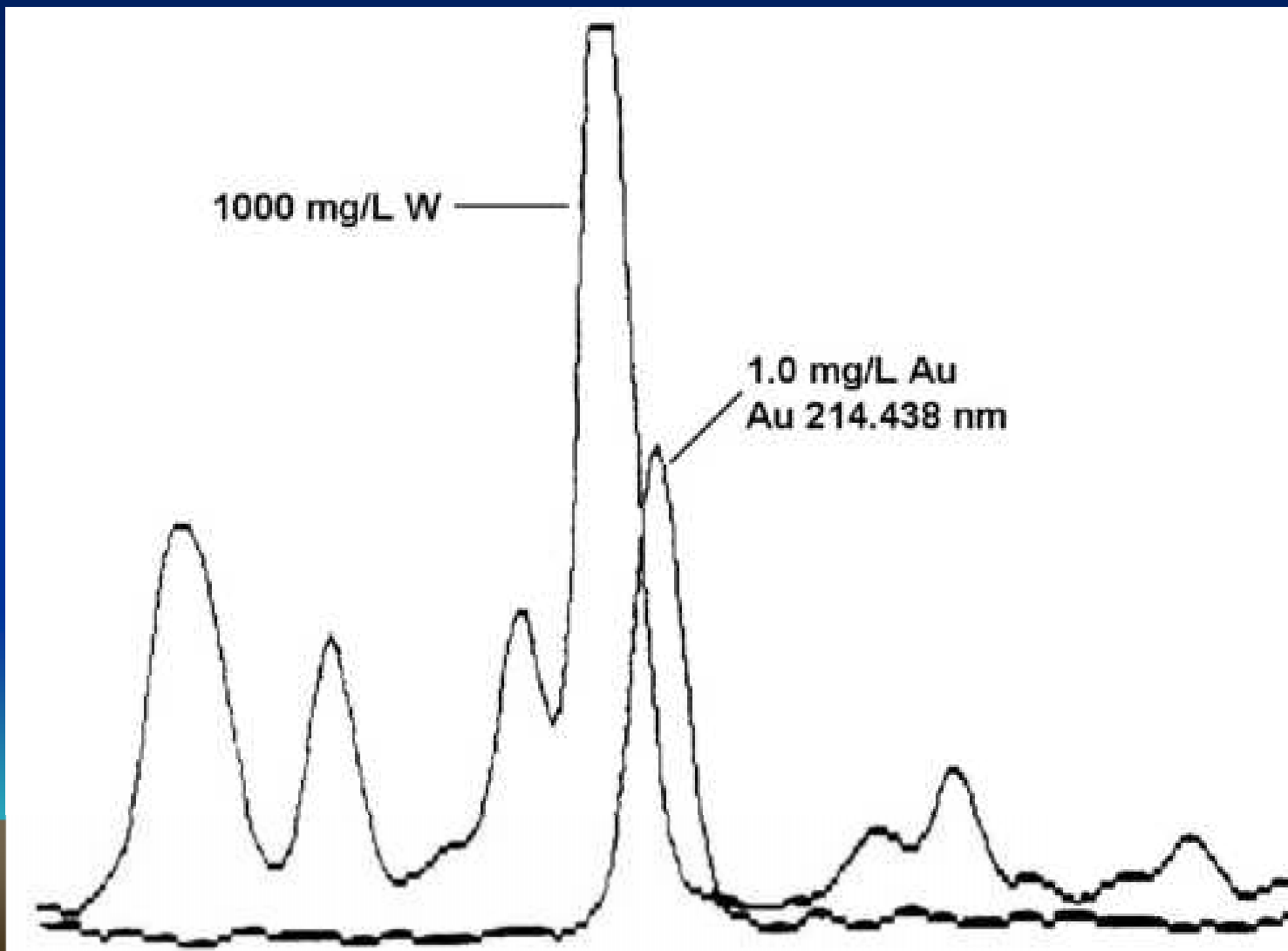
1000 mg/L Pt
Pt 267.715 nm

5.0 mg/L Cr
Cr 267.716 nm



✓ **Dịch chuyển nền nền do phát xạ nền phức tạp của matrix**

- **Chỉ số khác**



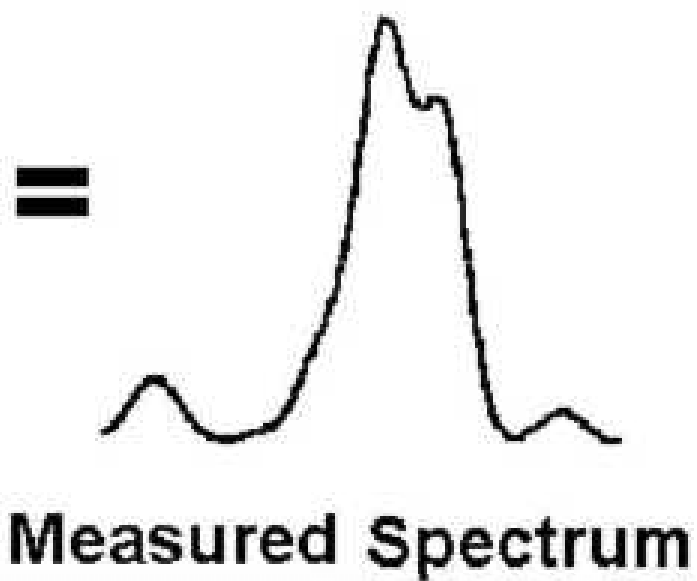
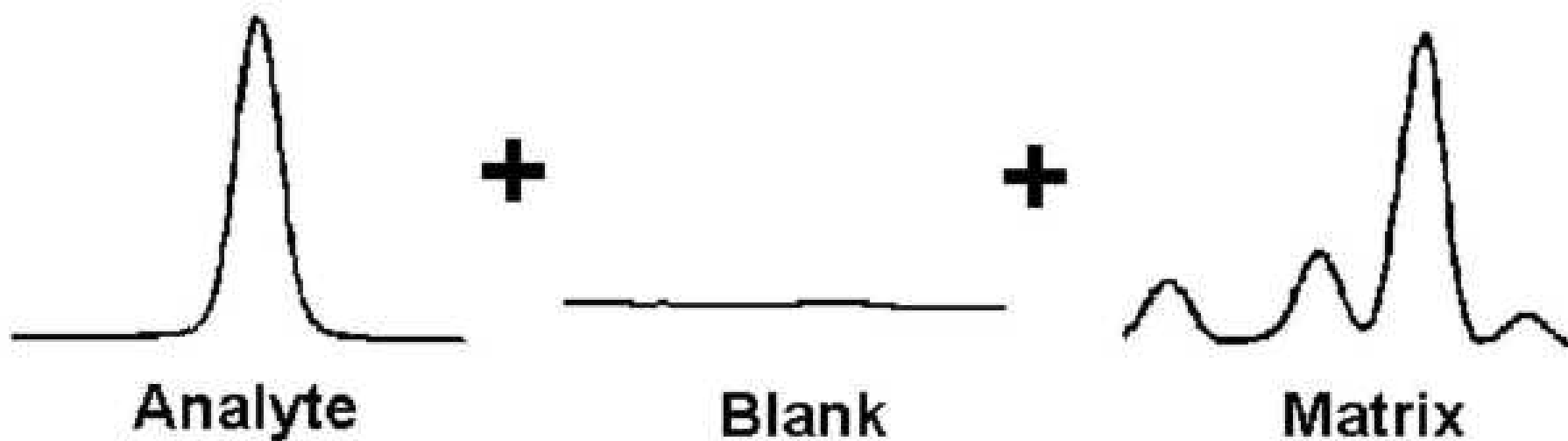
✓ S t h p thu

- B c sóng < 190 nm
- N ng ch t phân tích quá cao

❖ M t s bi n pháp ph lo i tr c n nhi u quang ph

- Dùng chu n c "matrix matching": n ng ch t c n nhi u chu n b ng úng n ng trong m u
- S d ng cùng lúc nhi u v ch phân tích
- S d ng mô hình MSF (Multicomponent Spectral Fitting)





5. Ứng dụng công nghệ ICP-OES

☐ Nông sản thực phẩm

➤ Đất

➤ Phân bón

➤ Thực vật

➤ Thực gia súc

➤ Môi trường

➤ Dịch sinh học

❖ Các ứng dụng này đòi hỏi giai đoạn xử lý mẫu

☐ Môi trường sinh học và y tế

➤ Nhiệm vụ mẫu do lý mẫu (dao, kéo, kẹp...)

➤ Lựa chọn mẫu → MCN, Ultrasonic, DIHEN, tạo hydride, hóa hơi bằng lò graphite, làm giàu mẫu

□ M u a c h t

- Phân tích a l n g, vi l n g
- X lý m u
 - ✓ Nung ch y v i LiBO_2 : m u nhi u silicate
