

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG NGHIỆP HÀ NỘI

PGS.TS. NGUYỄN TRƯỜNG SƠN (Chủ biên)
Nguyễn Thị Hồng Linh, Bùi Thế Vĩnh

GIÁO TRÌNH
HOÁ PHÂN TÍCH

Năm 2007

Lời nói đầu

Giáo trình “ Hoá phân tích ” này được biên soạn trên cơ sở đề cương môn học chính thức dùng cho khối ngành Nông- Lâm- Ngư nghiệp đã được Trường Đại học Nông nghiệp I duyệt (Quyết định QĐ 25/2004/QĐ-ĐH1 ngày 14. 1. 2004).

Giáo trình nhằm cung cấp cho sinh viên những kiến thức cơ bản về Hoá phân tích và dành cho sinh viên khối Nông Lâm Ngư nghiệp.

Để tiếp thu được những nội dung trình bày trong giáo trình, yêu cầu sinh viên phải có kiến thức về toán học cao cấp, toán xác suất thống kê, vật lí học, hoá học đại cương, hoá học vô cơ và hoá học hữu cơ.

Dù đã rất cố gắng để cho giáo trình có nhiều thông tin, dễ đọc và dễ tiếp thu, song, không thể tránh khỏi những khiếm khuyết, chúng tôi rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của bạn đọc và đồng nghiệp để khi tái bản giáo trình được hoàn thiện hơn.

Hà Nội, 2006

Các tác giả

Bảng kí hiệu

Kí hiệu	Tiếng Việt
A	độ hấp thụ quang
C	nồng độ
D	mật độ quang
Đ	đương lượng gam
E	thế điện cực, hiệu điện thế
E%	phần trăm chiết
e	electron
e%	sai số phần trăm
I	cường độ ánh sáng
Ind	chỉ thị
K	hằng số cân bằng
K'	hằng số cân bằng biểu kiến, hằng số cân bằng thực nghiệm
L	phối tử, ligand
l	chiều dài
l	lít
λ	bước sóng ánh sáng
M	nồng độ mol/lít (nồng độ phân tử gam)
M	kim loại M
M	khối lượng mol phân tử (phân tử gam), khối lượng mol ion (iongam),
N	nồng độ đương lượng gam
p	-lg
ppb	một phần tỉ
ppm	một phần triệu
Q	hệ số phân bố
q	tỉ số phân bố
T	tích số tan
T%	độ truyền quang
TKHH	tinh khiết hoá học
TKPT	tinh khiết phân tích
TK	tinh khiết
w	khối lượng

Mục lục	Trang
Lời nói đầu	1
Bảng kí hiệu	2
Chương I: Các khái niệm cơ bản của Hoá phân tích	6
1. Hoá phân tích và vai trò của nó	6
2. Phân loại phương pháp phân tích	6
2.1. Phân loại theo bản chất của phương pháp phân tích	6
2.2. Phân loại theo khối lượng và lượng chứa của chất phân tích trong mẫu	8
2.3. Chọn lựa phương pháp phân tích	8
3. Các bước cơ bản trong Hoá phân tích	8
4. Lấy mẫu và xử lí mẫu phân tích	9
4.1. Lấy mẫu	9
4.2. Lập hồ sơ mẫu	10
4.3. Khoáng hoá mẫu	10
5. Hoá phân tích định tính	11
5.1. Phân tích định tính các hợp chất vô cơ bằng phương pháp hoá học	11
5.2. Phân tích định tính các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp hoá học	16
5.3. Phân tích định tính các hợp chất bằng phương pháp công cụ	17
6. Hoá phân tích định lượng	18
7. Dụng cụ, thiết bị đo và hoá chất	18
7.1. Dụng cụ thuỷ tinh	18
7.2. Thiết bị đo	19
7.3. Hoá chất sạch, nước cất	21
8. Một số loại nồng độ dung dịch thường dùng trong Hoá phân tích	21
Câu hỏi ôn tập, bài tập	23
Chương II: Phân tích khối lượng	24
1. Các khái niệm cơ bản trong phân tích khối lượng	24
1.1. Phương pháp tách	24
1.2. Phương pháp chưng cất hoặc đốt cháy	24
1.3. Phương pháp nhiệt phân	24
1.4. Phương pháp kết tủa (Phương pháp phân tích khối lượng kết tủa)	25
2. Phương pháp phân tích khối lượng kết tủa	26
2.1. Yêu cầu của dạng kết tủa	26
2.2. Yêu cầu của dạng cân	30
2.3. Sự gây bẩn kết tủa	31
2.3. Một số kĩ thuật trong phương pháp phân tích khối lượng kết tủa	32
2.4. Một số ứng dụng cụ thể	35
2.5. Ưu nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng kết tủa	37
Câu hỏi ôn tập, bài tập	38
Chương III: Phân tích thể tích	39
1. Những khái niệm cơ bản về phân tích thể tích	39
2. Yêu cầu của phản ứng chuẩn độ	40
3. Phân loại phương pháp chuẩn độ	41
3.1. Phân loại phương pháp chuẩn độ theo loại phản ứng	41

	Trang
3.2. Phân loại phương pháp theo cách tiến hành chuẩn độ	43
4. Cách pha dung dịch tiêu chuẩn	45
5. Cách tính kết quả phân tích	47
6. Đường chuẩn độ	48
6.1. Định nghĩa	48
6.2. Đường chuẩn độ trung hoà	48
6.3. Đường chuẩn độ oxi hoá khử	63
6.4. Đường chuẩn độ kết tủa	67
6.5. Đường chuẩn độ tạo phức	70
6.6. Nhận xét chung về đường chuẩn độ. Ứng dụng của đường chuẩn độ	73
7. Chỉ thị	74
7.1. Phân loại chỉ thị	75
7.2. Khoảng đổi màu của chỉ thị	75
7.3. Nguyên tắc chọn chỉ thị	77
8. Các phép chuẩn độ thường dùng	78
8.1. Chuẩn độ trung hoà	78
8.2. Chuẩn độ oxi hoá khử	79
8.3. Chuẩn độ kết tủa	83
8.4. Chuẩn độ complexon	85
9. Ưu nhược điểm của phương pháp phân tích thể tích	88
Câu hỏi ôn tập, bài tập	89
Chương IV: Phân tích công cụ	91
1. Phân loại phương pháp	91
1.1. Nhóm các phương pháp quang học	91
1.2. Nhóm các phương pháp điện tử	92
1.3. Nhóm các phương pháp tách	92
1.4. Nhóm các phương pháp nhiệt	92
2. Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử vùng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy	92
2.1. Cơ sở lý thuyết của phương pháp so màu	93
2.2. Yêu cầu đối với phức chất màu	95
2.3. Phổ hấp thụ và chọn bước sóng đo	97
2.4. Đo so màu	99
3. Phương pháp đo điện thế	101
3.1. Đặt vấn đề	101
3.2. Điện cực	101
3.3. Đo điện thế	103
3.4. Ứng dụng phương pháp đo điện thế trong phân tích	104
4. Phương pháp chiết	105
4.1. Khái niệm	105
4.2. Chiết chất rắn bằng chất lỏng	105
4.3. Chiết chất lỏng bằng chất lỏng	105
Câu hỏi ôn tập, bài tập	106
Chương V: Sai số trong Hoá phân tích	108
1. Sai số	108
1.1. Phân loại sai số	108

1.2. Biểu diễn kết quả phân tích và sai số	103
2. Lí thuyết về sai số	111
3. Độ đúng, độ chính xác và độ tin cậy của kết quả phân tích	112
3.1. Độ đúng	112
3.2. Độ chính xác	112
3.3. Độ tin cậy	112
4. Tính toán sai số hệ thống	113
4.1. Sai số hệ thống do sự cân bằng của phản ứng hoá học gây nên	113
4.2. Sai số hệ thống do chỉ thị gây nên	114
Câu hỏi ôn tập, bài tập	116
Tài liệu tham khảo	117
Các bảng phụ lục	118

CHƯƠNG I

CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA HOÁ PHÂN TÍCH

1. HOÁ PHÂN TÍCH VÀ VAI TRÒ CỦA NÓ

Hoá phân tích là môn khoa học ứng dụng sử dụng các kiến thức của Hoá vô cơ, Hoá hữu cơ, Hoá lí, Hoá sinh, Vật lí... nhằm trả lời câu hỏi vật chất nghiên cứu được cấu tạo từ các thành phần nào và hàm lượng của từng thành phần đó là bao nhiêu.

Hoá phân tích đã được sử dụng từ rất lâu trong Hoá học nói chung. Song, phải từ thế kỉ 17, với những cơ sở bắt đầu từ các công trình của R. Boyl và sau đó là của M. V. Lomonosov, A. L. Lavoisier và R. Fresen, Hoá phân tích mới trở thành một ngành khoa học riêng biệt. Trong những thế kỉ tiếp theo, các nhà khoa học đã không ngừng phát triển ngành học này theo hướng phân tích nhanh hơn, chính xác hơn, tự động hoá hơn và giá thành rẻ hơn. Chính vì thế, ngoài các phương pháp phân tích hoá học thông thường, các phương pháp phân tích bằng công cụ đã phát triển mạnh mẽ và trở thành bộ phận không thể thiếu của phân tích hiện đại như các phương pháp: quang phổ, sắc kí, cực phổ...

Trong thực tế, Hoá phân tích thâm nhập vào nhiều lĩnh vực khoa học và là công cụ nghiên cứu của chúng; ngoài ra, nó cũng chiếm một vị trí quan trọng trong sản xuất.

Hoá phân tích thường được chia thành hai phần Hoá phân tích định tính và Hoá phân tích định lượng. *Nhiệm vụ của Hoá phân tích định tính là xác định vật chất nghiên cứu được cấu tạo từ các thành phần nào, còn của Hoá phân tích định lượng là xác định hàm lượng của các thành phần cấu tạo nên vật chất nghiên cứu.*

2. PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Có nhiều phương pháp phân tích, để tiện cho sự chọn lựa, trong Hoá phân tích, thường chia các phương pháp phân tích theo hai cách: dựa trên bản chất của phương pháp phân tích và hàm lượng chất cần phân tích chứa trong mẫu.

2.1. Phân loại theo bản chất của phương pháp phân tích

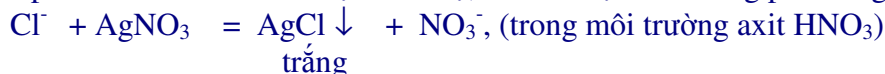
Khi phân tích, thường sử dụng các tính chất hoá học, tính chất vật lí và các công cụ đo khác nhau để tiến hành phân tích. Do đó, có các phương pháp: phân tích hoá học, phân tích hoá lí, phân tích vật lí, phân tích sinh hoá... Các phương pháp này được chia thành 3 nhóm chính:

- Phương pháp phân tích hoá học.
- Phương pháp phân tích bằng công cụ.
- Phương pháp phân tích sinh hoá.

Trong đó các phương pháp phân tích hoá học và phân tích bằng công cụ là thông dụng nhất.

a. Phương pháp phân tích hoá học

Thường được gọi ngắn gọn là phân tích hoá học, ở đây, sử dụng các phản ứng hoá học thích hợp để phân tích chất cần xác định. Ví dụ, khi xác định Cl^- dùng phản ứng:



Sự xuất hiện kết tủa trắng cho biết trong mẫu có ion clorua, còn khối lượng kết tủa cho biết hàm lượng của ion clorua trong mẫu. Phản ứng trên được gọi là *phản ứng phân tích*, dung dịch AgNO₃ được gọi là *dung dịch thuốc thử*.

Phương pháp phân tích hoá học có ưu điểm: có độ chính xác cao, dụng cụ phân tích đơn giản. Tuy nhiên, trong phân tích dùng mắt để quan sát các hiện tượng đã xảy ra, nên phương pháp có độ nhạy không cao, chỉ có thể phân tích được các chất khi hàm lượng của nó trong mẫu lớn hơn 10⁻² % (bảng B. 1.1), ngoài ra không thể tự động hoá được quá trình phân tích. Trong nhóm các phương pháp hoá học có các phương pháp: *phương pháp phân tích khối lượng (chương II)* và *phương pháp phân tích thể tích (chương III)*.

b. Phương pháp phân tích bằng công cụ

Còn được gọi ngắn gọn là phân tích công cụ (chương IV). Gồm các phương pháp phân tích hoá lí và phân tích vật lí.

***Phương pháp hoá lí**

Ở đây, dùng các công cụ để đo các đại lượng vật lí có liên quan đến phản ứng hoá học đã xảy ra. Ví dụ: dùng điện cực bạc để đo điện thế dung dịch của phản ứng giữa ion Cl⁻ và AgNO₃ nói trên, giúp theo dõi được diễn biến của phản ứng... Phương pháp hoá lí có độ nhạy khá cao, cho phép xác định được các mẫu với hàm lượng của chất phân tích nhỏ tới 10⁻⁶ % (bảng B.1.1). Ví dụ: *phương pháp so màu, phương pháp cực phổ ...*

*** Phương pháp vật lí**

Ở đây, sử dụng các công cụ để đo các đại lượng vật lí có liên quan đến thành phần cần phân tích. Phương pháp có độ nhạy rất cao, cho phép phân tích các thành phần rất nhỏ trong mẫu, chỉ chiếm khoảng 10⁻⁸ - 10⁻⁹% (bảng B.1.1).

