

PHỤ LỤC 4

4.1 PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ TỪ NGOẠI VÀ KHẢ KIẾN

Phương pháp quang phổ hấp thụ từ ngoại và khả kiến còn được gọi là phương pháp quang phổ hấp thụ điện từ, là một trong các phương pháp phân tích dựa trên sự hấp thụ bức xạ điện từ.

Xác định độ hấp thụ

Độ hấp thụ A của một dung dịch là logarit thập phân của nghịch đảo độ truyền quang T khi cho ánh sáng đơn sắc đi qua. Nó được biểu thị bằng phương trình:

A = log10(1/T) = log10(I0/I)

Trong đó:

I là cường độ ánh sáng đơn sắc sau khi đã truyền qua dung dịch;
I0 là cường độ ánh sáng đơn sắc tới;
T là độ truyền quang.

Ngoại trừ sự có mặt của các yếu tố lý - hóa học khác, độ hấp thụ A tỷ lệ với độ dài quang trình d của ánh sáng truyền qua dung dịch (bề dày lớp dung dịch) và nồng độ c của dung dịch chất khảo sát. Sự phụ thuộc này được biểu thị bằng phương trình:

A = ε × c × d

Trong đó:

ε là độ hấp thụ mol;
d được biểu thị bằng cm;
c biểu thị bằng mol/lít.

Độ hấp thụ của dung dịch chất tan ở nồng độ 1 % (kl/tt) hay 10 g/l trong một cốc đo có chiều dày 1 cm và đo ở một bước sóng xác định là độ hấp thụ riêng của chất tan và được ký hiệu là A (1 %, 1 cm). Độ hấp thụ riêng của chất tan được tính bằng công thức:

A (1%, 1 cm) = (10 × ε) / M

Trong đó:

M là khối lượng phân tử của chất thử.
Độ hấp thụ riêng của một chất trong một dung môi xác định và đo ở một bước sóng xác định là một đặc tính của chất đó. Trừ những chỉ dẫn khác trong chuyên luận riêng, người ta đo độ hấp thụ ở độ dài sóng quy định và sử dụng quang trình dài 1 cm ở 19 °C đến 21 °C.
Ngoại trừ các chỉ dẫn trong chuyên luận riêng, các phép đo được tiến hành so sánh với dung môi hoặc với hỗn hợp dung môi đã dùng để chuẩn bị mẫu thử. Độ hấp thụ của dung môi hoặc hỗn hợp dung môi đo đối chiếu với không khí không được vượt quá 0,4 và tốt nhất là dưới 0,2. Khi vẽ phổ hấp thụ, đặt độ hấp thụ hoặc hàm số của độ hấp thụ trên trục tung và đặt độ dài sóng hoặc hàm số của độ dài sóng trên trục hoành.

Khi một chuyên luận riêng đưa ra một trị số riêng lẻ cho vị trí của một cực đại, điều này được hiểu là trị số khảo sát được có thể lệch không quá ± 2 nm.

Thiết bị

Máy quang phổ thích hợp dùng cho việc đo phổ vùng tử ngoại và khả kiến bao gồm một hệ thống quang học có khả năng cung cấp ánh sáng đơn sắc trong dải từ 200 nm đến 800 nm và một thiết bị phù hợp để đo độ hấp thụ. Hai công đo dùng cho dung dịch thử và dung dịch đối chiếu cần phải có đặc tính quang học như nhau. Khi đo trên máy tự ghi hai chùm tia, cốc đựng dung dịch đối chiếu được đặt ở bên có chùm tia đối chiếu đi qua.

Kiểm tra độ dài sóng

Kiểm tra thang độ dài sóng bằng cách sử dụng cực đại hấp thụ của dung dịch holmi perclorat. Vạch phổ của đèn nguồn hydro hoặc đèn deuterium và các vạch phổ của đèn hơi thủy ngân được chỉ ra ở dưới đây:

Giới hạn sai lệch cho phép là ± 1 nm ở vùng tử ngoại và ± 3 nm ở vùng khả kiến.