 - ✓ Trích v i acid
- L n g mu i trong m u khá cao → ch n b phun m u phù h p

□ M u môi tr ã ng và n c

- Bùn c ã ng, ch t th i sinh ho t và công nghi p, than và tro than, b i l l n g trong không khí
- N c: l c, acid hóa, dùng ultrasonic nebulizer
- M u rã n: x u lý m u
- M u b u i trong khí: cần lấy m u bằng màng l c

❑ M u kim lo i

- Phân tích nguyên li u, thành ph m, ki m tra ch t l ng, phát tri n quy trình trong lab
- X lý m u
 - ✓ Phân h y b ng acid: m u kim lo i, h p ch t
 - ✓ Nung ch y: m t vài oxide
 - ✓ Solid sampling: dùng cho ETV-ICP hay lazer ablation-ICP: không c n x lý m u
- Ph ICP r t ph c t p → c n nhi u ph → ICP phân gi i cao



□ Mẫu trong matrix hữu cơ

➤ Các loại mẫu

✓ Mẫu đưa vào

✓ Mẫu sau khi làm giàu, chiết qua dung môi hữu cơ

✓ Mẫu sau khi qua HPLC, GC

➤ Loại kỹ thuật phân tích ICP

✓ RF cao

✓ Cấu trúc nebulizer và torch injector đặc biệt

✓ Tubing có khả năng chịu nhiệt

✓ Làm lạnh spray chamber → giảm lắng đọng dung môi vào plasma

✓ Thêm oxygen vào nebulizer gas → tránh bám muội than