

## CHƯƠNG 19.

### ĐO THÀNH PHẦN VẬT CHẤT (2 LT)

#### 19.1. Khái niệm chung và phân loại.

Phân tích vật chất có ý nghĩa rất quan trọng, nhờ đó có thể tiến hành chính xác quá trình nghiên cứu các lĩnh vực hoá học, sinh học, y học, vũ trụ... Đối tượng khảo sát là tất cả các chất trong đó cần xác định nồng độ và thành phần của chất khí, chất lỏng và vật rắn.

Nhiệm vụ thường rất phức tạp phải đo nồng độ của riêng từng chất hoặc một nhóm chất trong môi trường nhiều thành phần với những điều kiện khác nhau như nhiệt độ, áp suất, tốc độ di chuyển... Dải thay đổi của các nồng độ rất rộng.

*Ví dụ để xác định nồng độ của khí Clo, Axêtilen, khí độc trong điều kiện sản xuất yêu cầu dụng cụ đo có giới hạn trên là 10-4 % nồng độ khối, nhưng khí sản xuất kim loại cứng và các chất bán dẫn lại cần đo độ tạp chất có nồng độ không vượt quá 10-6 ÷ 10-8 %.*

Do dải nồng độ thay đổi khá rộng với các điều kiện khác nhau nên các phương pháp và dụng cụ đo cũng rất khác nhau. Ở đây ta chỉ xét đến phương pháp điện dùng để đo nồng độ và thành phần của vật chất.

#### 19.2. Phương pháp điện hoá.

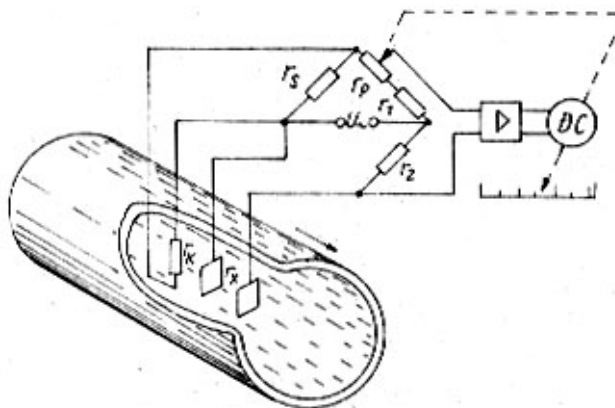
Phương pháp điện hoá là các dụng cụ đo nồng độ của vật chất dựa trên sự ứng dụng các chuyển đổi điện hoá.

Các phương pháp điện hoá phổ biến là phương pháp điện dẫn, phương pháp điện thế, phương pháp Culông và phương pháp phân cực.

##### 19.2.1. Phương pháp điện dẫn:

**Nguyên lý hoạt động:** đo điện dẫn của dung dịch nhờ các chuyển đổi điện dẫn tiếp xúc và không tiếp xúc.

Hình 19.1 là sơ đồ cấu trúc của thiết bị đo nồng độ dung dịch:



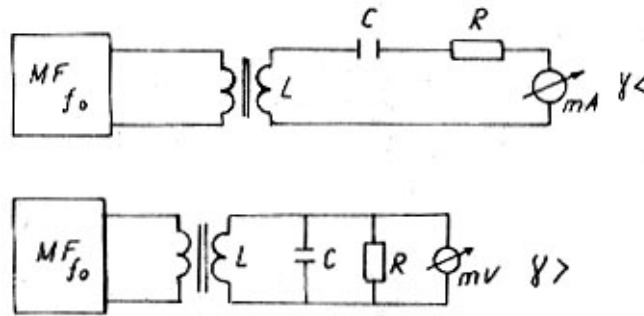
Hình 19.1. Sơ đồ cấu trúc của thiết bị đo nồng độ dung dịch bằng phương pháp điện dẫn

Trong đó  $r_x$  là chuyển đổi điện dẫn được mắc vào mạch cầu tự động dòng xoay chiều. Để hiệu chỉnh sai số nhiệt độ người ta mắc thêm điện trở  $r_k$ , điện trở này

được đặt ngay trong dung dịch đo để nhiệt độ của  $r_X$  và  $r_k$  như sau:

Điện trở  $r_k$  mắc song song với điện trở  $r_X$  làm bằng Manganin để giảm sai số nhiệt độ. Khi nồng độ thay đổi điện trở  $r_X$  cũng thay đổi và điện áp ra của mạch cầu tỉ lệ với  $r_X$ , qua đó suy ra nồng độ cần đo.

Ngoài mạch trên người ta còn sử dụng các dụng cụ có mạch đo tần số, trong đó các máy phát RC-LC hoặc RL được nối với các chuyển đổi điện dẫn tiếp xúc hoặc không tiếp xúc để tạo thành mạch cộng hưởng. Sự thay đổi nồng độ dung dịch gây nên sự thay đổi thông số mạch điện làm tần số của nó thay đổi, đo tần số có thể biết nồng độ dung dịch (H. 19.2):



Hình 19.2. Mạch đo của thiết bị đo nồng độ dung dịch bằng phương pháp điện dẫn sử dụng các dụng cụ có mạch đo tần số

**Đặc điểm, phạm vi ứng dụng:** phương pháp này dùng để đo nồng độ muối trong dung dịch, trong nước ngưng và nước của các máy hơi nước, độ mặn của nước biển... Nó còn được dùng để xác định nồng độ chất khí do sự thay đổi điện dẫn của dung dịch khi đưa vào các chất khí cần phân tích.

*Ví dụ nếu đưa vào dung dịch KOH chất khí có  $CO_2$ , muối được tạo thành là  $K_2CO_3$  (do  $CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$ ) làm thay đổi điện dẫn của dung dịch. Đo điện dẫn có thể xác định được nồng độ  $CO_2$  trong chất khí đó.*

### 19.2.2. Phương pháp điện thế:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp đo điện thế cực, trong đó sử dụng các chuyển đổi Ganvanic.