Bảng B. 1.1: Giới hạn xác định của một số phương pháp phân tích

Phương pháp	Hàm lượng chất cần phân tích (%)					
	10 ²	10 ⁰	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	10 ⁻
12						
Khối lượng, chuẩn độ	-----					
Cực phổ		-----				
Quang phổ phát xạ		-----				
Quang phổ ngọn lửa		-----				
Quang phổ hấp phụ		-----				
Quang phổ hấp phụ nguyên tử		-----				
Quang phổ huỳnh quang		-----				
Quang phổ khối			-----			
Phân tích phóng xạ			-----			
	-					

Với phương pháp vật lí có thể đồng thời xác định định tính và định lượng nhiều chất (*phương pháp cực phổ, phương pháp quang phổ rơn ghen, quang phổ phát xạ, quang phổ hấp thụ nguyên tử, các phương pháp sắc kí...*) và đôi khi không cần phải phá huỷ mẫu (*phương pháp quang phổ rơn ghen, quang phổ phát xạ...*).

Phương pháp phân tích công cụ có ưu điểm:

- Có độ nhạy cao nên có thể dùng để phân tích mẫu với khối lượng nhỏ hoặc mẫu có chứa lượng nhỏ thành phần cần phân tích.

- Có khả năng tự động hóa cao.

Song, nhược điểm của nhóm phương pháp này là máy đo rất đắt tiền và chi phí vận hành máy đo lớn, đã hạn chế phần nào sự phổ cập của chúng.

2.2. Phân loại theo khối lượng và lượng chứa của chất phân tích trong mẫu

Dựa vào khối lượng mẫu lấy phân tích và lượng chứa của chất phân tích trong mẫu, đã xây dựng các phương pháp ghi trong bảng B.2.1.

Bảng B.2.1: Phân loại các phương pháp phân tích theo lượng mẫu phân tích

Tên phương pháp		Lượng mẫu (g)	Lượng chứa chất phân tích (g)		
			Thành phần thô lượng		Thành phần vi lượng $\leq 0,01\%$
Mới	Cũ		Chính (1-100%)	Phụ (0,01-1%)	
Gram	Thường lượng	$\geq 10^{-1}$	$\geq 10^{-3}$	$\geq 10^{-5}$	10^{-5}
Xentigram	Bán vi lượng	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-5} - 10^{-3}$	$\leq 10^{-5}$
Miligram	Vi lượng	$10^{-4} - 10^{-2}$	$10^{-6} - 10^{-2}$	$10^{-8} - 10^{-4}$	$\leq 10^{-5}$
Microgram	Siêu vi lượng	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-4}$	$\leq 10^{-6}$	$\leq 10^{-5}$

2.3. Chọn lựa phương pháp phân tích

Khi phân tích, tùy theo yêu cầu về độ chính xác, điều kiện phòng phân tích cũng như hàm lượng thành phần cần phân tích có trong mẫu vật, khối lượng mẫu vật cũng như ngưỡng xác định của phương pháp mà chọn phương pháp thích hợp. Nguyên tắc chung: lượng mẫu nhiều, hàm lượng lớn dùng phương pháp kém nhạy và ngược lại lượng mẫu ít, hàm lượng bé dùng phương pháp có độ nhạy cao. Ví dụ: phương pháp quang phổ thích hợp cho xác định $10^{-6} - 10^{-8}$ gam chất cần phân tích, song, phương pháp chuẩn độ thích hợp cho việc xác định các hàm lượng cỡ gam, xentigam chất.

Với các mẫu chứa chất cần phân tích với lượng quá nhỏ đôi khi vẫn phải làm giàu mẫu trước khi phân tích.

3. CÁC BƯỚC CƠ BẢN TRONG HOÁ PHÂN TÍCH

Quá trình phân tích bao gồm 4 bước:

- 1 - Lấy mẫu
- 2 - Đưa phần cần phân tích về dạng mà qua đó có thể tiến hành phân tích định tính hoặc phân tích định lượng thông qua theo dõi một số tính chất vật lí, hoá học thích hợp.
- 3 - Đo xác định
- 4 - Tính toán kết quả.

Bước 1: Lấy mẫu là việc làm rất quan trọng, làm sao lấy được mẫu đại diện cho vật cần phân tích (mục 4 chương I, trang 10), để kết quả phân tích phản ánh đúng tính chất của mẫu.

Bước 2: Bao gồm các công đoạn nhỏ như chuyển mẫu thành dung dịch (mục 4 chương I, trang 12), tách các thành phần gây nhiễu, chuyển thành phần cần xác định sang dạng mà có thể phân tích định tính hoặc xác định định lượng nó. Ví dụ: xác định ion Cu^{2+} di động trong đất, chiết ion Cu^{2+} từ đất bằng axit HNO_3 1M rồi tách ion Cu^{2+} dưới dạng phức chất tan $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, sau đó chuyển phức chất amoniac sang dạng phức chất Cu - dithizon (màu đỏ) trong môi trường axit để đo xác định bằng phương pháp so màu.

Bước 3: Chính là đo các đại lượng vật lý như khối lượng, thể tích, cường độ màu, độ dẫn điện... (các chương II, III, IV) có liên quan đến tính chất và hàm lượng của thành phần cần xác định. Ví dụ: Đo cường độ màu đỏ của phức màu Cu - dithizon nói trên.

Bước 4: Từ các giá trị đo được của đại lượng vật lý cần theo dõi suy ra kết quả về định tính cũng như định lượng của thành phần cần phân tích.

4. LẤY MẪU VÀ XỬ LÝ MẪU PHÂN TÍCH

Một nhiệm vụ quan trọng khi tiến hành phân tích là lấy mẫu và xử lý mẫu phân tích, những công việc này thường gây ra sai số, đôi khi sai số này còn lớn hơn nhiều so với sai số do phương pháp phân tích gây nên. Do đó, việc lấy mẫu và xử lý mẫu cần tuân thủ đúng qui trình và đúng yêu cầu phân tích.

4.1. Lấy mẫu

Trong phân tích, rất ít khi có thể phân tích toàn bộ vật thể cần nghiên cứu. Ví dụ: khi nghiên cứu tính chất nông hoá của một thửa ruộng, thành phần dinh dưỡng của một kho thức ăn gia súc không thể mang phân tích toàn bộ đất của thửa ruộng hoặc cả kho thức ăn đó... Do vậy, để kết quả phân tích có ý nghĩa thực tiễn cần tiến hành trên *mẫu đại diện (mẫu trung bình)*. *Mẫu đại diện là mẫu chứa thành phần và tỉ lệ hàm lượng giống như ở vật thể cần phân tích*. Tuy nhiên, khó có thể lấy được mẫu đại diện đáp ứng yêu cầu trên mà chỉ có thể lấy được mẫu có tính chất gần đúng với yêu cầu đó mà thôi.

Mẫu phân tích rất đa dạng về nhiều mặt như về trạng thái tồn tại, về độ đồng nhất, cũng như khối lượng của mẫu. Vì thế, để lấy được mẫu đại diện cần tuân thủ một số nguyên tắc lấy mẫu cho từng loại đối tượng.

*** Vật thể phân tích có khối lượng nhỏ:**

Với vật thể có khối lượng nhỏ, có thể phân tích toàn bộ, thì mẫu lấy là toàn bộ vật thể. Ví dụ: Vết máu, mẫu bệnh phẩm như nước dãi của vật nuôi...

*** Vật thể đồng tính:**

Là các vật thể mà ở mọi điểm thành phần và hàm lượng của chất cần phân tích là như nhau. Ví dụ: vật thể cần phân tích là hoá chất sạch, mẫu vật là dung dịch... Trong trường hợp này, có thể lấy mẫu ở bất cứ điểm nào của vật thể. Ví dụ: khi phân tích hàm lượng axit HCl trong dung dịch, có thể dùng pipet hút dung dịch ở bất cứ vị trí nào trong bình chứa.

*** Vật thể không đồng tính:**

Khi vật thể cần phân tích có khối lượng lớn và không đồng tính, thì việc lấy mẫu dựa trên nguyên tắc lấy mẫu ở nhiều điểm rồi trộn lại với nhau để được mẫu đại diện. Tuy nhiên, việc lấy nhiều hay ít điểm phụ thuộc vào trạng thái của vật cần phân tích.

Đối với chất khí, do tính linh động lớn của các phân tử chất khí, khối khí dễ đồng nhất hoá trên toàn bộ không gian, nên có thể chỉ cần lấy mẫu ở một điểm bất kì. Trong trường hợp riêng biệt, không đảm bảo tính đồng nhất của khối khí thì lấy mẫu ở nhiều điểm rồi trộn lại, ví dụ, khi lấy mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của chất khí thải từ ống khói lò cao.

Đối với chất lỏng, do tính linh động của các phân tử chất lỏng cũng khá lớn, nên khi lấy mẫu chỉ cần lấy một số lượng điểm mẫu vừa phải theo tầng và theo khu vực rồi trộn lại để được mẫu đại diện.

Đối với chất rắn, về nguyên tắc chung phải lấy mẫu ở nhiều điểm rồi trộn lại, sao cho khối lượng mẫu đạt yêu cầu. Mỗi điểm lấy một lượng ít nhất phải bằng 3 lần khối lượng của hạt to nhất và lượng mẫu lấy chỉ chiếm khoảng 1% khối lượng của toàn bộ các điểm trộn lại. Nếu khối lượng mẫu từ các điểm vượt quá khối lượng cần lấy thì dùng kỹ thuật chia tư để giảm bớt. *Kỹ thuật chia tư là: đập hoặc thái mẫu thành các hạt nhỏ, mảnh nhỏ, rồi vun đống thành khối hình trụ. Chia khối trụ thành 4 phần bằng nhau, bỏ đi hai phần đối diện và trộn đều 2 phần còn lại với nhau.* Nếu phần còn lại vẫn quá lớn, tiếp tục sử dụng kỹ thuật chia tư để giảm bớt tiếp lượng mẫu đến khi được khối lượng cần thiết.

Khi lấy mẫu cần sử dụng đúng các dụng cụ qui định cho từng đối tượng mẫu.

Mẫu phân tích sau khi lấy xong cần được bảo quản cẩn thận trong các dụng cụ đựng mẫu để tránh bị ô nhiễm bởi môi trường xung quanh. Đôi khi phải phơi, sấy khô trước khi bảo quản (ví dụ: đối với mẫu sinh vật tươi) hoặc xử lý sơ bộ bằng các hoá chất bảo quản thích hợp để tránh sự chuyển hoá của thành phần cần phân tích (ví dụ: khi phân tích ion Fe^{2+} trong đất thì mẫu phải bảo quản trong axit HCl loãng để ion Fe^{2+} không bị chuyển thành ion Fe^{3+} dưới sự tác động của oxi trong không khí).

4.2. Lập hồ sơ mẫu

Sau khi lấy xong, mẫu phân tích được chia ít nhất thành hai phần: một phần gửi đi phân tích, các phần còn lại được lưu giữ để phòng khi mẫu bị hỏng, bị thất lạc trên đường vận chuyển hoặc khi cần phân tích thêm chỉ tiêu hoặc khi cần phân tích kiểm chứng. Trên cả hai phần của mẫu cần làm hồ sơ đầy đủ và như nhau. *Trên hồ sơ phải ghi rõ: tên mẫu, ngày lấy mẫu, người lấy mẫu, địa điểm lấy mẫu, cách lấy mẫu, cách sơ chế mẫu (nếu có) và mục đích của việc lấy mẫu (để phân tích chỉ tiêu nào).* Việc lập hồ sơ cần chính xác để không bị nhầm lẫn mẫu cũng như nhầm lẫn kết quả phân tích. Công việc này càng quan trọng đối với các vật thể cần phân tích theo thời gian. Ví dụ: khi đánh giá chất lượng của một nguồn nước, phải phân tích nước theo chế độ thủy văn và theo dõi trong nhiều năm, do đó việc có định thời điểm, vị trí và cách thức lấy mẫu là rất quan trọng trong việc so sánh kết quả sau này.

4.3. Khoáng hoá mẫu

Khi phân tích, nhất là với các mẫu rắn, thường chuyển mẫu phân tích thành dung dịch. Công việc này được gọi là khoáng hoá mẫu hay còn gọi là công phá mẫu.

Trong khoáng hoá mẫu thường dùng các hoá chất có tính chất hoá học đối kháng với tính chất hoá học của mẫu cần khoáng hoá. Mẫu chứa thành phần chủ yếu là các chất có tính bazơ thì dùng các axit mạnh để công phá, ví dụ, khoáng hoá mẫu đất dùng axit H_2SO_4 đặc phối hợp với các axit $HClO_4$ và HF ; mẫu có tính khử như mẫu thực vật dùng các chất có tính oxi hoá hay hỗn hợp các chất oxi hoá như $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$, $H_2SO_4 + HNO_3$ hay $NaOH + NaNO_3$...

Trong khoáng hoá mẫu cần cố gắng sử dụng càng ít hoá chất càng tốt, hoá chất càng đơn giản càng tốt để tránh làm bẩn mẫu do hoá chất dùng công phá, giảm sự tổn hại của dụng cụ cũng như tránh độc hại cho người phân tích và cho môi trường. Do đó, khi khoáng hoá thường chọn các hoá chất theo tuần tự: H₂O (nguội, nóng), axit loãng, bazơ loãng, axit đặc hoặc kiềm đặc, hỗn hợp axit đặc với chất oxi hoá, hỗn hợp kiềm đặc với chất oxi hoá...