241,15 nm (Ho)	404,66 nm (Hg)
253,70 nm (Hg)	435,83 nm (Hg)
287,15 nm (Ho)	486,00 nm (Dβ)
302,25 nm (Hg)	486,10 nm (Hβ)
313,16 nm (Hg)	536,30 nm (Ho)
334,15 nm (Hg)	546,07 nm (Hg)
361,50 nm (Ho)	576,96 nm (Hg)
365,48 nm (Hg)	579,07 nm (Hg)

Kiểm tra độ hấp thụ

Kiểm tra độ hấp thụ của dung dịch kali dicromat ở các độ dài sóng chỉ ra ở Bảng 4.1. Trong bảng mỗi độ dài sóng có một giá trị chính xác của độ hấp thụ riêng A (1 %, 1 cm) và các giới hạn cho phép. Dung sai độ hấp thụ là 0,01.

Để kiểm tra độ hấp thụ ở bước sóng 235 nm, 257 nm, 313 nm và 350 nm, dùng một dung dịch kali dicromat được chuẩn bị theo cách sau: Hòa tan 57,0 mg đến 63,0 mg kali dicromat đã được sấy ở 130 °C đến khối lượng không đổi trong một lượng dung dịch acid sulfuric 0,005 M để tạo thành vừa đủ 1000 ml dung dịch. Để kiểm tra độ hấp thụ ở bước sóng 430 nm, hòa tan 57,0 mg đến 63,0 mg kali dicromat đã được sấy ở 130 °C đến khối lượng không đổi trong một lượng dung dịch acid sulfuric 0,005 M để tạo thành vừa đủ 100 ml dung dịch.

Bảng 4.1

Độ dài sóng (nm)	A (1 %, 1 cm)	Giới hạn cho phép
235	124,5	122,9 - 126,2
257	144,5	142,8 - 146,2
313	48,6	47,0 - 50,3
350	107,3	105,6 - 109,0
430	15,9	15,7 - 16,1

Giới hạn ánh sáng lạc

Ánh sáng lạc có thể được phát hiện ở độ dài sóng đã cho bằng kính lọc thích hợp, hoặc dung dịch hóa chất thích hợp, ví dụ độ hấp thụ của *dung dịch kali clorid 1,2 % (TT)* trong một cốc đo có quang trình dài 1 cm phải tăng rõ rệt giữa bước sóng 220 nm và bước sóng 200 nm và phải lớn hơn 2,0 ở độ dài sóng 198 nm khi so sánh với *nước cất*.

Độ phân giải (cho phân tích định tính)

Khi có quy định trong chuyên luận, tiến hành kiểm tra độ phân giải của máy như sau: Ghi phổ của *dung dịch toluen 0,02 % (tt/tt)* trong *hexan (TT)*. Giá trị tối thiểu của tỷ số giữa độ hấp thụ ở cực đại 269 nm và độ hấp thụ ở cực tiểu 266 nm được quy định trong chuyên luận riêng.

Độ rộng khe phổ (cho phân tích định lượng)

Để tránh sai số gây ra bởi độ rộng khe phổ, khi sử dụng một máy có độ rộng khe phổ thay đổi ở độ dài sóng đã chọn thì độ rộng khe phổ phải nhỏ so với nửa độ rộng của băng hấp thụ. Nhưng độ rộng này phải đủ lớn để thu được giá trị cao của cường độ ánh sáng tới I_0 và việc thu hẹp độ rộng khe phổ sau đó phải không làm cho độ hấp thụ đọc được tăng lên.

Cốc đo (cống đo)

Dung sai về độ dài quang trình của cốc đo là $\pm 0,005$ cm. Khi đã được nạp đầy cùng một dung môi, các cốc đo có ý định sử dụng để chứa dung dịch mẫu thử và để chứa dung dịch mẫu trắng phải có độ truyền quang như nhau. Nếu tiêu chuẩn này không được đáp ứng thì cần có sự hiệu chỉnh thích hợp.

Các cốc đo cần được làm sạch và thao tác thận trọng.

Phương pháp phổ đạo hàm

Phương pháp phổ đạo hàm là sự chuyển dạng của phổ hấp thụ sang phổ đạo hàm bậc một, bậc hai hoặc bậc cao hơn. Phổ đạo hàm bậc một là đồ thị của gradient đường cong hấp thụ (tốc độ của sự thay đổi độ hấp thụ theo độ dài sóng, $dA/d\lambda$) theo độ dài sóng. Phổ đạo hàm bậc hai là đồ thị của độ cong của phổ hấp thụ ($d^2A/d\lambda^2$) theo độ dài sóng. Nếu độ hấp thụ tuân theo định luật Lambert-Beer, đạo hàm bậc hai tại bất kỳ độ dài sóng λ nào cũng liên quan tới nồng độ bởi phương trình sau:

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = \frac{d^2A(1\%, 1\text{cm})}{d\lambda^2} \times c \times d$$

Trong đó:

A là độ hấp thụ ở bước sóng;

A (1 %, 1 cm) là độ hấp thụ riêng ở bước sóng λ ;

c là nồng độ của chất hấp thụ biểu thị dưới dạng % (kl/tt);

d là bề dày của lớp chất hấp thụ tính bằng cm.