Hình 19.3 là sơ đồ của một thiết bị phân tích khí với chuyển đổi Ganvanic dùng đo nồng độ thấp của Ôxi trong hỗn hợp khí, chuyển đổi là phần tử Ganvanic kiềm, có Anốt 1 làm bằng các tấm chì nhúng trong chất điện phân Katốt 2 là tấm lưới bạc ghép các giấy lọc.

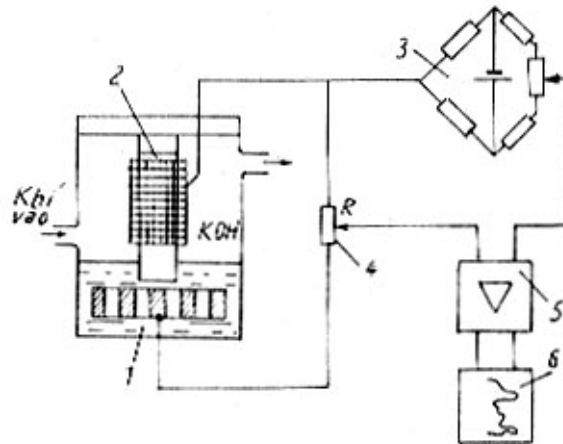
Khi có chất khí cần phân tích đi qua, Ôxi khuếch tán theo bề mặt của Katốt trong chất điện phân xảy ra phản ứng điện hoá kèm theo đó xuất hiện xuất điện động tỉ lệ với nồng độ Ôxi trong hợp chất khí cần phân tích.

Sức điện động ban đầu được bù bằng điện áp của mạch cầu 3 mức ngược với điện áp rơi trên phụ tải 4 của chuyển đổi, hiệu điện áp được đưa vào khuếch đại 5 để khuếch đại tín hiệu sau đó đưa đến dụng cụ tự ghi 6.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** giới hạn đo dưới của thiết bị khoảng 0,001%  $O_2$  theo khối lượng. Giới hạn trên không vượt quá 0,1%, do khi nồng độ quá 0,02 ÷ 0,05 %  $O_2$ , độ nhạy bị giảm đi hoặc tuyến giữa sức điện động của chuyển đổi với nồng độ  $O_2$  trở nên phi tuyến. Sai số cơ bản của các thiết bị phân

tích khí đạt được  $\pm(1\div 10)\%$ , sai số nhiệt độ bằng  $+2,4\%$  vì vậy cần phải ổn định nhiệt độ hoặc sử dụng mạch hiệu chỉnh sai số nhiệt độ.

Phương pháp này được dùng phổ biến trong các dụng cụ pH-mét là dụng cụ đo hoạt động của các ion hydro cũng như các thiết bị phân tích khí.

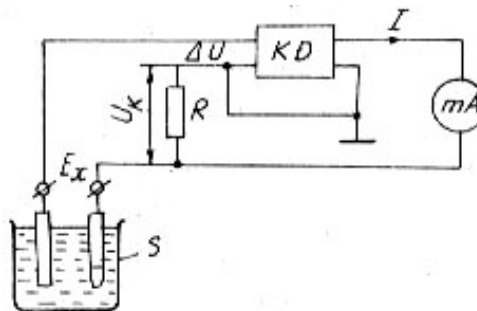


*Hình 19.3. Sơ đồ của một thiết bị phân tích khí với chuyển đổi Ganvanic dùng đo nồng độ thấp của Ôxi trong hỗn hợp khí*

Ở các thiết bị phân tích khí hiện đại được sử dụng thiết bị tự động khắc độ và kiểm tra bằng cách dùng Hydro là khí mang trong đó bổ sung một lượng Ôxi cho trước bằng điện phân và từ đó xác định theo dòng điện phân.

Hằng số thời gian của thiết bị được xác định trên cơ sở Ôxi khuếch tán và tốc độ diễn ra của quá trình trên các điện cực và tùy thuộc vào cấu trúc của chuyển đổi có thể đạt khoảng  $0,25 \div 5$  phút.

**Dụng cụ đo pH của dung dịch (pH-mét):** ngoài thiết bị trên, hình 19.4 là sơ đồ nguyên lý của dụng cụ đo pH của dung dịch (pH-mét), nó được sử dụng rộng rãi để kiểm tra các quá trình hóa học khác nhau:



*Hình 19.4. Sơ đồ nguyên lý của dụng cụ đo pH của dung dịch*

Dụng cụ này gồm có chuyển đổi Ganvanic và mạch đo, trong thực tế người ta dùng các chuyển đổi Ganvanic với các bán phần tử có cấu trúc khác nhau. Chọn loại nào là tùy theo giới hạn đo độ pH và điều kiện sử dụng cụ thể.

Sức điện động của chuyển đổi Ganvanic được đo bằng điện thế kế (cân bằng tự động hoặc bằng tay) hoặc milivônmet điện tử. Dụng cụ xây dựng theo nguyên lý bù. Ở đầu vào của bộ khuếch đại (KD) với phản hồi âm sâu, đặt sức điện động  $E_X$  của chuyển đổi Ganvanic S, khi đó  $\Delta U = E_X - U_k$  trong đó  $U_k$  là điện áp bù của mạch phản hồi của khuếch đại.

Khi hệ số khuếch đại đủ lớn  $E_X \approx U_k$  hoặc  $E_X \approx I.R$  do  $E_X = f(\text{pH})$ , dòng điện  $I = \frac{1}{R} f(\text{pH})$  và chỉ thị miliAmpemét chỉ giá trị độ pH cần đo.