Khi khoáng hoá cần lưu ý đến chỉ tiêu phân tích để sử dụng hoá chất khoáng hoá và cách khoáng hoá thích hợp nhằm khoáng hoá một phần hay hoàn toàn chất cần phân tích. Trong phân tích các đối tượng nông nghiệp, mức độ khoáng hoá phụ thuộc vào chỉ tiêu cần phân tích như phân tích thành phần để tiêu hay tổng số... Ví dụ: để xác định muối tan trong đất, dùng nước cất để chiết muối hoà tan; để phân tích kali để tiêu trong đất dùng dung dịch amoni axetat 1M làm dung môi chiết, nhưng, để phân tích kali tổng số phải khoáng hoá mẫu đất bằng cách đun nó với hỗn hợp 3 axit đặc H₂SO₄, HClO₄ và HF.

Thường dùng hai phương pháp khoáng hoá: khoáng hoá ướt và khoáng hoá khô.

Khoáng hoá ướt là cho dung dịch hoá chất tác động lên mẫu ở nhiệt độ thường hoặc đun nóng. Phương pháp này có ưu điểm: chỉ dùng các dụng cụ đơn giản, tốc độ phản ứng nhanh. Tuy vậy, trong một số trường hợp, khoáng hoá ướt không thành công, ví dụ, khoáng hoá mẫu thực vật chứa nhiều xenlulo.

Khoáng hoá khô là nung mẫu với hoá chất ở nhiệt độ xác định phù hợp với tính chất của mẫu vật và hoá chất khoáng hoá. Phương pháp được sử dụng khi phương pháp khoáng hoá ướt không thành công, ví dụ, khoáng hoá mẫu thực vật chứa nhiều xenlulo như nói ở trên. Phương pháp này có ưu điểm: trong một lúc công phá được nhiều mẫu, nhưng, tốc độ phản ứng chậm và phải dùng các dụng cụ chuyên dùng để điều chỉnh nhiệt độ khoáng hoá.

Đôi khi phải phối hợp cả hai phương pháp khoáng hoá để chuyển toàn bộ mẫu phân tích vào dung dịch.

Cũng như việc lấy mẫu, việc khoáng hoá mẫu có vai trò quyết định đến chất lượng phân tích sau này, nên khi khoáng hoá cần phải tiến hành đúng qui trình dùng cho từng đối tượng, từng chỉ tiêu phân tích cụ thể.

5. HOÁ PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Nhiệm vụ của Hoá phân tích định tính là xác định các thành phần chất có trong mẫu phân tích như: nguyên tố, ion, nhóm nguyên tố hoặc hợp chất tạo nên vật chất hoặc mẫu vật nghiên cứu. Hoá phân tích định tính còn được gọi là *phân tích định tính*.

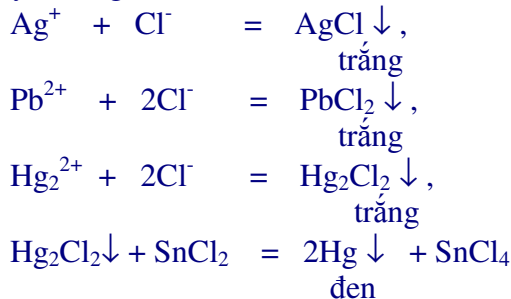
Phân tích có thể được tiến hành bằng sử dụng phương pháp hoá học hoặc bằng phương pháp công cụ.

5.1. Phân tích định tính các hợp chất vô cơ bằng phương pháp hoá học

Trong phân tích định tính các hợp chất vô cơ bằng phương pháp hoá học, đến nay, tồn tại rất nhiều phương pháp, đó là phân tích theo hệ thống và phân tích riêng.

Phân tích theo hệ thống là chia các ion cần phân tích thành các nhóm bằng các thuốc thử cụ thể được gọi là thuốc thử nhóm, rồi dùng các hoá chất đặc thù được gọi là thuốc thử chọn lọc để tìm từng ion trong một nhóm đã phân lập. *Thuốc thử nhóm là hoá chất mà trong điều kiện xác định chỉ có một nhóm các ion phản ứng. Thuốc thử chọn lọc là hoá chất mà trong điều kiện cụ thể chỉ có một ion tham gia phản ứng.* Ví dụ: tách các ion tạo kết tủa clorua (gồm các cation Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺) ra khỏi hỗn hợp các ion bằng

thuốc thử nhóm HCl 2M. Li tâm lấy kết tủa, rồi nhỏ vào đó thuốc thử chọn lọc SnCl₂ 5%, nếu kết tủa chuyển sang màu đen hoặc xám, điều đó chứng tỏ có ion Hg₂²⁺ trong mẫu:



Trong phân tích các cation, thường sử dụng hai hệ thống phân tích: hệ thống hidrosunphua (H₂S), hệ thống axit-bazơ. Điểm chung của các phương pháp phân tích theo hệ thống là phân tích được triển khai lần lượt từng bước để tách các ion theo từng nhóm bằng các thuốc thử nhóm, từ nhóm đầu tiên đến nhóm cuối cùng. Trong giáo trình này, chỉ trình bày nguyên tắc của hai hệ thống phân tích: hệ thống hidrosunphua và hệ thống axit-bazơ.

*** Hệ thống phân tích hidrosunphua**

Dựa trên độ tan của các muối sunphua, clorua, cacbonat và các hydroxit, thuốc thử nhóm là khí H₂S hoặc dung dịch H₂S bão hoà và các dung dịch HCl, (NH₄)₂S và (NH₄)₂CO₃. Các cation kim loại được chia thành 5 nhóm:

1- Gồm các cation tạo kết tủa sunphua trong môi trường axit với thuốc thử nhóm là dung dịch H₂S bão hoà, song, các kết tủa này không tan trong amoni polysunphua (NH₄)₂S_x. Các cation này lại được chia thành 2 nhóm nhỏ:

1a- Gồm các cation: Ag(I), Pb(II), Hg₂(II), Tl(I), tạo kết tủa clorua.

1b- Gồm các cation: Hg(II), Cu(II), Cd (II), Bi(III), không tạo kết tủa clorua.

2- Nhóm các cation tạo kết tủa sunphua trong môi trường axit với thuốc thử nhóm là dung dịch H₂S bão hoà, song, các kết tủa này tan trong (NH₄)₂S_x, tạo thành các phức chất tan, gồm các cation: As(III, V), Sb(III, V), Sn (II, IV), Mo(VI), V(V), Se(VI).

3- Gồm các cation không tạo kết tủa sunphua trong môi trường axit với thuốc thử nhóm là dung dịch H₂S bão hoà cũng như kết tủa clorua, chỉ tạo kết tủa với (NH₄)₂S hoặc với H₂S trong môi trường kiềm. Các kết tủa này gồm hai loại:

3a- Kết tủa sunphua của các cation: Fe(II, III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II).

3b- Kết tủa hydroxit của các cation: Al(III), Cr(III), Be(II).

4- Gồm các cation tạo kết tủa cacbonat trong môi trường chứa NH₄Cl, (NH₄)₂CO₃ nhưng không tạo kết tủa với các thuốc thử đã nêu trên, đó là các ion Ca(II), Ba(II), Sr(II).

5- Gồm các cation không tạo kết tủa với tất cả các thuốc thử đã nêu trên, đó là các ion Mg(II), Na(I), K(I), Rb(I), Cs(I) và NH₄⁺.

Phương pháp hidrosunphua có ưu điểm là khá đơn giản, tách và chứng minh được nhiều cation với độ chính xác cao, song, có nhược điểm là sử dụng khí H₂S có tính độc đối với người phân tích và môi trường.

*** Hệ thống phân tích axit-bazơ**

Dựa trên độ tan của các muối clorua, sunphat và của các hydroxit trong môi trường dư chất kiềm hoặc dư NH₃, thuốc thử nhóm là các dung dịch: HCl, H₂SO₄, NaOH và NH₄OH. Các cation kim loại được chia thành 6 nhóm:

1- Gồm các cation tạo kết tủa clorua với thuốc thử nhóm là dung dịch HCl, đó là các ion: Ag(I), Pb(II), Hg₂(II), Tl(I).

2- Gồm các cation tạo kết tủa sunphat với thuốc thử nhóm là dung dịch H_2SO_4 , đó là các ion: $Ca(II)$, $Ba(II)$, $Sr(II)$.

3- Gồm các cation tạo kết tủa hydroxit tan trong $NaOH$ hoặc KOH dư, đó là các cation lưỡng tính như $Be(II)$, $Zn(II)$, $Al(III)$, $Sn(II, IV)$, $Cr(III)$.

4- Gồm các cation tạo kết tủa hydroxit không tan trong $NaOH$ hoặc KOH dư và NH_4OH dư, đó là các ion $Mg(II)$, $Sc(III)$, $Bi(III)$, $Mn(II)$, $Fe(II, III)$.

5- Gồm các cation tạo kết tủa hydroxit tan trong NH_4OH dư, đó là các ion $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$.

6- Gồm các cation không thuộc các nhóm trên, đó là các ion $Li(I)$, $Na(I)$, $K(I)$, $Rb(I)$, $Cs(I)$ và NH_4^+ .

Phương pháp axit-bazơ có ưu điểm là khá đơn giản và ít độc, nhưng, phương pháp này kém nhạy hơn phương pháp hidrosunphua.

Trong phân tích các anion cũng tồn tại nhiều hệ thống phân tích, như hệ thống sử dụng muối tan của các ion Ba^{2+} và Ag^+ làm thuốc thử nhóm. Theo hệ thống này các anion được chia thành 3 nhóm:

1- Các ion tạo kết tủa với ion Ba^{2+} : SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , F^- , CrO_4^{2-} , BO_3^{3-} .

2- Các ion tạo kết tủa với ion Ag^+ : Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , S^{2-} , CN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

3- Các ion không phản ứng với các ion Ba^{2+} và Ag^+ : NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- , MnO_4^- .

Tuy vậy, trong phân tích các đối tượng nông nghiệp thường chỉ gặp các ion SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , là các ion dễ dàng được chứng minh bằng phương pháp phân tích riêng.

Ngày nay, các phương pháp phân tích cation và anion theo hệ thống chỉ còn có ít nghĩa sử dụng, ít được sử dụng, mà thay vào đó sử dụng phương pháp phân tích định tính riêng.

*** Phương pháp phân tích định tính riêng**

Phân tích các cation theo hệ thống đã nêu ở trên có ưu điểm là các hoá chất dùng trong phân tích đều đơn giản, phổ biến. Song, việc phân tích tốn nhiều thời gian, lượng dung dịch thuốc thử dùng nhiều nên dễ gây sự nhiễm bẩn mẫu phân tích bằng tạp chất trong hoá chất dùng làm thuốc thử, dẫn đến chất lượng phân tích có thể không đảm bảo. Ngoài ra, phân tích theo hệ thống phải qua nhiều bước nên dung dịch để tìm các cation ở các nhóm cuối bị pha loãng quá nhiều gây khó khăn cho phân tích nhất là khi sử dụng các phản ứng có độ nhạy không cao.

Ngày nay, với sự hiểu biết về tính chất hoá học của các nguyên tố, các hợp chất vô cơ cùng với số lượng thuốc thử ngày càng nhiều và có độ chọn lọc cao và kết hợp với thực tế rằng khi phân tích một số ion không nhất thiết phải áp dụng hoàn toàn qui trình tách theo hệ thống, đã xây dựng phương pháp phân tích tự do hơn, đó là sử dụng tối thiểu các phản ứng tách rời dùng thuốc thử chọn lọc để tìm thẳng ion trong mẫu, thuốc thử dùng có thể tuỳ ý chọn. Cách phân tích như vậy gọi là *phân tích định tính riêng (gọi ngắn gọn: phân tích riêng)*, vì việc phân tích từng ion là độc lập với nhau.

Phương pháp phân tích riêng cho tốc độ phân tích cao và kết quả chính xác, nhất là khi phân tích các dung dịch loãng.

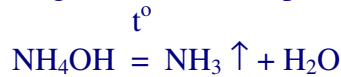
Dưới đây trình bày phương pháp phân tích riêng thường dùng trong phân tích một số ion thường gặp khi nghiên cứu các đối tượng nông nghiệp.

+ Tìm ion NH_4^+ :

Cho vào dung dịch phân tích dung dịch NaOH dư, sẽ xảy ra phản ứng:

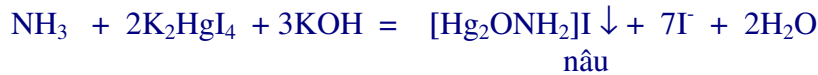


Khi đun nóng dung dịch NH_4OH bị phân huỷ:



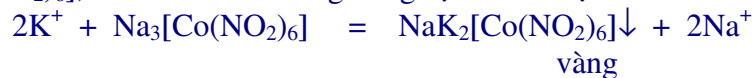
Amoniac bay lên gặp giấy quì đỏ tẩm ướt sẽ làm cho màu đỏ của giấy quì chuyển thành màu xanh.