Thiết bị

Là một máy quang phổ đáp ứng các yêu cầu về kiểm tra độ dài sóng, kiểm tra độ hấp thụ đã nói ở trên và được ghép

nổi thêm một mô - đun vi phân trở - tự cho tín hiệu tương tự, hoặc một vi phân kế kỹ thuật số, hoặc một thiết bị khác thích hợp, tạo ra được phổ đạo hàm bậc hai. Máy được sử dụng theo sự hướng dẫn của hãng sản xuất.

Một vài phương pháp tạo phổ đạo hàm bậc hai đưa đến sự trôi sóng so với vị trí của độ dài sóng ở phổ bậc không, điều này cần được tính đến khi cần thiết. Trừ khi có những chỉ dẫn khác trong chuyên luận riêng, độ rộng khe phổ của máy phải được điều chỉnh như chỉ dẫn trong mục độ rộng khe phổ ở trên.

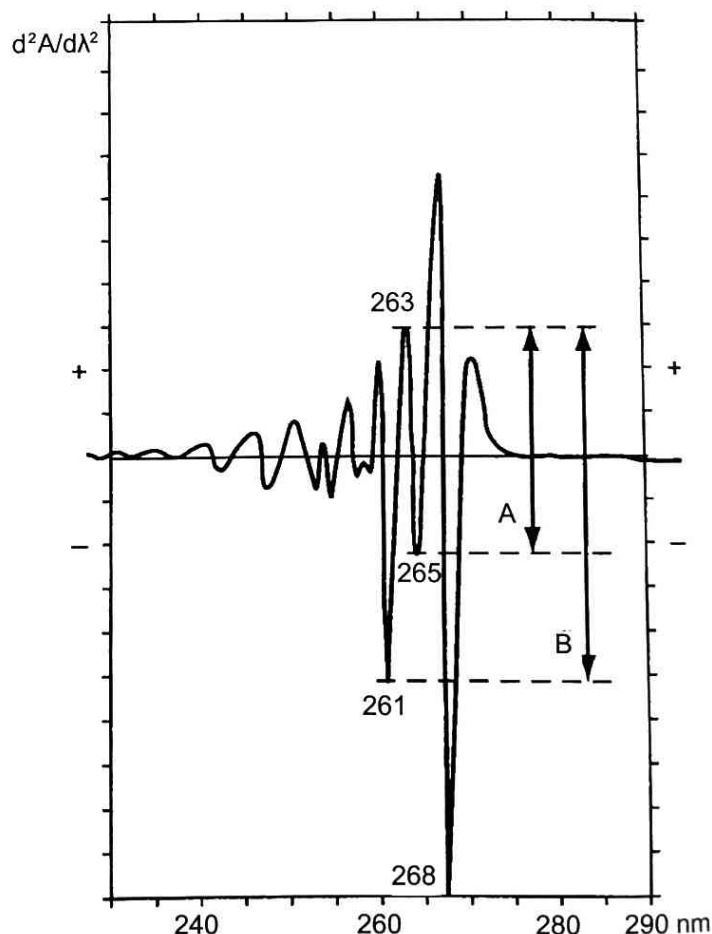
Các cống đo phải đáp ứng các yêu cầu quy định trong mục Cống đo.

Nhiệt độ của tất cả các dung dịch dùng trong phép thử không được khác nhau quá 0,5 °C.

Độ phân giải

Khi được quy định trong chuyên luận riêng, ta ghi phổ đạo hàm bậc hai của *dung dịch toluen 0,020 % (tt/tt)* trong *methanol (TT)* trong dải độ dài sóng từ 255 nm đến 275 nm, dùng *methanol (TT)* trong cống đối chiếu. Phổ phải thấy rõ một cực trị âm nhỏ ở giữa hai cực trị âm lớn trong khoảng 261 nm và 268 nm như Hình 4.1.

Trừ khi có chỉ dẫn khác trong chuyên luận riêng, tỷ lệ A/B (xem Hình 4.1) không được nhỏ hơn 0,2.



Hình 4.1