Để bù tự động sai số nhiệt độ do sức điện động  $E_x$  thay đổi khi nhiệt độ trong môi trường thay đổi, điện trở  $R$  được thay bằng nhiệt điện trở đồng đặt trong dung dịch kiểm tra cùng với điện cực của chuyển đổi. Giá trị của nhiệt điện trở được chọn như thế nào đó để sức điện động  $E_x$  và điện áp bù  $U_k$  thay đổi do nhiệt độ dung dịch thay đổi được bù lẫn nhau.

*Ví dụ: pH mét điện tử (loại pH - 121) được xây dựng theo sơ đồ hình 20-4 có giới hạn đo pH từ  $-1 \div +14$ . Sai số cơ bản của dụng cụ  $\pm 0,05$  đơn vị pH. Chuyển đổi dùng trong pHmét là các điện cực thủy tinh (điện cực đo) và điện cực clo bạc (điện cực so sánh).*

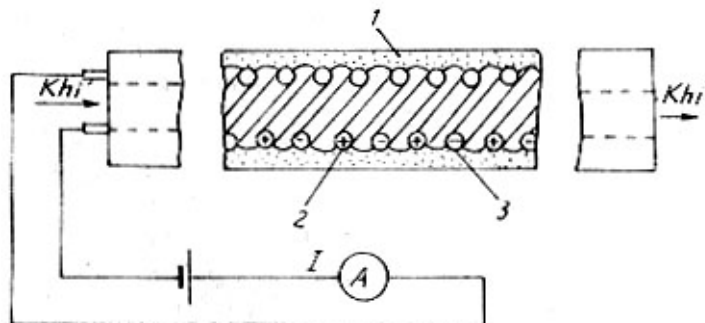
Để đo sức điện động của chuyển đổi Ganvaníc trong công nghiệp người ta dùng điện thế kế điều chỉnh tự động có điện trở vào rất lớn (không nhỏ hơn  $10^{10}\Omega$ ).

### 19.2.3. Phương pháp Culông:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp đo số lượng điện tích hoặc dòng điện khi điện phân chất cần nghiên cứu.

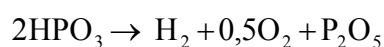
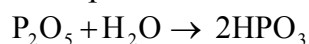
Để phép đo đạt độ chính xác cao người ta thường dùng phương pháp chuẩn độ, trong đó nồng độ được xác định theo dòng điện phân khi tách vật chất do phản ứng với thành phần đo.

Hình 19.5 là sơ đồ cấu tạo của thiết bị đo độ ẩm của chất khí:



Hình 19.5. Sơ đồ cấu tạo của thiết bị đo độ ẩm của chất khí

Chuyển đổi là một ống cách điện 1, đường kính không lớn lắm, ở mặt trong được đặt trong hai điện cực xoắn 2 và 3. Các điện cực và rãnh xoắn của chúng được phủ một màng mỏng Anhidritphốtphoric  $P_2O_5$ . Màng này có điện trở lớn ở dạng khô và điện trở được giảm khi hút ẩm. Khí cần đo được đưa qua ống với tốc độ không đổi, lúc đó liên tục diễn ra hai quá trình đó là: sự hút ẩm của màng để tạo thành axitphốtphoric và điện phân nước để tái sinh anhidricphốtphoric



Dòng điện phân  $I$  tỉ lệ với độ ẩm tuyệt đối của khí:

$$I = F \cdot z \cdot p \cdot q / M$$

với:  $F$  - hằng số Faraday

$M$  - trọng lượng phân tử nước

z - độ kiềm

p - lưu tốc của chất khí  $m^3/s$

q - độ ẩm tuyệt đối  $g/m^3$

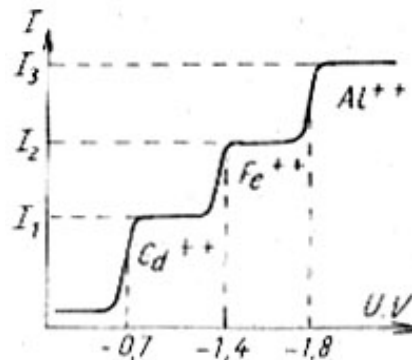
**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** phương pháp Culông được sử dụng đo nồng độ và thành phần của chất lỏng và chất khí cũng như để đo độ ẩm của khí. Các ẩm kế kiểu Culông cho phép đo hơi nước trong dải đo từ  $10^{-4} \div 1\%$  theo khối lượng với sai số  $\pm(5 \div 10)\%$ .

#### 19.2.4. Phương pháp phân cực:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp dựa trên hiện tượng phân cực, đây là một trong các phương pháp điện hoá nhạy nhất, nó cho phép phân tích dung dịch gồm nhiều thành phần.

Phân tích bằng cách lấy đặc tính Vôn-Ampe  $I = f(U)$  khi điện phân dung dịch cần nghiên cứu. Điện tích của một trong các điện cực (thường là Katốt) rất nhỏ so với điện cực khác.

Nếu dung dịch chứa các ion khác nhau thì đồ thị phân cực của nó là đường cong nhảy cấp. Mỗi một cấp đặc trưng cho một loại ion xác định (H.19.6):



Hình 19.6. Đồ thị phân cực của dung dịch chứa các ion khác nhau

Điện áp tương ứng với đoạn giữa của đoạn tăng đột ngột dùng để phân tích định tính, do giá trị của chúng tương ứng với các điện thế của ion tách ra, giá trị của nó được cho trong bảng chuyên dùng.

Dòng  $I_1, I_2, I_3, \dots$  phụ thuộc vào nồng độ ion tương ứng trong dung dịch và giá trị của chúng, dùng để phân tích định lượng.

Ngày nay các phân cực kí được dùng rộng rãi với điện cực giọt thuỷ ngân, trong đó Anốt là chất thuỷ ngân đổ đầy ở đáy chuyển đổi, katốt là ống thuỷ ngân mao dẫn có đường kính khoảng 1 mm để tạo thành các giọt thuỷ ngân luôn sạch và đều do đó phản ánh kết quả đo rất chính xác. Các chuyển đổi với điện cực thuỷ ngân dùng để phân tích các kation, có điện thế phân cực khoảng từ  $0 \div 3V$ .