Có thể tìm ion NH_4^+ bằng thuốc thử Nestler (K_2HgI_4). Hơi NH_3 bay lên tác dụng với thuốc thử cho kết tủa nâu:



+ Tìm ion K^+ :

Chỉnh pH dung dịch phân tích về giá trị 5 – 7. Cho vào dung dịch thuốc thử natri cobantinitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$, nếu có ion K^+ trong dung dịch xuất hiện kết tủa màu vàng:



Khi có mặt ion NH_4^+ trong dung dịch phân tích, phải đuổi hoàn toàn nó đi trước khi phân tích ion K^+ bằng cách cho vào dung dịch phân tích NaOH dư và đun nóng.

+ Tìm ion Na^+ :

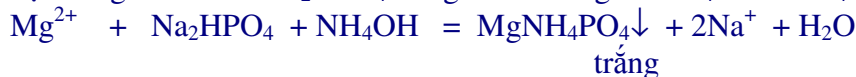
Trung hoà dung dịch phân tích về môi trường trung tính rồi cho vào dung dịch vài giọt thuốc thử kẽm uranylaxetat ($Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$), nếu có ion Na^+ sẽ hình thành kết tủa màu vàng:



Có thể nhận biết ion K^+ , Na^+ bằng cách quan sát màu ngọn lửa của chúng. Nhúng một dây Pt sạch vào dung dịch phân tích rồi đốt nó trên ngọn lửa không màu, nếu có ion K^+ sẽ thấy ngọn lửa phát màu tím, còn nếu có ion Na^+ sẽ thấy ngọn lửa màu vàng. Nếu cùng có cả hai ion Na^+ và K^+ , thì màu vàng sẽ che lấp màu tím và nên để nhận thấy màu tím cần nhìn nó qua kính màu chàm.

+ Tìm ion Mg^{2+} :

Cho vào dung dịch phân tích các dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ và $(NH_4)_2S$ để kết tủa tất cả các ion kim loại trừ các ion kim loại kiềm, NH_4^+ và Mg^{2+} . Tìm ion Mg^{2+} trong dung dịch lọc bằng thuốc thử Na_2HPO_4 trong môi trường có NH_4Cl và NH_4OH :

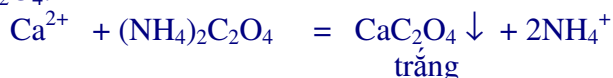


Nếu mẫu chứa ion PO_4^{3-} thì phải tách bỏ nó bằng cách cho vào dung dịch phân tích muối $Al(NO_3)_3$ trước khi làm kết tủa mẫu bằng $(NH_4)_2CO_3$ và $(NH_4)_2S$.

+ Tìm ion Ca^{2+} :

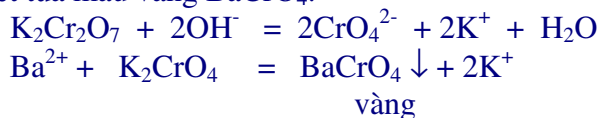
Cho vào dung dịch phân tích dung dịch K_2SO_4 6% để kết tủa các ion Ba^{2+} , Sr^{2+} (ion Ca^{2+} trong điều kiện này hầu như chưa bị kết tủa). Lọc tách kết tủa, điều chỉnh pH dung dịch về pH = 4 bằng dung dịch đệm axetat và cho vào đó một thể tích tương đương của dinatri etylendiamintetraaxetat (Na_2EDTA) 10% để che các ion gây nhiễu. Sau đó,

cho vào dung dịch $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ dư để che Na_2EDTA và tìm ion Ca^{2+} trong dung dịch bằng $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



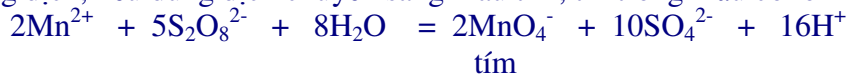
+ Tìm ion Ba^{2+} :

Cho vào dung dịch trung tính cần phân tích tuần tự các dung dịch Na_2EDTA 10% (lấy dư, để che các ion kim loại nặng) và $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (lấy dư, để che Na_2EDTA dư). Sau đó, cho vào dung dịch thuốc thử $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và dung dịch CH_3COONa , nếu có ion Ba^{2+} sẽ xuất hiện kết tủa màu vàng BaCrO_4 :



+ Tìm ion Mn^{2+} :

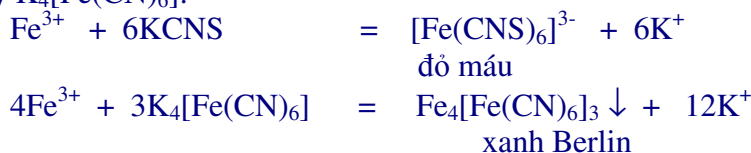
Cho vào dung dịch phân tích dung dịch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, axit HNO_3 và xúc tác AgNO_3 . Đun nóng dung dịch, nếu dung dịch chuyển sang màu tím, thì trong mẫu có ion Mn^{2+} :



Sự gây nhiễu của ion Cl^- được khử bằng cách cho thêm vào dung dịch phân tích dung dịch AgNO_3 . Sự gây nhiễu của ion Fe^{3+} ở nồng độ cao (màu vàng của ion Fe^{3+}) được khử bằng sự tạo phức chất không màu $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ với việc cho H_3PO_4 vào mẫu phân tích.

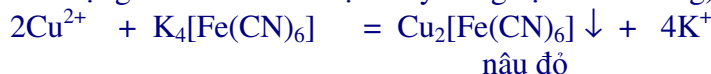
+ Tìm ion Fe^{3+} :

Cho vào dung dịch phân tích dung dịch NaOH và NH_4OH dư. Tách kết tủa hình thành và hoà tan nó bằng dung dịch HCl , rồi tìm ion Fe^{3+} bằng các phản ứng với thuốc thử KCNS hay $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



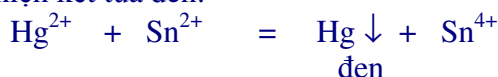
+ Tìm ion Cu^{2+} :

Cho vào dung dịch phân tích NH_4OH đặc dư và đun đến sôi. Dung dịch thu được được trung hoà bằng axit CH_3COOH đến khi mất màu hồng của phenoltalein, rồi cho vào đó thuốc thử $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nếu xuất hiện kết tủa màu nâu đỏ chứng tỏ dung dịch chứa ion Cu^{2+} (với hàm lượng Cu^{2+} nhỏ chỉ nhận thấy dung dịch màu hồng):



+ Tìm ion Hg^{2+} :

Cho vào dung dịch phân tích axit HCl để kết tủa các ion Hg_2^{2+} , Ag^+ và Pb^{2+} . Dùng CH_3COONa chỉnh pH dung dịch về pH = 5 và cho vào đó dung dịch SnCl_2 . Nếu có ion Hg_2^{2+} , sẽ xuất hiện kết tủa đen:



+ Tìm ion SO_4^{2-} :

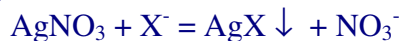
Axit hoá dung dịch phân tích bằng HNO_3 loãng (nếu có kết tủa thì lọc bỏ), thêm từ từ vào đó vài giọt $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Dung dịch chứa ion SO_4^{2-} sẽ cho kết tủa trắng:



trắng

+ Tìm ion Cl⁻:

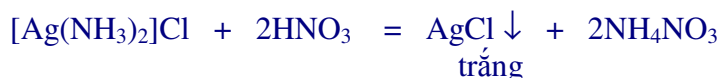
Axit hóa dung dịch phân tích bằng axit HNO₃ (nếu xuất hiện kết tủa thì lọc bỏ), cho tiếp vài giọt dung dịch AgNO₃. Nếu có kết tủa hình thành chứng tỏ mẫu có thể chứa các ion Cl⁻, Br⁻, I⁻ (X⁻):



Li tâm lấy kết tủa và cho vào đó hỗn hợp gồm 4 phần (NH₄)₂CO₃ bão hoà + 1 phần NH₄OH (6M), thì AgCl sẽ tan ra:



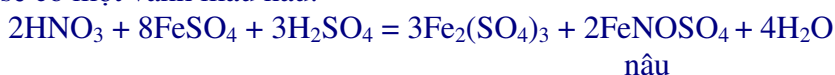
Tách dung dịch ra khỏi kết tủa và cho vào đó HNO₃, nếu xuất hiện kết tủa chứng tỏ có ion Ag⁺:



gián tiếp chứng minh sự tồn tại của ion Cl⁻.

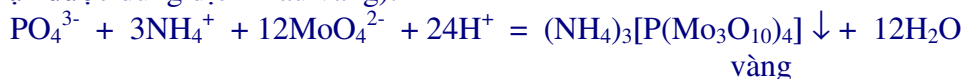
+ Tìm ion NO₃⁻:

Cho vào dung dịch phân tích dung dịch FeSO₄ dư rồi thêm từ từ từng giọt H₂SO₄ đặc theo thành ống nghiệm. Nếu có ion NO₃⁻ thì ở bề mặt tiếp xúc giữa hai lớp dung dịch và H₂SO₄ đặc sẽ có một vành màu nâu:



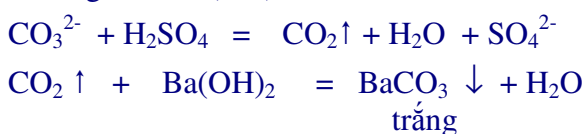
+ Tìm ion PO₄³⁻:

Cho vào dung dịch phân tích axit HNO₃ dư làm môi trường, rồi thêm vào đó thuốc thử amoni molybdat, nếu có ion PO₄³⁻ sẽ xuất hiện kết tủa màu vàng (khi lượng ion PO₄³⁻ ít, chỉ nhận được dung dịch màu vàng):



+ Tìm ion CO₃²⁻:

Cho vào dung dịch phân tích muối Hg(II) và KMnO₄ để loại bỏ các gốc muối của các axit dễ bay hơi khác. Sau đó, axit hoá dung dịch bằng axit H₂SO₄ (1: 4) và dẫn khí CO₂ thoát ra vào dung dịch Ba(OH)₂, nếu có CO₂ sẽ tạo thành kết tủa màu trắng BaCO₃:



5.2. Phân tích định tính các hợp chất hữu cơ bằng phương pháp hoá học

Nhiệm vụ của phân tích định tính các hợp chất hữu cơ là xác định sự tồn tại của một chất cụ thể do đó cần phân tích định tính các nguyên tố, các nhóm chức cấu tạo nên hợp chất hữu cơ hoặc phân tích xác định cả công thức cấu tạo phân tử của hợp chất hữu cơ. Có 3 phương pháp trong phân tích định tính các hợp chất hữu cơ: phân tích nguyên tố, phân tích cấu tạo và phân tích phân tử.

a. Phân tích định tính các nguyên tố trong hợp chất hữu cơ

* Phân tích C và H

Nung hỗn hợp chất phân tích với CuO trong ống nghiệm thuỷ tinh chịu nhiệt. Trong trường hợp này, C bị đốt cháy thành khí CO₂, dẫn khí này sang bình đựng Ba(OH)₂, nếu có CO₂ bình sẽ bị vẩn đục; H bị đốt cháy thành nước, hơi nước bay lên tạo

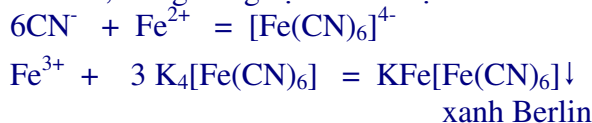
thành các giọt sương bám lên thành ống nghiệm. Để khẳng định chắc chắn đó là nước, có thể rắc lên các giọt sương bột CuSO_4 khan, nếu là nước, màu trắng của CuSO_4 khan chuyển thành màu xanh của $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

*** Phân tích N, S và halogen**

Nung chảy chất cần phân tích với kim loại Na hoặc K, rồi hoà tan vào nước. Trong trường hợp này N chuyển thành ion CN^- , S thành ion S^{2-} , halogen thành các ion halogenua.

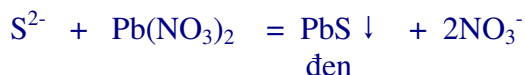
- Chứng minh ion CN^- :

Cho vào dung dịch phân tích dung dịch FeSO_4 , sau đó cho thêm vài giọt dung dịch ion Fe^{3+} . Nếu có ion CN^- , trong dung dịch xuất hiện kết tủa màu xanh:



- Chứng minh ion S^{2-} :

Cho vào dung dịch phân tích dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, nếu có ion S^{2-} , trong dung dịch xuất hiện kết tủa đen hoặc nâu đen:



- Chứng minh ion Cl^- :

Tiến hành tìm ion Cl^- như ở mục 5.1 chương I đã trình bày ở trên.

*** Phân tích P**

Mẫu phân tích được khoáng hoá bằng hỗn hợp axit H_2SO_4 đặc và $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Axit H_3PO_4 hình thành được chứng minh như đã trình bày ở mục 5.1 chương I.

b. Phân tích cấu tạo các hợp chất hữu cơ

Cấu tạo của các hợp chất hữu cơ quyết định tính chất của chúng, do đó có thể sử dụng các tính chất này để xác định cấu tạo của các hợp chất hữu cơ. Thường sử dụng tính tan của các hợp chất hữu cơ trong các dung môi khác nhau, phản ứng của các nhóm chức và phản ứng của các mạch cacbon.

*** Sử dụng tính tan:**

Cấu tạo khác nhau của các chất hữu cơ dẫn đến sự tan khác nhau của chúng trong các dung môi khác nhau. Các dung môi được sử dụng là: nước, ete, dung dịch NaOH loãng, dung dịch NaHCO_3 , dung dịch HCl loãng, H_2SO_4 đặc nguội. Bằng việc sử dụng tính tan này có thể chia các hợp chất hữu cơ thành 8 nhóm.

*** Sử dụng phản ứng của nhóm chức:**

Ở đây, cũng tồn tại phản ứng nhóm với thuốc thử nhóm và phản ứng chọn lọc (hay còn gọi là phản ứng phân loại) với thuốc thử chọn lọc (hay còn gọi là thuốc thử phân loại).

Ví dụ:

Thuốc thử phenylhidrazin tạo các hợp chất phenylhidrazon với các hợp chất có nhóm chức cacbonyl $>\text{C}=\text{O}$, do đó, phenylhidrazin là thuốc thử nhóm cho các hợp chất chứa nhóm cacbonyl.

Các hợp chất rượu, phenol đều phản ứng với kim loại Na, nên có thể nói Na là thuốc thử nhóm của các chất này. Song, phenol có thể tham gia các phản ứng thế, ví dụ, với axit nitric tạo thành các sản phẩm nitro có màu vàng, do đó, trong trường hợp này có thể nói axit nitric là thuốc thử chọn lọc của các hợp chất nhóm phenol.

c. Phân tích phân tử các hợp chất hữu cơ

Phương pháp phân tích này dựa trên tính chất vật lí của chất cần phân tích. Mỗi một chất hữu cơ đều được đặc trưng bởi các hằng số vật lí như: điểm tan, điểm sôi, khối lượng riêng, hệ số chiết quang, độ quay quang... Theo dõi các đại lượng này cho phép khẳng định sự tồn tại của một cá thể nào đó hoặc xác định độ sạch của chúng.

5.3. Phân tích định tính các hợp chất bằng phương pháp công cụ

Bằng các công cụ đo, đó là các máy đo hiện đại, có thể cùng một lúc phát hiện nhiều ion, hợp chất dựa trên việc theo dõi các hiện tượng vật lí gắn với chất cần phân tích như: sự phát xạ, sự hấp thụ ánh sáng của ion, hợp chất cần phân tích (quang phổ phát xạ, quang phổ hấp thụ)..., sự khử hoặc oxi hoá của ion cần tìm trên điện cực (phương pháp cực phổ, phương pháp von - ampe)...

Ví dụ:

- Tìm ion Na^+ , có thể dùng phương pháp quang kế ngọn lửa (thuộc nhóm phương pháp quang phổ phát xạ), ánh sáng màu vàng do nguyên tử Na phát ra trong ngọn lửa có bước sóng 589nm (5890Å^0), nếu máy đo quang kế ngọn lửa có tín hiệu ở bước sóng này chúng ta có ion Na^+ .

- Tìm các hợp chất hữu cơ có thể sử dụng quang phổ hồng ngoại ở vùng tần số $700 - 1400\text{cm}^{-1}$, ở đó, mỗi chất hữu cơ có phổ đặc trưng của mình cho phép khẳng định đó là chất nào.

Trong khuôn khổ giáo trình này, không thể trình bày nhiều về nhóm phương pháp công cụ. Độc giả có quan tâm sâu hơn, xin đọc các giáo trình hoặc sách viết riêng về lĩnh vực này.

6. HOÁ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Nhiệm vụ của Hoá phân tích định lượng là xác định hàm lượng của các thành phần tạo nên mẫu phân tích. Đây là phần chính của giáo trình này và được trình bày trong các chương II, III và IV.

Việc phân chia Hoá phân tích thành hai phần Hoá phân tích định tính và Hoá phân tích định lượng chỉ mang tính chất kinh điển và tính sự phạm, vì chúng có quan hệ mật thiết với nhau. Để làm tốt phân tích định lượng mẫu vật cần phải biết *thành phần định tính* của nó thì mới chọn được *phương pháp phân tích tối ưu*. Ví dụ: khi phân tích định lượng ion Cl^- có thể dùng phương pháp chuẩn độ trực tiếp theo Mo, song, khi có mặt của các ion CO_3^{2-} , PO_4^{3-} phải dùng phương pháp chuẩn độ gián tiếp theo Fonha (mục 8.3 chương III). Còn *kết quả của phân tích định lượng* lại khẳng định *kết quả của phân tích định tính hoặc thành phần định tính*. Ví dụ: khi nói trong mẫu có chứa 16,2% Al_2O_3 tức đã bao hàm cả yếu tố định tính đó là mẫu chứa Al_2O_3 .

Tuy vậy, ngày nay, với trang thiết bị phân tích ngày càng hoàn thiện cho phép phân tích đồng thời cả định tính và định lượng một mẫu nghiên cứu, cùng với phương pháp phân tích ngày càng hoàn chỉnh, phân tích định tính trong nhiều trường hợp đã trở nên không cần thiết.

Ví dụ: ở thí nghiệm phân tích Na nêu trên (mục 5.3 chương I), khi sử dụng phương pháp quang phổ phát xạ, bước sóng ánh sáng phát xạ 589nm cho biết đó là nguyên tố Na (yếu tố định tính), còn cường độ của sóng này cho biết hàm lượng của nó

(yếu tố định lượng); như vậy khi phân tích chỉ cần chỉnh bước sóng của máy đo về giá trị 589nm thì cường độ ánh sáng đo được sẽ phản ánh hàm lượng Na trong mẫu.

7. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ ĐO VÀ HOÁ CHẤT

Trong phân tích thường sử dụng khá nhiều các loại dụng cụ, công cụ khác nhau dùng để chứa dung dịch, đo thể tích dung dịch, cân khối lượng hoá chất, đo các đại lượng vật lý của hệ phân tích... Dưới đây là một số dụng cụ, công cụ cơ bản thường được dùng trong Hoá phân tích.

7.1. Dụng cụ thuỷ tinh

Các dụng cụ thuỷ tinh dùng trong phân tích phải làm từ thuỷ tinh chịu nhiệt và chịu hoá chất hoặc tốt nhất từ thuỷ tinh thạch anh (tuy nhiên thuỷ tinh thạch anh rất đắt tiền). Ngày nay, một số dụng cụ thuỷ tinh có thể được thay bằng nhựa tổng hợp chịu nhiệt và không bị hoá chất ăn mòn như là nhựa teflon. Ngoài dụng cụ làm từ thuỷ tinh còn có các dụng cụ làm từ kim loại chịu ăn mòn như Pt, Ni hoặc làm từ gốm. Nếu dùng dụng cụ bằng gốm cần làm mẫu trắng để kiểm tra khả năng sử dụng của nó.

Những dụng cụ như bình định mức, buret, pipet dùng để đo chính xác thể tích dung dịch. Những dụng cụ khác như ống đong, cốc chia độ chỉ dùng để đo gần đúng thể tích.

* **Bình định mức:**

Bình định mức là bình có thể tích xác định chính xác, được dùng để pha dung dịch tiêu chuẩn. Bình định mức có dạng hình cầu, đáy bằng, cổ nhỏ, có nút mài, số đo thể tích được ghi trên thân bình (hình H.1.1).

Khi sử dụng cần kiểm tra thể tích của bình, nhiệt độ xác định thể tích và vạch xác định thể tích (trên cổ bình). Không được đun nóng bình định mức, nếu cần hoà tan bằng nước nóng thì phải đun riêng và sau khi pha cần chờ cho dung dịch nguội đến nhiệt độ phòng rồi mới rót vào bình và định mức đến vạch.

* **Buret**

Buret là dụng cụ đo chính xác thể tích dung dịch tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ. Buret có dạng ống hình trụ có chia vạch xác định thể tích, phần cuối có van khoá (hình H.2.1). Buret thông thường có các loại với thể tích 10, 25, 50ml được chia vạch đến 0,1ml, thể tích của một giọt khoảng 0,02 - 0,03ml. Microburet có thể tích từ 1 - 5 ml, được chia vạch đến 0,02 hoặc 0,01ml. Thể tích của một giọt phụ thuộc vào tiết diện đầu mao quản của buret, tiết diện càng nhỏ thể tích giọt càng nhỏ.

Buret được dùng trong chuẩn độ hoặc được dùng để lấy chính xác một thể tích dung dịch.

Khi đọc kết quả trên buret phải để tâm mắt ngang với mặt thoáng của dung dịch, tránh nhìn từ trên xuống dưới hoặc từ dưới lên. Thông thường, với dung dịch không có màu, đọc vạch xác định thể tích là vạch trùng với đáy mặt thoáng của dung dịch trong buret; với dung dịch màu, nên đọc vạch xác định thể tích là vạch trùng với biên trên của mặt thoáng dung dịch trong buret. Sau khi kết thúc chuẩn độ, chờ khoảng 30 giây mới đọc kết quả để tránh sai số do phần dung dịch bám trên thành buret tạo nên.

* **Pipet**

Pipet là dụng cụ lấy thể tích chính xác dung dịch. Pipet thông thường có 2 loại:

- Loại hình ống có chia vạch (hình H.3a.1), loại này cho phép lấy một thể tích dung dịch tùy ý.

- Loại hình bầu (hình H.3b.1), loại này chỉ cho lấy chính xác thể tích dung dịch theo như dung tích đã ghi trên pipet khi lấy trọn cả bầu.

Trong phân tích thể tích thường dùng pipet bầu để lấy trọn một thể tích dung dịch chứ không dùng pipet thẳng vì pipet bầu có tiết diện ở phần vạch đọc nhỏ hơn nên sai số đọc nhỏ hơn.

Pipet còn được thành 3 loại A, B, C theo độ chính xác của vạch chia độ, trong đó kí hiệu A có độ chính xác cao nhất, kí hiệu C có độ chính xác thấp nhất. Trong Hoá phân tích, chỉ dùng pipet có kí hiệu A.

Khi sử dụng pipet cần lưu ý:

- Vì sai số khi lấy trọn thể tích của các loại pipet là như nhau nên lấy pipet tương ứng để hút lượng dung dịch cần thiết. Ví dụ: cần lấy 3 - 5ml dung dịch dùng pipet 5ml, lấy 6 - 10ml dung dịch dùng pipet 10ml. *Tránh hút nhiều lần, để sai số lấy dung dịch là nhỏ nhất.*

- Bao giờ cũng lấy dung dịch từ vạch xuất phát.

*** Ống đong và cốc chia độ**

Sai số của các dụng cụ này là rất lớn vượt quá sai số phân tích cho phép nên không dùng chúng để lấy thể tích chính xác dung dịch, chỉ dùng để lấy thể tích gần đúng.

7.2. Thiết bị đo

a. Cân

Trong Hoá phân tích, sử dụng các loại cân có độ chính xác khác nhau, ví dụ: cân kỹ thuật với sai số cân $\pm 0,01g$, $\pm 0,001g$, cân phân tích với sai số cân $\pm 0,0001g$ (dùng cho phân tích thông thường), $\pm 0,00001g$ (dùng cho phân tích bán vi lượng), $\pm 0,000001g$ (dùng cho phân tích vi lượng) và với các giới hạn khối lượng được cân khác nhau. Tùy theo mục đích mà sử dụng cân thích hợp. Nguyên tắc chung là:

- Đọc kĩ hướng dẫn sử dụng cân và giới hạn tối đa của khối lượng được cân, để đảm bảo sai số cân và an toàn của cân.

- Khi cân cần xác định lượng tối thiểu cần cân để đảm bảo sai số cân không lớn hơn sai số phân tích cho phép.

Ví dụ: với sai số phân tích $\pm 0,1\%$, cần phải cân bao nhiêu mg mẫu trên cân phân tích $\pm 0,0001g$, để sai số cân không vượt quá sai số cho phép?

Giải: Khi cân phải cân hai lần: cân bì và cân bì cộng với khối lượng phải cân a, nên mắc hai lần sai số cân. Theo nguyên tắc tính sai số (mục 2 chương V), sai số tương đối $e\% = [(2 \cdot \text{sai số cân})/a] \cdot 100$, suy ra: $a = 2 \cdot 0,1 \cdot 100 = 200mg$. Vậy phải cân ít nhất 200mg mẫu.

Hình H.1.1
Bình định mức

Hình H.2.1
Buret

Hình H.3a.1
Pipet thẳng

Hình H.3b.1
Pipet bầu

Hình H.4.1
Ống đong

- *Khi cần cân chính xác những hoá chất như là chất gốc để pha dung dịch tiêu chuẩn hoặc hoá chất là dạng cân trong phân tích khối lượng, dùng cân phân tích.* Ví dụ: khi cân $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết phân tích... là chất gốc để pha dung dịch tiêu chuẩn gốc, BaSO_4 là dạng cân trong phân tích xác định ion SO_4^{2-} ...

- *Khi không cần cân chính xác, như khi cân những hoá chất dễ bay hơi, dễ hút ẩm, dễ phân huỷ, dùng cân kỹ thuật.* Ví dụ: khi cân NaOH ...

b. Các máy đo

Như máy đo so màu, máy đo pH..., cần thao tác đúng theo tài liệu hướng dẫn sử dụng máy.