Để phân tích các Anion và muối nóng chảy các điện cực thuỷ ngân được thay bằng các điện cực rắn như Platin, vàng, Niken. Mạch đo gồm có thiết bị tự động thay đổi điện áp phân cực, mạch đo dòng bằng phương pháp bù, thiết bị điều chỉnh để ghi và quan sát đồ thị phân cực, thiết bị tự động bù dòng điện ban đầu và điện áp rơi trên dung dịch.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** phân cực kí có độ nhạy rất cao khi điện áp phân cực một chiều được điều chế thành xoay chiều dạng hình sin hoặc hình

thang. Ngưỡng nhạy của phân cực kí như trên đạt  $10^{-7} \div 10^{-9}$  mol/l. Phân cực kí được khắc độ theo dung dịch chuẩn.

### 19.3. Phương pháp ion hóa.

**Nguyên lý hoạt động chung:** đây là phương pháp dựa trên sự ion hoá các chất cần phân tích và đo dòng điện ion hoá để xác định nồng độ của các chất đó.

**Phân loại:** dựa trên các phương pháp ion hoá được sử dụng phổ biến:

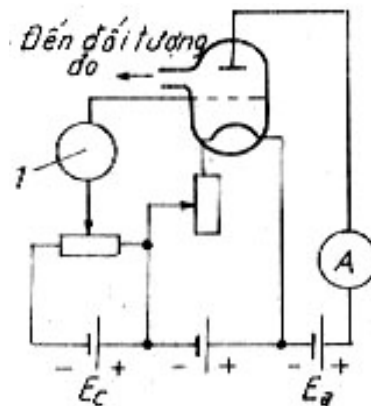
- Các chân không kế
- Khối phổ kế
- Các thiết bị phân tích ion hoá nhiệt

Trong các thiết bị đo chân không có ba loại chuyển đổi chính:

- *Chuyển đổi tự phát xạ điện tử với katốt lạnh:* sự ion hoá chất khí xảy ra dưới tác dụng của điện áp cao.
- *Chuyển đổi phát xạ nhiệt điện tử:* quá trình ion hoá do katốt bị đốt nóng làm các điện tử bắn ra với gia tốc với năng lượng đến 15eV, đủ để ion hoá chất khí.
- *Chuyển đổi phóng xạ ion:* là các chuyển đổi sử dụng các nguồn bức xạ  $\alpha$  và  $\beta$  để ion hoá chất khí với chu kỳ bán phân huỷ lớn.

#### 19.3.1. Chân không kế katốt đốt nóng (kiểu chuyển đổi phát xạ nhiệt điện tử):

**Nguyên lý hoạt động:** có sơ đồ cấu tạo như hình 19.7:



Hình 19.7. Sơ đồ cấu tạo của chân không kế katốt đốt nóng

Khi trị số điện áp Anốt và dòng đốt không thay đổi thì dòng ion hoá đo bằng dụng cụ 1 tỉ lệ với nồng độ của chất khí ở trong đèn.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng của chân không kế katốt đốt nóng:** dải đo của chân không kế như trên (BII-3) khoảng  $3.10^{-5} \div 0,15 \text{ N/m}^2$ . Khi áp suất lớn hơn  $0,15 \text{ N/m}^2$  có thể làm cháy katốt. Độ nhạy chuyển đổi là  $75 \mu\text{A/N/m}^2$ .

Độ nhạy của các chân không kế có thể tăng 1÷2 cấp nếu dùng các chuyển đổi "từ phóng điện" là các chuyển đổi dưới tác dụng của từ trường, chiều dài hành trình di chuyển của các điện tử tăng lên. Các chuyển đổi này có thể dùng đo độ chân không từ  $15.10^{-4}$  đến  $150 \text{ N/m}^2$ .

Nhược điểm của các chân không kế ion là sự phụ thuộc của dòng ion với các loại khí khác nhau và chịu ảnh hưởng của từ trường ngoài.

Sai số đạt được  $\pm 30\%$



### 19.3.2. Chân không kế kiểu chuyển đổi phóng xạ iôn:

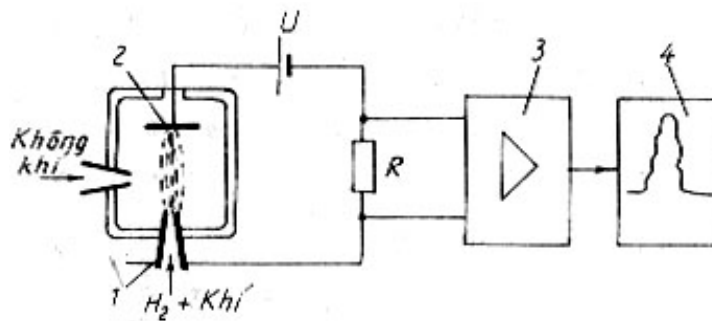
**Nguyên lý hoạt động:** gồm có bình iôn hóa và mạch đo. Cửa vào của khuếch đại được lắp chung cùng một vỏ với chuyển đổi và thường là các khuếch đại điện lượng. Trong bình iôn hoá có nguồn bức xạ  $\alpha$  và điện cực thu các dòng iôn. Bình iôn hoá được nối với đối tượng đo độ chân không qua một ống nối.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** ưu điểm của loại chân không kế này là quan hệ giữa dòng điện iôn hoá và nồng độ của chất khí cần đo có độ tuyến tính trong một dải rộng từ 0,1 đến  $25 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$  do đó phản ánh được chính xác kết quả đo.