7.3. Hoá chất tinh khiết, nước cất

a. Hoá chất tinh khiết

Trong công nghiệp hoá chất, tùy theo mục đích sử dụng, hoá chất sản xuất ra có các mức độ tinh khiết khác nhau. Có 4 mức độ tinh khiết: *tinh khiết hoá học (TKHH)* (độ tinh khiết $\geq 99,9\%$), *tinh khiết phân tích (TKPT)* (độ tinh khiết = $99,9\%$), *tinh khiết (TK)* (độ tinh khiết = 95%) và *kỹ thuật (KT)* (độ tinh khiết $80 - 85\%$). Trong phân tích thường lượng dùng hoá chất có độ tinh khiết TKPT, trong phân tích vi lượng và siêu vi lượng dùng hoá chất có độ tinh khiết TKHH.

Nhiều khi người phân tích phải tự tinh chế lấy hoá chất bằng cách kết tinh lại hoá chất hoặc chưng cất lại hoá chất từ hoá chất tinh khiết. Một nguyên tắc cần lưu ý là: nếu cần độ tinh khiết TKPT phải đi từ hoá chất tinh khiết, dùng nước cất và các hoá chất phụ có độ tinh khiết TKPT, nếu cần độ tinh khiết TKHH phải đi từ hoá chất có độ tinh khiết TKPT, nước cất phải là nước cất hai lần, các hoá chất phụ phải có độ tinh khiết TKHH, các dụng cụ phải làm từ thủy tinh thạch anh hoặc các kim loại trơ như Pt, Au.

b. Nước tinh khiết và cất nước

* *Nước tinh khiết:*

Gồm hai loại nước sạch khoáng và nước cất. Nước sạch khoáng được tinh chế từ nước sạch dân dụng bằng phương pháp trao đổi ion. Nước cất là nước tinh khiết được tinh chế bằng việc cất nước sạch dân dụng.

Nước tinh khiết cũng có các mức độ tinh khiết tương tự như hoá chất. Trong Hoá phân tích chỉ dùng nước có độ tinh khiết TKPT hoặc TKHH. Khi phân tích thường lượng, dùng nước có độ tinh khiết TKPT. Nước này có thể đạt được bằng cách cất 1 lần nước thường (nước dân dụng) hoặc dùng phương pháp trao đổi ion để làm sạch nước thường. Khi phân tích vi lượng, dùng nước có độ tinh khiết TKHH. Nước này có thể đạt được bằng cách cất lại nước cất 1 lần hoặc nước sạch khoáng, vì thế nước thu được còn gọi là nước cất 2 lần, nước này có độ tinh khiết TKHH.

*** Cất nước:**

- Nước cất 1 lần:

Dùng bộ cất làm từ thủy tinh thường, trước khi cất cho thêm 0,025g $KMnO_4$ và 2 ml H_2SO_4 đặc 95% cho 1 lít nước. Khi cất bỏ 20 ml nước ban đầu cho 1 lít nước đem cất.

- Nước cất 2 lần:

Dùng bộ cất làm bằng thủy tinh thạch anh, hoặc bộ cất làm từ bạc, platin. Nước để cất là nước cất 1 lần hoặc nước đã qua trao đổi ion. (Lưu ý, nước cất hai lần không phải là nước thu được khi cất hai lần trên bộ cất bằng thủy tinh thường, vì trong thủy tinh thường có nhiều các hợp chất hoá học khác nhau tan được trong nước nóng).

8. MỘT SỐ LOẠI NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH THƯỜNG DÙNG TRONG HOÁ PHÂN TÍCH

Trong Hoá phân tích thường dùng các nồng độ mol/lít, nồng độ đương lượng gam, nồng độ phần trăm, nồng độ phần triệu, nồng độ phần tỉ và các dung dịch với các độ chuẩn khác nhau.

*** Nồng độ mol/lít:**

Là số mol chất tan có trong một lít dung dịch. Nồng độ này còn được gọi là nồng độ phân tử gam và được kí hiệu là M. Nồng độ mol/lít được tính theo biểu thức I-1:

$$M = w/(M.V) \quad (I-1)$$

Trong đó: w- khối lượng chất tan (g), M- khối lượng mol phân tử (phân tử gam) chất tan (g/mol), V- thể tích dung dịch (l).

Nồng độ mol/lít được dùng để biểu diễn kết quả phân tích. Ngoài ra, nó còn được sử dụng trong tính toán các hằng số cân bằng hoặc các đại lượng có liên quan đến hằng số cân bằng phản ứng. Nồng độ mol/lít cũng được dùng để thể hiện nồng độ của các dung dịch làm môi trường trong các phản ứng hoá học.

*** Nồng độ đương lượng gam:**

Là số đương lượng gam chất tan có trong một lít dung dịch và được kí hiệu là N. Nồng độ đương lượng gam được tính theo biểu thức I- 2:

$$N = w/(Đ.V) \quad (I- 2)$$

Trong đó: w- khối lượng chất tan (g), Đ- đương lượng gam chất tan (g/mol), V- thể tích dung dịch (l).

Nồng độ đương lượng gam được dùng để biểu diễn kết quả phân tích trong phân tích thể tích.

Trong một phản ứng hoá học cụ thể, mối quan hệ giữa hai nồng độ mol/lít và nồng độ đương lượng gam được thể hiện bằng biểu thức I- 3:

$$N = n.M \quad (I- 3)$$

Ở đây, n là trị số (chỉ số) đương lượng, nó cho biết một phân tử chất tham gia phản ứng tương đương với bao nhiêu đương lượng chất đó. Ví dụ: với phản ứng:



n của H_2SO_4 bằng 2, còn của NaOH bằng 1.

*** Nồng độ phần trăm:**

Là số phần khối lượng chất tan có trong 100 phần khối lượng dung dịch. Nồng độ này được kí hiệu là % và được tính theo biểu thức I- 4:

$$\% = [w_{\text{chất tan}} / (w_{\text{chất tan}} + w_{\text{dung môi}})] \cdot 100 \quad (I- 4)$$

4)

Trong đó: $w_{\text{chất tan}}$ - khối lượng chất tan (g), $w_{\text{dung môi}}$ - khối lượng của dung môi (g).

Nồng độ phần trăm được dùng để biểu diễn kết quả phân tích. Ngoài ra, nó còn được dùng để thể hiện nồng độ của các dung dịch làm môi trường trong các phản ứng hoá học.

*** Nồng độ phần triệu (ppm – part per million) và nồng độ phần tỉ (ppb – part per bimillion):**

Tương tự như nồng độ phần trăm, nồng độ phần triệu là số phần khối lượng chất tan có trong một triệu phần khối lượng dung dịch và nồng độ phần tỉ là số phần khối lượng chất tan trong một tỉ phần khối lượng dung dịch. Các nồng độ này được tính như sau:

$$\text{ppm} = [w_{\text{chất tan}} / (w_{\text{chất tan}} + w_{\text{dung môi}})] \cdot 10^6$$

$$\text{ppb} = [w_{\text{chất tan}} / (w_{\text{chất tan}} + w_{\text{dung môi}})] \cdot 10^9$$

Trong đó: $w_{\text{chất tan}}$ - khối lượng chất tan (g), $w_{\text{dung môi}}$ - khối lượng của dung môi (g).

Song, do phần chất tan quá bé so với phần dung môi, nên có thể tính gần đúng:

$$\text{ppm} = [w_{\text{chất tan}} / w_{\text{dung môi}}] \cdot 10^6 \quad (I- 5)$$

5)

$$\text{ppb} = [w_{\text{chất tan}} / w_{\text{dung môi}}] \cdot 10^9 \quad (I- 6)$$

6)

Trong đó: $w_{\text{chất tan}}$ - khối lượng chất tan (g), $w_{\text{dung môi}}$ - khối lượng của dung môi (g).

Nồng độ ppm và ppb thường được dùng để biểu diễn nồng độ của các dung dịch chuẩn cũng như kết quả phân tích đối với các lượng chứa rất nhỏ ở mức vi lượng hoặc siêu vi lượng.

*** Độ chuẩn:**

Có nhiều loại độ chuẩn khác nhau như mg/ml, $\mu\text{g/ml}$...

Đó là các nồng độ được biểu diễn bằng số mg hoặc số μg chất tan có trong một ml dung dịch.

Các loại nồng độ này được dùng để biểu diễn nồng độ của các dung dịch chuẩn cũng như kết quả phân tích.

Câu hỏi ôn tập

1. Nhiệm vụ của Hoá phân tích? Hoá phân tích định tính và định lượng là gì? Quan hệ của hai lĩnh vực này.

2. Mẫu đại diện là gì? Nguyên tắc lấy mẫu đại diện?
3. Nội dung và ý nghĩa của việc lập hồ sơ mẫu?
4. Nguyên tắc của việc khoáng hoá mẫu?
5. Các phương pháp khoáng hoá mẫu?
7. Phương pháp hidrosunphua và phương pháp axit bazơ trong phân tích định tính các cation là gì?
8. Cách phân tích định tính các anion theo nhóm?
9. Phân tích định tính riêng là gì? So sánh phương pháp này với các phương pháp phân tích theo hệ thống?
10. Phân tích định tính riêng của một số cation? anion?
11. Phân loại hoá chất, nước theo độ tinh khiết?
12. Cách sử dụng các dụng cụ, thiết bị thường gặp trong Hoá phân tích!
13. Các loại nồng độ thường dùng trong Hoá phân tích và cách pha chúng?

Bài tập

1. Lấy chính xác 100ml dung dịch 0,2M H_2SO_4 cho vào bình định mức 250ml và điền nước cất tới vạch. Hãy tính nồng độ đương lượng gam của dung dịch mới nhận được và số gam H_2SO_4 có trong 100ml dung dịch này! (Đáp số: 0,16N; 0,7846g).
2. Dung dịch NH_3 đậm đặc có nồng độ 26% ($d = 0,904$). Dung dịch này có nồng độ mol/lít là bao nhiêu? Nếu lấy 100 ml dung dịch này để pha thành dung dịch NH_3 1N thì thể tích dung dịch sau khi pha loãng là bao nhiêu ml? (Đáp số: 13,8M; 1380ml).
3. Trộn 500ml HCl 0,1N với 250ml HCl 0,2N. Dung dịch thu được có nồng độ đương lượng gam là bao nhiêu? (Đáp số: 0,133N).
4. Trộn 500ml HCl có pH = 1 với 250ml HCl có pH = 2. Dung dịch thu được có nồng độ mol/lít là bao nhiêu? (Đáp số: 0,07M).
5. Cần cân bao nhiêu mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ để pha 100 ml dung dịch 1000ppm Cu? (Đáp số: 390,6 mg).
6. Hòa tan 100mg CaCO_3 bằng axit HCl thành 100ml dung dịch. Nồng độ ppm của ion Ca^{2+} là bao nhiêu? (Đáp số: 400ppm).
7. Cần lấy bao nhiêu ml dung dịch Cd^{2+} 5ppm để pha thành 100ml dung dịch Cd^{2+} 500ppb? (Đáp số: 10ml).

Chương II

PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Đây là phương pháp có lịch sử lâu đời nhất trong các phương pháp phân tích định lượng. Phương pháp này dựa trên khối lượng cân chính xác của sản phẩm sạch, có công thức hoá học xác định chứa nguyên tố, ion, hoặc thành phần ... cần phân tích đã được tách ra sau khi chuyển hoá chúng bằng các phản ứng thích hợp, để từ đó tính ra lượng chất cần phân tích có trong mẫu.

Ví dụ: khi phân tích ion Fe^{3+} trong dung dịch, làm kết tủa nó dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bằng dung dịch NH_4OH . Lọc lấy kết tủa và rửa sạch. Nung kết tủa ở nhiệt độ 1000°C đến khối lượng không đổi, nhằm chuyển kết tủa thành Fe_2O_3 . Để nguội mẫu nung đến nhiệt độ phòng, rồi cân khối lượng của nó bằng cân phân tích. Từ khối lượng cân tính ra khối lượng ion Fe^{3+} .

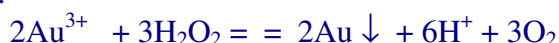
Dựa trên cách tiến hành khác nhau, có thể chia các phương pháp phân tích khối lượng thành 4 nhóm phương pháp chính sau:

- + Phương pháp tách
- + Phương pháp chưng cất hoặc đốt cháy
- + Phương pháp nhiệt phân
- + Phương pháp kết tủa

1.1. Phương pháp tách

Trong phương pháp này, thành phần cần xác định được tách ra ở trạng thái tự do, rửa sạch, làm khô và cân bằng cân phân tích.

Ví dụ: để xác định Au trong các hợp kim Au – Cu, hoà tan một lượng hợp kim trong nước cường thuỷ (HNO_3 đặc + HCl đặc). Dung dịch thu được cho tác dụng với hidropeoxit, ion Au^{3+} sẽ bị khử đến trạng thái Au tự do và tách ra khỏi dung dịch, còn ion Cu^{2+} không phản ứng:



Sau khi rửa sạch, làm khô, lượng Au được cân bằng cân phân tích và từ lượng cân suy ra hàm lượng Au có trong hợp kim.

Phương pháp tách thường được dùng trong các ngành sản xuất công nghiệp, trong phân tích đối tượng nông nghiệp nó ít được dùng.

1.2. Phương pháp chưng cất hoặc đốt cháy

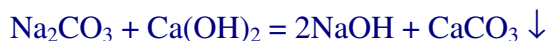
Trong phương pháp này, thành phần cần xác định được tách ra ở thể khí bằng những phản ứng hoá học thích hợp (phản ứng phân huỷ, phản ứng đốt cháy...), sau đó các chất khí thoát ra được cất và được hấp phụ vào bình hấp phụ. Từ sự tăng khối lượng của bình hấp phụ suy ra hàm lượng chất cần phân tích.

Ví dụ 1: Xác định CO_2 trong đá vôi. Dựa vào phản ứng phân huỷ CaCO_3 bằng axit:



Khí CO_2 thoát ra được dẫn vào bình hấp phụ chứa hỗn hợp $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Ở đây, xảy ra phản ứng:





do đó, khối lượng bình hấp phụ tăng lên và từ sự tăng khối lượng này suy ra lượng CO_2 cũng như CaCO_3 trong mẫu.

Ví dụ 2: Xác định hàm lượng C và H trong chất hữu cơ. Dựa vào phản ứng cháy của chất hữu cơ trong oxi với sự có mặt của chất xúc tác AgMnO_4 hoặc hỗn hợp oxit coban (II) và (III)... ở nhiệt độ 550°C để chuyển C thành CO_2 và H thành H_2O . Dẫn các khí CO_2 và H_2O lần lượt qua bình hấp phụ chứa chất hấp phụ H_2O như P_2O_5 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ khan... rồi qua bình hấp phụ chứa chất hấp phụ CO_2 như KOH , hoặc hỗn hợp NaOH với $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phân tán trên sợi amiăng (azbest) và từ sự tăng khối lượng các bình hấp phụ suy ra hàm lượng C và H trong mẫu.

Phương pháp đốt cháy thường được dùng trong phân tích các chất hữu cơ.

Trong phân tích các hợp chất hữu cơ, ngoài phân tích C và H, đôi khi còn phải phân tích N. Nitơ trong các hợp chất hữu cơ khi bị đốt cháy cho các sản phẩm nitơ phân tử và các oxit của nó, các oxit này được khử thành nitơ phân tử bằng bột đồng ở nhiệt độ 550°C . Đo thể tích khí nitơ và từ đó tính toán hàm lượng chứa nitơ trong mẫu.

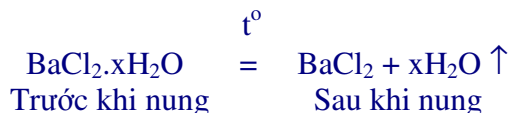
Ngày nay, đã sản xuất ra máy phân tích tự động C, H, N trong các hợp chất hữu cơ. Thời gian phân tích cho một mẫu mất khoảng 15 phút. Chất hữu cơ được đốt bằng oxi sạch trong bầu khí quyển heli với sự có mặt của chất xúc tác.

1.3. Phương pháp nhiệt phân

Trong phương pháp này, hàm lượng chất cần xác định được suy ra từ sự giảm khối lượng cân của mẫu phân tích sau khi sấy hoặc nung mẫu.

Phương pháp nhiệt phân thường được dùng để xác định độ ẩm, thành phần nước kết tinh hay các hợp chất dễ bị phân huỷ khi nung ở nhiệt độ cao.

Ví dụ 1: Xác định nước kết tinh của muối bari clorua. Cân trước một mẫu muối, rồi mang sấy ở nhiệt độ 105°C đến khối lượng không đổi, để nguội và cân phần sản phẩm thu được:



Dựa vào sự chênh lệch về lượng cân trước và sau khi nung suy ra hàm lượng nước kết tinh trong mẫu.

Ví dụ 2: Xác định hàm lượng NaHCO_3 trong hỗn hợp với Na_2CO_3 bằng cách nung mẫu. Khi nung, NaHCO_3 bị phân huỷ:



Như vậy, bằng sự chênh lệch khối lượng cân trước và sau khi nung sẽ tính được lượng NaHCO_3 trong mẫu.

1.4. Phương pháp kết tủa (Phương pháp phân tích khối lượng kết tủa)

Trong phương pháp này, thành phần cần xác định được kết tủa dưới dạng hợp chất khó tan. Kết tủa được lọc, rửa sạch, sấy hoặc nung để chuyển sang dạng có công thức hoá học xác định và đem cân. Dựa vào lượng cân tính ra hàm lượng thành phần cần xác định.

Ví dụ: xác định ion Al^{3+} trong mẫu. Kết tủa ion Al^{3+} dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng NH_4OH :



Sau khi lọc, rửa sạch, kết tủa được nung ở nhiệt độ 1000°C để chuyển sang dạng Al₂O₃:



có thành phần hoá học xác định và cân. Từ lượng cân Al₂O₃ tính ra hàm lượng ion Al³⁺ trong mẫu.

Trong 4 phương pháp kể trên, phương pháp kết tủa thường được dùng nhiều để định lượng các chất nhất là các hợp chất vô cơ, vì quá trình chuyển thành phần cần xác định vào một hợp chất khó tan dễ dàng hơn nhiều so với quá trình tách nó dưới dạng tự do, thêm nữa, cũng vì các phản ứng tạo kết tủa có thể sử dụng trong phân tích có nhiều hơn nhiều so với các loại phản ứng khác. Ngoài ra, phương pháp kết tủa còn là một trong những phương pháp tách chất cần phân tích hay chất gây nhiễu rất hiệu quả.

Phương pháp kết tủa thường được sử dụng trong phân tích nông nghiệp, do vậy, dưới đây sẽ tập trung trình bày về phương pháp này.

2. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG KẾT TỦA

Tiến trình của phương pháp kết tủa bao gồm lần lượt các công đoạn sau:

Cân mẫu → *Dung dịch* → *Kết tủa* → *Lọc, rửa* → *Sấy hoặc nung* → *Cân* → *Tính toán*.

Tất cả các công đoạn đều có ảnh hưởng trực tiếp đến độ chính xác của kết quả phân tích. Song, công đoạn làm kết tủa có ảnh hưởng lớn nhất đến kết quả cũng như đến tốc độ phân tích, vì độ chính xác của phép phân tích phụ thuộc rất nhiều vào việc chọn chất kết tủa, vào lượng kết tủa, vào điều kiện thực hiện kết tủa... Sử dụng phương pháp kết tủa phù hợp sẽ tránh được hoặc làm giảm các ảnh hưởng xấu như: sự tan của kết tủa, sự bắn kết tủa..., cũng như giúp cho quá trình lọc rửa dễ dàng và việc chuyển dạng kết tủa sang dạng cân được thuận lợi.

2.1. Yêu cầu của dạng kết tủa

Dạng kết tủa là hợp chất ít tan thu được khi cho thuốc thử thích hợp tác dụng với thành phần cần xác định trong dung dịch.

Ví dụ: để định lượng ion SO₄²⁻, có thể dùng thuốc thử Ba(NO₃)₂ và phản ứng xảy ra như sau:



Sản phẩm kết tủa BaSO₄ thu được, được gọi là dạng kết tủa.

Trong hoá học, một nguyên tố hoặc ion... có thể được chuyển vào nhiều dạng kết tủa khác nhau. Ví dụ: ion SO₄²⁻ được chuyển vào các dạng kết tủa BaSO₄, PbSO₄, hoặc SrSO₄...; ion Fe³⁺ có thể chuyển sang các dạng kết tủa Fe(OH)₃, FePO₄, Fe(cuferon)₃, FeS... Nhưng, chỉ có dạng kết tủa đáp ứng các yêu cầu dưới đây mới được dùng trong phân tích kết tủa:

a. Dạng kết tủa phải ít tan

Khi phản ứng tạo kết tủa M_aX_b từ các ion M^{m+} và Xⁿ⁻ đã hoàn thành, kết tủa và các ion tạo ra nó nằm trong trạng thái cân bằng theo II- a:



Do có trạng thái cân bằng mà trong dung dịch vẫn tồn tại một lượng chất cần theo dõi ở dạng hoà tan gây ra mất kết tủa, hiện tượng này được gọi là *sự không hoàn toàn của phản ứng*. Lượng kết tủa bị mất do chất cần phân tích không đi vào kết tủa được tính theo biểu thức II- 1:

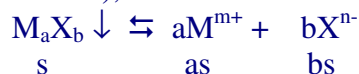
$$w = \text{M.C.V} \quad (\text{II- 1})$$

Trong đó: w - khối lượng kết tủa bị mất (g), M - khối lượng của một mol phân tử chất kết tủa (phân tử gam) (g/mol), C - nồng độ mol/lít của ion cần phân tích còn lại trong dung dịch (mol/l), V - thể tích dung dịch khi ngừng làm kết tủa (l).

Đây chính là nguồn gây sai số phân tích.

Nồng độ của ion cần phân tích (ví dụ ion M^{m+}) còn lại trong dung dịch, sau khi phản ứng tạo kết tủa M_aX_b đã xảy ra được tính như sau:

Nếu trong 1 lít dung dịch có s mol phân tử kết tủa M_aX_b tan ra theo II- a (s còn được gọi là độ tan của kết tủa), thì sẽ có as mol ion M^{m+} và bs mol ion X^{n-} hình thành:



Như vậy, $C_{M^{m+}} = as$.

Từ đó cho thấy, sự không hoàn toàn của phản ứng tạo kết tủa phụ thuộc vào sự tan của kết tủa tức phụ thuộc vào độ tan của kết tủa.

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa, ở đây, chỉ trình bày một số yếu tố chính, để từ đó tìm cách làm kết tủa thích hợp.

***Ảnh hưởng của tích số tan đến độ tan của kết tủa**

Từ cân bằng II- a, tích số tan của kết tủa M_aX_b là:

$$T_{M_aX_b} = [M^{m+}]^a [X^{n-}]^b \quad (\text{II-2})$$

2)

và như trên đã trình bày, sẽ có $[M^{m+}]^a = as$ và $[X^{n-}]^b = bs$. Do đó, $T_{M_aX_b}$ được viết là:

$$T_{M_aX_b} = (as)^a \cdot (bs)^b = a^a \cdot b^b \cdot s^{a+b} \quad (\text{II-3})$$

3)

Trong điều kiện vừa xét, trị số của s cũng có thể coi là trùng với độ tan của kết tủa M_aX_b , do đó độ tan s sẽ là:

$$s = (T_{M_aX_b} / a^a \cdot b^b)^{1/(a+b)} \quad (\text{II-4})$$

4)

Như vậy, độ tan tỉ lệ thuận với tích số tan của kết tủa, do đó, muốn phản ứng phân tích là càng hoàn toàn thì phải chọn loại phản ứng cho kết tủa có tích số tan càng bé càng tốt. Trong trường hợp phân tích w gam ion M^{m+} có khối lượng một mol ion kí hiệu là $M_{M^{m+}}$, với sai số % (e %) cho trước và thể tích khi dùng kết tủa là V lít, thì $T_{M_aX_b}$ phải đạt giá trị:

$$T_{M_aX_b} \leq (10^{-2} \cdot e \cdot w / V \cdot M_{M^{m+}})^{a+b} \cdot a^a \cdot b^b \quad (\text{II-5})$$

5)

Thông thường, trong phân tích khối lượng kết tủa, khối lượng chất phân tích khoảng 0,1g, thể tích dung dịch là 0,1lít, khối lượng một mol ion chất cần phân tích là khoảng 100g, sai số phân tích là 0,1%, thì với $m = n = 1$, tích số tan của kết tủa MX cần đạt là: $T_{MX} \leq 10^{-10}$, hay $s \leq 10^{-5}M$, khi lượng thuốc thử là vừa đủ.

***Ảnh hưởng của ion chung đến độ tan của kết tủa**

Ion chung là ion có trong thành phần kết tủa, như vậy, việc bổ sung ion chung vào dung dịch bão hoà của kết tủa sẽ làm cho phản ứng II- a chuyển dịch về phía tạo kết tủa và làm giảm độ tan của kết tủa (nguyên lí Le Chatelire)

Ví dụ: tính độ tan của $PbSO_4$ trong nước và trong dung dịch Na_2SO_4 $10^{-2}M$, cho

$$T_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

- Trong nước:

Kết tủa $PbSO_4$ phân li:



Vậy, độ tan của nó theo biểu thức II- 3 là:

$$T_{\text{PbSO}_4} = s.s = s^2 \rightarrow s = (1,6 \cdot 10^{-8})^{1/2} \doteq 1,3 \cdot 10^{-4} \text{M.}$$

- Trong dung dịch Na_2SO_4 10^{-2}M :

Có:

$[\text{Pb}^{2+}] = s$, $[\text{SO}_4^{2-}] = s + 10^{-2}$, nên $T_{\text{PbSO}_4} = s(s + 10^{-2})$. Giả thiết $s \ll 10^{-2}$ thì $T_{\text{PbSO}_4} = 10^{-2} \cdot s$, suy ra: $s = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{M} \ll 10^{-2} \text{M}$.

Như vậy, độ tan của PbSO_4 trong dung dịch Na_2SO_4 10^{-2}M nhỏ hơn độ tan của PbSO_4 trong nước khoảng 100 lần.

Qua ví dụ trên cho thấy: muốn cho kết tủa xảy ra hoàn toàn và nhất là đối với các kết tủa có tích số tan lớn thì cần dùng dư thuốc thử, tuy nhiên, sự dư cần vừa đủ, nếu không sẽ dẫn đến:

- Tốn kém,
- Tăng sự hấp phụ thuốc thử của kết tủa gây khó khăn cho việc rửa kết tủa,
- Tạo phức chất tan trong điều kiện thuốc thử dư, gây sự tan kết tủa, làm mất mẫu.