### 19.3.3. Phương pháp iôn hoá nhiệt:

Muốn đạt độ nhạy cao hơn nữa có thể dùng phương pháp iôn hoá nhiệt: dựa trên sự iôn hoá các phân tử của chất cần nghiên cứu trong khí hydro cháy.

**Nguyên lý hoạt động:** hình 19.8 là sơ đồ cấu trúc của dụng cụ dùng để phân tích nồng độ các chất khí:



Hình 19.8. Sơ đồ cấu trúc của dụng cụ dùng để phân tích nồng độ bằng phương pháp iôn hoá nhiệt

Khí hydro sạch cháy trong không khí hầu như không tạo thành các iôn do ngọn lửa hydro có điện trở rất lớn ( $10^{12} \div 10^{14} \Omega$ ), nhưng nếu cùng đưa vào với hydro chất khí cần nghiên cứu, do cháy và phân nhiệt sẽ tạo ra hiện tượng iôn hoá phân tử của hợp chất đó và điện trở giữa các điện cực 1 và 2 của chuyển đổi bị giảm xuống và dòng điện tăng lên.

Điện áp rơi trên điện trở R được đưa vào khuếch đại 3, ra dụng cụ tự ghi 4 để ghi lại kết quả đo.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** phương pháp này cho phép phát hiện được nồng độ rất thấp của các hợp chất hữu cơ đưa vào chuyển đổi với tốc độ  $10^{-12} \div 10^{-14} \text{ g/s}$ .

### 19.3.4. Khối phổ kế:

Để phân tích hợp chất có nhiều thành phần có thể dùng dụng cụ phân tích khối phổ trong đó cũng sử dụng phương pháp iôn hoá.

**Nguyên lý hoạt động:** hình 19.9 là sơ đồ nguyên lý của một khối phổ kế:

Khí phân tích được đưa vào nguồn phân tích 1 gắn ở đầu bình chân không 3. Dưới tác dụng của điện cực katốt 2, các phân tử khí được iôn hóa và nhờ có hệ thống tập trung 6 (đặt điện áp tăng tốc U) mà các phân tử iôn hoá hướng vào từ trường đồng nhất của nam châm điện từ 4, vectơ cảm ứng từ B của nó có hướng vuông góc với mặt phẳng cắt.

Iôn của các thành phần khác nhau có điện tích dương e giống nhau nhưng khối

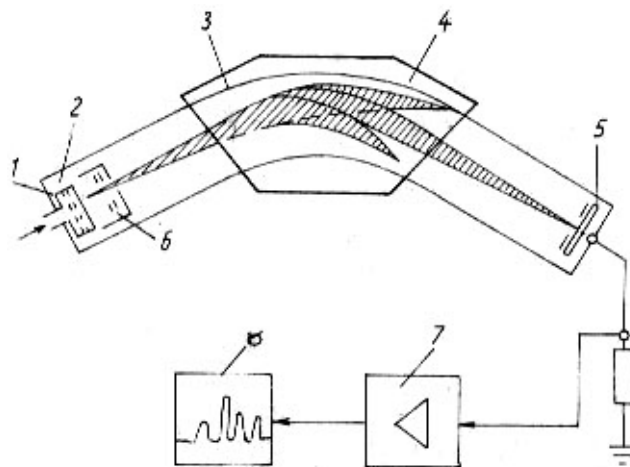
lượng  $m_i$  khác nhau, dưới tác dụng của từ trường sẽ được phân chia thành những chùm riêng rẽ theo khối lượng và có quỹ đạo với các bán kính khác nhau phụ thuộc vào  $m_i$  biểu diễn theo phương trình:

$$r_i = \sqrt{\frac{2Um_i}{eB}}$$

Bằng cách thay đổi từ cảm B hoặc điện áp tăng tốc U, các chùm iôn có khối lượng giống nhau tương ứng với thành phần đo của hợp chất sẽ được đưa vào bộ thu dòng iôn 5. Dòng này được khuếch đại nhờ bộ khuếch đại 7 và đưa vào thiết bị ghi 8.

Theo trục hoành là thang đo khối lượng, còn diện tích của các khối lượng riêng rẽ đặc trưng cho hàm lượng thành phần tương ứng của các chất.

Chất rắn khi phân tích cần phải được bay hơi sơ bộ trong nồi chuyên dùng.



*Hình 19.9. sơ đồ nguyên lý của một khối phổ kế  
(sử dụng phương pháp iôn hoá)*

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** thông số cơ bản của các khối phổ kế là dải chỉ số khối lượng, nó nằm trong khoảng từ 1 đến 600 m.e (đơn vị khối lượng).

Khả năng cho phép các khối phổ kế có thể đạt đến 50 ÷ 100 độ chia. Để phân tích nồng độ khác nhau rất ít theo khối lượng ( $\text{CO} - \text{N}_2$ ;  $\text{D}_2 - \text{He}^4$ ;  $\text{H}^2 - \text{D}$ ) người ta sử dụng khối phổ kế có 1000 độ chia. Ngưỡng nhạy của nó nằm trong khoảng 0,1 ÷ 0,0001% thể tích. Hàm lượng nhỏ nhất của thành phần khí phân tích chất rắn là  $10^{-3}\text{g}$  (khi 100% iôn hoá và dùng bộ nhân điện tử để khuếch dòng một chiều).

Khi phân tích thành phần phân tử, sai số của thiết bị phân tích khối phổ khoảng 2 - 3%.

Thực chất của thiết bị phân tích khí phổ là để phân tích tự động, liên tục chất khí và điều khiển quá trình công nghệ.

#### 19.4. Phương pháp phổ.

**Nguyên lý hoạt động chung:** phương pháp phổ là phương pháp dựa trên khả năng hấp thụ, bức xạ, tán xạ, phản xạ hoặc khúc xạ có chọn lọc của các chất khác nhau với các loại bức xạ khác nhau. Đây là nhóm các phương pháp sử dụng phổ rộng có chiều dài sóng từ dải âm thanh  $10^3\text{Hz}$  đến độ dài sóng của các tia bức xạ,



Ronghen, Gama ( $10^{18}\text{Hz}$ ).

**Phân loại:** tùy thuộc vào dải sóng, các phương pháp phổ được chia thành:

- Phương pháp điện thanh
- Phương pháp siêu âm
- Phương pháp phổ kế vô tuyến
- Phương pháp điện quang
- Phương pháp phóng xạ

#### 19.4.1. Phương pháp điện thanh:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp dựa trên sự phụ thuộc tốc độ của âm thanh vào thành phần và nồng độ của chất trong môi trường nghiên cứu dùng để phân tích khí nhị phân.

Ví dụ để xác định nồng độ của ôxi trong hợp chất nitơ cũng như dùng đo độ ẩm.

#### 19.4.2. Phương pháp siêu âm:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp dựa trên độ khác nhau về độ suy giảm hoặc tốc độ lan truyền của dao động siêu âm trong các môi trường lỏng và khí khác nhau.

*Ví dụ dùng phân tích hợp chất hữu cơ và khí có chứa hydro do tốc độ lan truyền của siêu âm trong hydro lớn gấp 4 lần trong không khí.*

Các dụng cụ sử dụng phương pháp trên gồm có nguồn bức xạ âm thanh hoặc nguồn bức xạ siêu âm và bộ thu dùng để biến đổi các dao động thành tín hiệu điện. Giữa nguồn bức xạ và bộ thu đặt chất cần nghiên cứu.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** nhờ phương pháp này có thể phân tích các chất có khối lượng lớn như đo độ ẩm trong các kiện bông.

#### 19.4.3. Phương pháp phổ kế vô tuyến:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân, cộng hưởng thuận từ điện tử và quang phổ sóng cực ngắn.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** các phương pháp này được ứng dụng rộng rãi để nghiên cứu tính chất của các hạt nhân, các nguyên tử, các tinh thể và còn để nghiên cứu các tính chất lý hoá khác.

Trong các thiết bị ứng dụng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân có thể dùng để đo các đại lượng khác nhau như đo cảm ứng từ, đo độ ẩm trong dải từ 5÷80% ở vật rắn với sai số 0,2÷0,5% hoặc đo nồng độ của nước mềm ( $\text{H}_2\text{O}$ ) và nước cứng ( $\text{D}_2\text{O}$ ) với sai số tương đối 2÷3 % có hàm lượng tuyệt đối của một trong các thành phần từ 0,01% và lớn hơn.

Một ứng dụng khác của phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân là phân tích hợp chất có nhiều thành phần. Phương pháp này có thể đo thành phần của một số chất lỏng vô cơ và hữu cơ chứa Hydro, Flo, Fôtfo với sai số  $\pm 1\%$ .

Phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân còn dùng để nghiên cứu độ dài phổ của các hạt nhân nguyên tử khác nhau cũng như chiều cao của các phổ hạt nhân Hydro, Flo và cho phép đo trong dải nhiệt độ từ  $-150^\circ\text{C}$  ÷  $+200^\circ\text{C}$ .

**Phương pháp cộng hưởng thuận từ điện tử:** là một trong các phương pháp có độ nhạy cao để phân tích các chất thuận từ có số lượng rất nhỏ. Phương pháp này

dùng để phân tích các chất mà những phân tử của nó có những điện tử không ghép đôi vì vậy vỏ điện tử có mômen từ. Những chất như vậy là những phân tử chuyển tiếp, chất hữu cơ có gốc tự do, những tinh thể chiếu sáng...

Phương pháp cộng hưởng thuận từ điện tử rất giống với phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân nhưng do mômen từ của các điện tử lớn gấp 1000 lần mômen từ của hạt nhân, spin của điện tử bằng  $1/2$  nên sự cộng hưởng điện tử thường quan sát được trong dải độ dài sóng centimét và milimét.

**Phương pháp quang phổ sóng cực ngắn:** có nhiều thuận lợi khi phân tích chất khí. Phương pháp này dựa trên sự tương tác giữa mômen ngẫu cực điện của phân tử với trường điện tạo bởi máy phát tần số dẫn đến sự hấp thụ năng lượng của máy phát. Sự hấp thụ này có đặc tính cộng hưởng. Vì vậy theo tần số cộng hưởng có thể phân tích định tính và theo biên độ của tín hiệu hấp thụ dùng để phân tích định lượng.

#### 19.4.4. Phương pháp điện quang:

Là phương pháp dựa trên sự hấp thụ có chọn lọc tia bức xạ hoặc tán xạ ánh sáng của thành phần chất cần phân tích trong dải sóng siêu âm và hồng ngoại.

Phổ biến là hai phương pháp sau:

##### a) Phương pháp phổ hồng ngoại (phương pháp quang âm):

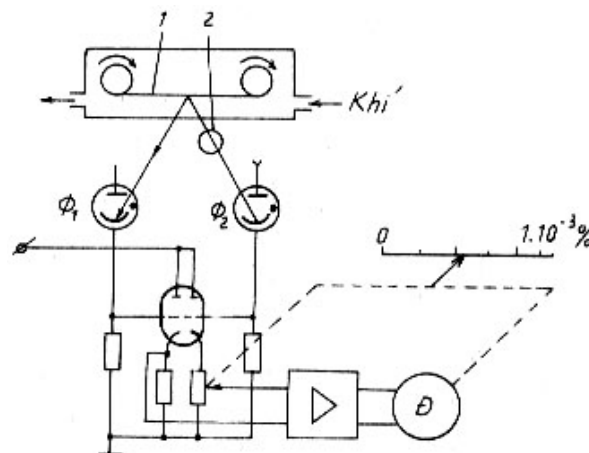
**Nguyên lý hoạt động:** dựa trên sự hấp thụ chọn lọc các bức xạ hồng ngoại tần số thấp của các chất khí khác nhau và nhờ Micrôphôn biến đổi dao động âm thanh thành tín hiệu điện.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** phương pháp này được sử dụng rộng rãi để phân tích các chất khí và hơi có đặc tính hấp thụ thấp trong phần phổ hồng ngoại ( $\lambda = 0,74\mu\text{m} \div 12\mu\text{m}$ ). Để phân tích  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  và thủy ngân người ta dùng những chất hấp thụ bức xạ chọn lọc trong dải phổ siêu âm.

##### b) Phương pháp so màu:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp trong đó nồng độ được xác định theo mức độ nhuộm của các chất cần phân tích, sau đó nhờ các phần tử quang điện hay quang điện trở mà tín hiệu được đưa ra chỉ thị.

Hình 19.10 là sơ đồ thiết bị phân tích khí so màu bằng cách đo độ nhuộm của băng chỉ thị 1 phụ thuộc vào nồng độ của thành phần khí cần đo:



Hình 19.10. sơ đồ thiết bị phân tích khí so màu bằng cách đo độ nhuộm của các chất cần phân tích

Trong dụng cụ này người ta sử dụng phương pháp so sánh dòng ánh sáng của đèn 2 phản chiếu từ băng chỉ thị với dòng ánh sáng trực tiếp cũng từ đèn 2 qua hai phần tử quang điện  $\Phi_1$  và  $\Phi_2$  và tự động cân bằng. Thiết bị phân tích khí trên dùng để đo nồng độ rất thấp của lớp khí ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  v.v...).

Do chúng có độ nhạy cao, có thể nhuộm nhanh trong khoảng thời gian nào đó (chu kỳ đo nhanh) chọn chất chỉ thị thích hợp gây phản ứng với thành phần của hợp chất có thể nhận được độ chọn lọc cao.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** đây là phương pháp được sử dụng rộng rãi để đo chất lỏng và khí trong môi trường nhuộm.

Ngưỡng nhạy của thiết bị phân tích khí là  $10^{-5}\%$  khối lượng.

Sai số cơ bản  $\pm 10\%$ . Khoảng thời gian phân tích là 2,5; 5; 10 phút.

#### 19.4.5. Phương pháp phóng xạ:

**Nguyên lý hoạt động:** là phương pháp dựa trên sự khác nhau về mức độ hấp thụ hoặc phản xạ các tia bức xạ rơnghen và các tia phóng xạ của thành phần chất phân tích.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** phương pháp phóng xạ thường được dùng để phân tích các chất lỏng nhị phân, để xác định nồng độ của các nguyên tố nặng trong dung dịch cũng như để đo độ ẩm của đất, than, bùn và vật liệu xây dựng.

Khi đo độ ẩm thường người ta dùng phương pháp làm suy giảm tia  $\beta$  và  $\gamma$  hoặc phương pháp notrôn dựa trên khả năng làm chậm những notrôn chuyển động nhanh của hạt nhân hydro biến chúng thành nhiệt năng.

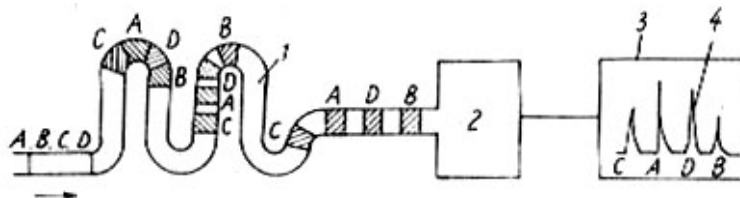
Trong dải 0 - 40% độ ẩm sai số của phương pháp này khoảng  $\pm 2\%$ .

### 19.5. Phương pháp sắc ký.

#### 19.5.1. Nguyên lý hoạt động:

Khi phân tích những hợp chất phức tạp người ta thường dùng phương pháp sắc kí.

Phương pháp này thực hiện bằng cách chia hợp chất thành các thành phần riêng rẽ nhờ hiện tượng hút. Hợp chất khí phân tích được chuyển dịch nhờ các khí mang ở dạng khí hoặc hơi qua ống dài nhỏ (cột sắc kí 1) chứa đầy chất hút tập trung không di chuyển (H. 19.11):



Hình 19.11. Sơ đồ khối nguyên lý dụng cụ phân tích hợp chất bằng phương pháp sắc ký

Do sự làm chậm có lựa chọn được thực hiện bằng chất hút các thành phần bị hút ít (B, D) đi qua trước, còn những chất hoà tan tốt (C, A) bị giữ lại sau, do đó có sự phân chia hợp chất thành các thành phần khác nhau, những thành phần này được di chuyển qua cột sắc kí thành những vùng riêng rẽ và theo trình tự được dẫn đi bằng khí mang đến chuyển đổi 2, đó là những chuyển đổi nhiệt điện, ion

hoá, phóng xạ và một số loại khác.

Tín hiệu ở đầu ra của chuyển đổi được ghi bằng các dụng cụ tự ghi 3. Đường cong (sắc phổ) 4 gồm những đỉnh riêng rẽ, mỗi đỉnh tương ứng với một thành phần nhất định. Mỗi thành phần được đưa ra khỏi cột với thời gian khác nhau, còn nồng độ khối của chúng được xác định theo tỉ số diện tích của mỗi khoảng nhọn với diện tích của tất cả sắc phổ.

#### 19.5.2. Phân loại các phương pháp sắc ký phân tích khí:

Một số phương pháp sắc ký phân tích khí khác nhau là:

- **Phương pháp hấp thụ khí:** dùng để phân tích hợp chất chứa khí có nhiệt độ sôi thấp ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ), chất hút là đá xốp cứng (gạch chịu lửa).
- **Phương pháp khí lỏng:** là phương pháp dùng để phân tích các hợp chất phức tạp gồm các thành phần gần với nhiệt độ sôi. Chất hút là chất lỏng không bay hơi quét lên chất xốp cứng.
- **Phương pháp sắc nhiệt kí:** là phương pháp thực hiện với các nhiệt độ khác nhau của cột sắc kí, nhờ đó tăng tốc độ nhạy và độ chọn lọc.
- **Phương pháp mao dẫn:** là phương pháp tách hợp chất ở cột mao dẫn có chiều dài 20÷300m, bên trong thành của nó được thấm ướt chất lỏng không bay hơi. Phương pháp này cho phép phân tích nhanh với các thành phần nhỏ của khí.

Trong các sắc kí hiện đại để xác định diện tích của các sắc phổ người ta dùng các bộ biến đổi tương tự số để nhận được kết quả đo ở dạng số.

### 19.6. Phương pháp nhiệt từ và điện dung.

#### 19.6.1. Phương pháp phân tích nhiệt:

**Nguyên lý hoạt động:** phương pháp phân tích nhiệt là phương pháp đo tính chất nhiệt hoặc xác định sự thay đổi nhiệt độ với sự thay đổi tính chất lý - hoá khác nhau của các chất.

Phương pháp được sử dụng rộng rãi là phương pháp dựa trên sự phụ thuộc vào độ dẫn nhiệt của thành phần trong hợp chất khí và nồng độ của thành phần ấy. Phương pháp này dùng để đo nồng độ  $H_2$ ,  $He$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$  vì các chất trên đó dẫn nhiệt rất khác nhau, ngoài ra còn dùng để đo độ chân không.

Chuyển đổi trong các bộ phận tích phân khí là các nhiệt điện trở Platin được đốt nóng bằng dòng điện.

Sự thay đổi nồng độ của thành phần đo trong hợp chất khí làm thay đổi độ truyền nhiệt và nhiệt độ của nhiệt điện trở do đó điện trở của nó thay đổi.

Hình 19.12 là sơ đồ của thiết bị phân tích khí với mạch cầu tự động:

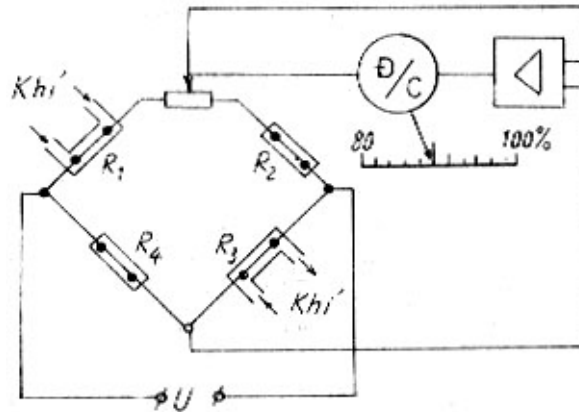
Hai nhiệt điện trở  $R_1$  và  $R_3$  đặt trong hộp có hợp chất khí phân tích đi qua. Hai nhánh còn lại của cầu là hai nhiệt điện trở  $R_2$  và  $R_4$  đặt trong hộp kín chứa hợp chất khí có nồng độ đã biết trước, tương ứng với giá trị đầu ra của thang đo. Cách bố trí như trên cho phép giảm được sai số của dụng cụ.

**Đặc điểm và phạm vi ứng dụng:** thiết bị phân tích khí theo nhiệt dẫn cho phép đo được ở dải rộng sự thay đổi nồng độ của khí bất kỳ mà nhiệt dẫn của nó khác với nhiệt dẫn của các thành phần khác.

Sai số cơ bản của thiết bị trên khoảng  $\pm(1\div5)\%$ , quán tính đo 1÷5 phút.

Nhược điểm là độ chọn lọc yếu.

Độ nhạy của thiết bị có thể tăng khi sử dụng các nhiệt điện trở bán dẫn (Tecmito) và thường được chế tạo thành các chân không kế nhiệt điện.



*Hình 19.12. Sơ đồ của thiết bị phân tích khí với mạch cầu tự động*

Để phân tích các khí đốt ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , Etylen, hơi xăng...) người ta sử dụng phương pháp nhiệt hoá, đo nhiệt độ của phản ứng cháy. Chất xúc tác để xảy ra phản ứng cháy là các chuyển đổi nhiệt điện trở platin được đốt nóng đến  $400\div 500^\circ\text{C}$  bằng dòng điện. Một số thiết bị khác người ta dùng chất xúc tác riêng còn chuyển đổi nhiệt dùng để đo hiệu ứng nhiệt do chất khí cháy.

Một trong những ứng dụng khác của thiết bị trên là đo độ ẩm theo "điểm sương". Phương pháp này thực hiện đo hiệu nhiệt độ của hai nhiệt điện trở: Nhiệt điện trở khô đặt trong môi trường cần đo và nhiệt điện trở ẩm được thấm nước và đặt cân bằng nhiệt động với môi trường đo. Độ ẩm của môi trường này càng giảm thì sự bay hơi trên bề mặt nhiệt điện trở thấm ướt càng mạnh và nhiệt độ của nó càng giảm do trong quá trình bay hơi nhiệt lượng bị lấy đi.

#### **19.6.2. Phương pháp phân tích theo độ từ thẩm và độ thẩm điện môi:**

Là các phương pháp dùng để xác định nồng độ của các thành phần có các thông số khác nhau.

Thiết bị phân tích khí từ dùng để phân tích khí nitơ và ôxi, các chất trên có độ nhạy cảm lớn hơn các chất khí khác.

Các ẩm kế điện dung là các dụng cụ dùng chuyển đổi điện dung để đo độ ẩm của các vật rắn và các chất khí khác nhau.