Ví dụ: khi làm kết tủa ion Al^{3+} dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($T_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 1 \cdot 10^{-32}$), như vậy, theo biểu thức II- 5 kết tủa sẽ hoàn toàn với nồng độ của $[\text{OH}^-] = 10^{-9}\text{M}$, tức ở pH = 5. Nếu làm kết tủa ở pH ≥ 6 sẽ làm cho một phần kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ tan ra dưới dạng phức chất tan $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, gây ra sai số phân tích.

*** Ảnh hưởng của phản ứng phụ**

Thường hay gặp đó là các phản ứng thủy phân và phản ứng tạo phức chất.

+ Ảnh hưởng của phản ứng thủy phân:

Trong môi trường nước các cation M^{m+} cũng như các anion X^{n-} có thể bị thủy phân mà sự thủy phân lại phụ thuộc vào pH môi trường. Khi pH tăng lên các cation bị thủy phân mạnh hơn và ngược lại khi pH giảm đi thì các anion bị thủy phân mạnh hơn. Sự thủy phân sẽ làm cho nồng độ tự do của các ion tạo kết tủa giảm đi dẫn đến kết tủa sẽ tan ra, hay độ tan của kết tủa tăng. Ví dụ: Khi làm kết tủa ion Ca^{2+} dưới dạng kết tủa CaC_2O_4 :



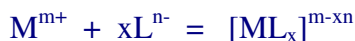
nếu tiến hành phản ứng tại pH ≤ 5 , sẽ dẫn đến các phản ứng:



làm giảm nồng độ ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, dẫn đến kết tủa CaC_2O_4 sẽ tan ra.

+ Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức:

Trong sự có mặt của chất tạo phức, cation M^{m+} còn có thể tạo phức chất tan với các phối tử L^{n-} :



làm cho nồng độ tự do của các ion tạo kết tủa giảm đi dẫn đến kết tủa sẽ tan ra, hay độ tan của kết tủa tăng lên. Ví dụ: khi làm kết tủa ion Fe^{3+} dưới dạng kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tại pH = 4 – 5, trong môi trường có đủ ion CN^- , kết tủa sẽ không hình thành, vì ion Fe^{3+} tạo phức chất tan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ làm cho nồng độ tự do của ion Fe^{3+} quá bé không đủ để kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Các phương trình phản ứng trên cho thấy sự thủy phân, sự tạo phức chất đều dẫn đến sự giảm nồng độ các ion tạo kết tủa ($[\text{M}^{m+}]$, $[\text{X}^{n-}]$), do đó làm tăng sự hoà tan của kết tủa theo phương trình II- a (nguyên lí Le Chatelier).

*** Ảnh hưởng của các yếu tố khác đến độ tan kết tủa**

Các yếu tố khác có ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa đó là: nhiệt độ, kích thước hạt kết tủa, sự già hóa của kết tủa, tính chất của dung môi...

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan kết tủa:

Đại bộ phận các kết tủa có độ tan tăng khi tăng nhiệt độ của môi trường tạo kết tủa.

+ Ảnh hưởng của kích thước hạt đến độ tan kết tủa:

Năng lượng bề mặt của hạt to nhỏ hơn năng lượng bề mặt của hạt nhỏ, do đó khi tăng kích thước hạt thì độ tan của kết tủa giảm.

+ Ảnh hưởng của sự già kết tủa đến độ tan của nó:

Khi để lâu kết tủa trong môi trường kết tủa (làm già kết tủa, làm chín kết tủa, làm muối kết tủa) sẽ dẫn đến các hiện tượng:

- Các hạt nhỏ sẽ tan ra và các hạt lớn sẽ lớn lên, dẫn đến độ tan kết tủa giảm.

- Các hạt kết tủa chứa nước kết tinh có thể sẽ mất nước và dẫn đến độ tan giảm.

Ví dụ: kết tủa $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chuyển thành $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- Sự polime hoá các hạt kết tủa, nhất là đối với các kết tủa sunphua, hidroxit dẫn đến độ tan của kết tủa giảm. Ví dụ: các kết tủa CuS , ZnS dễ tạo thành mạch: -M-S-M- gây ra sự chuyển dạng tinh thể và độ tan giảm.

+ Ảnh hưởng của dung môi đến độ tan kết tủa:

Đại bộ phận các kết tủa trong môi trường nước (dung môi có tính phân cực lớn nhất) đều có độ tan lớn hơn trong dung môi hữu cơ. Do đó, khi tiến hành kết tủa trong dung môi hữu cơ thích hợp sẽ làm cho kết tủa hoàn toàn hơn so với khi làm kết tủa trong môi trường nước. Ví dụ: kết tủa AgCl , trong H_2O , có độ tan 0,00191g/lít, song, trong môi trường etanol, có độ tan 0,000015g/lít, hoặc kết tủa CaSO_4 ($T_{\text{CaSO}_4} = 9,1 \cdot 10^{-6}$) tan nhiều trong nước, song, trong môi trường có bổ sung etanol hoặc axeton thì độ tan giảm đi nhiều lần.

Nghiên cứu về độ tan của kết tủa cho thấy có yếu tố làm giảm độ tan nhưng lại có yếu tố làm tăng độ tan. Do đó, khi sử dụng loại kết tủa nào trong phân tích cần xác định điều kiện làm kết tủa thích hợp, để quá trình phân tích đơn giản mà vẫn đảm bảo độ chính xác cũng như tạo điều kiện thuận lợi cho các công đoạn phân tích tiếp theo.

b. Kết tủa phải chọn lọc

Thông thường, đi cùng với ion cần xác định còn có các ion khác có thể tham gia phản ứng với thuốc thử dẫn đến sai số phân tích, do đó chọn phản ứng sao cho chỉ ion cần phân tích tham gia là hết sức quan trọng để đảm bảo kết tủa thu được sạch, nói cách khác là tăng độ chọn lọc của phản ứng phân tích. Sự kết tủa chọn lọc có thể đạt được bằng nhiều cách như:

*** Chọn dạng kết tủa thích hợp:**

Khi không có ion gây nhiễu, chọn kết tủa có độ tan nhỏ nhất để sự kết tủa là hoàn toàn hơn. Trong trường hợp có mặt các ion gây nhiễu, chọn kết tủa có độ chọn lọc cao, mặc dù có độ tan lớn và làm giảm độ tan của kết tủa bằng các biện pháp thích hợp như dùng thuốc thử dư ... Ví dụ: khi làm kết tủa Pb^{2+} trong sự có mặt các ion Cu^{2+} , Zn^{2+} , chọn kết tủa PbSO_4 ($T_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$) chứ không chọn các kết tủa PbCO_3 ($T_{\text{PbCO}_3} = 7,49 \cdot 10^{-14}$), PbCrO_4 ($T_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$), PbS ($T_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$), bởi vì các ion Cu^{2+} , Zn^{2+} cũng tạo kết tủa với các ion CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} và S^{2-} . Trong điều kiện này, sự không hoàn toàn của kết tủa PbSO_4 được khắc phục bằng việc sử dụng dư ion SO_4^{2-} .

*** Chọn điều kiện kết tủa thích hợp:**

Chọn điều kiện sao cho chỉ có ion phân tích phản ứng, như thay đổi pH môi trường... Ví dụ: phân tích ion SO_4^{2-} trong mẫu chứa các ion PO_4^{3-} , CO_3^{2-} dưới dạng kết tủa BaSO_4 , cần tiến hành làm kết tủa ở môi trường HNO_3 hay HCl pH = 4, để các ion PO_4^{3-} , CO_3^{2-} không tạo các kết tủa $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaCO_3 gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

*** Che ion gây nhiễu:**

Đây là biện pháp chuyển ion gây nhiễu vào phức chất bền và không phản ứng với thuốc thử, như vậy, chỉ có ion cần phân tích tham gia phản ứng với thuốc thử. Ví dụ: khi phân tích ion Mg^{2+} trong sự có mặt của các ion Fe^{3+} , Al^{3+} dưới dạng kết tủa $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cho vào môi trường kết tủa ion xitrat, như vậy các ion Fe^{3+} , Al^{3+} sẽ tạo phức chất bền với xitrat và không tham gia phản ứng tạo kết tủa photphat.

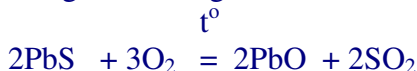
Nếu các giải pháp nêu trên không thể tiến hành được, thì phải tách các ion gây nhiễu hay ion phân tích trước khi làm kết tủa.

c. Dạng kết tủa phải dễ lọc, dễ rửa sạch

Muốn vậy, nên chọn dạng kết tủa tinh thể, có bề mặt tiếp xúc nhỏ, ít hấp phụ chất bẩn và không bịt kín lỗ giấy lọc, để dễ rửa sạch và lọc nhanh hơn. Các dạng kết tủa vô định hình và nhất là các loại kết tủa keo, như các kết tủa hidroxit, đều có bề mặt tiếp xúc lớn, dễ hấp phụ nhiều chất bẩn, nên khó lọc và khó rửa sạch. Ví dụ: khi chọn lựa 2 kết tủa có độ tan tương đương nhau kết tủa vô định hình $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($T_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 1 \cdot 10^{-32}$) và kết tủa tinh thể AlPO_4 ($T_{\text{AlPO}_4} = 5,7 \cdot 10^{-19}$), nếu có thể, ưu tiên kết tủa AlPO_4 .

d. Dạng kết tủa phải dễ dàng chuyển hoàn toàn sang dạng cân

Đây là yếu tố cơ bản làm căn cứ cho sự tính toán thành phần cần xác định. Do đó, cần chọn dạng kết tủa sao cho khi sấy hoặc nung sẽ chỉ thu được một sản phẩm duy nhất, ổn định (dạng cân). Ví dụ: khi phân tích Pb^{2+} thường kết tủa nó dưới dạng PbSO_4 là dạng dễ dàng chuyển sang dạng cân PbSO_4 chứ không dùng dạng PbS (mặc dù có độ tan nhỏ hơn), vì khi sấy, nung, dạng PbS không ổn định dễ bị oxi trong không khí oxi hóa:



dẫn đến sản phẩm thu được sau khi sấy, nung là hỗn hợp PbO và PbS không có công thức hoá học xác định, không thể làm dạng cân.

2.2. Yêu cầu của dạng cân

Dạng cân là dạng kết tủa sau khi đã đem sấy hoặc nung đến khối lượng không đổi.

Tuỳ theo bản chất của kết tủa, dạng kết tủa và dạng cân có thể có cùng hoặc không cùng công thức hoá học.

Ví dụ: kết tủa BaSO_4 cho dạng kết tủa và dạng cân như nhau, đều là BaSO_4 . Việc sấy hoặc nung, trong trường hợp này, chỉ làm mất đi nước hấp phụ. Nhưng, đối với dạng kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, khi nung sẽ thu được dạng cân là Fe_2O_3 :



Để có thể từ khối lượng dạng cân tính toán được hàm lượng của thành phần cần phân tích, thì dạng cân cần phải đảm bảo các yêu cầu sau:

a. Dạng cân phải có công thức hoá học xác định

Để có thể tính được kết quả phân tích bắt buộc dạng cân phải có công thức hoá học xác định, kể cả phần nước kết tinh.

Ví dụ: các kết tủa hidroxit hay các kết tủa muối bazơ không thể dùng làm dạng cân được vì thành phần của chúng không ổn định và phụ thuộc vào điều kiện kết tủa. Cần phải nung chuyển các kết tủa này sang dạng ổn định về công thức hoá học như các dạng oxit, dạng muối... Ví dụ: kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ chuyển thành Fe_2O_3 như đã nêu ở trên.

b. Dạng cân phải bền về phương diện hoá học

Như không được hấp thụ hơi nước hay CO_2 , không tham gia phản ứng oxi hoá khử với oxi trong không khí. Ví dụ: khi phân tích ion Ca^{2+} dưới dạng kết tủa $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, có thể có các dạng cân: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , CaO , song, không nên dùng dạng CaO vì nó hút ẩm rất mạnh, khi cân sẽ mắc sai số.

c. Hàm lượng của thành phần cần tìm trong dạng cân càng bé càng tốt

Khi cân sẽ mắc sai số cân, do đó để hạn chế được ảnh hưởng của sai số này thì hàm lượng của thành phần cần tìm trong dạng cân càng bé càng tốt. Ví dụ: khi xác định ion Al^{3+} dưới dạng oxit nhôm Al_2O_3 ($M = 101,96$) sẽ gặp sai số 2,4 lần lớn hơn so với khi xác định dưới dạng AlPO_4 ($M = 121,95$) nếu cùng cân sai một lượng như nhau.

Những yêu cầu nêu trên đối với dạng kết tủa và dạng cân cho thấy việc chọn dạng kết tủa, dạng cân là rất quan trọng trong phương pháp kết tủa, vì nó quyết định độ chính xác cũng như tốc độ của phép phân tích.

2.3. Sự gây bẩn kết tủa

Kết tủa thu được để trong môi trường kết tủa sẽ tương tác với các ion có trong môi trường và tạo nên sự bẩn kết tủa. Có 2 nhóm nguyên nhân chính gây bẩn kết tủa đó là sự cộng kết và sự kết tủa theo.

a. Sự cộng kết

Kết tủa được hình thành trong quá trình phân tích thường kéo vào cấu trúc của mình các tạp chất (các ion lạ). Khi các tạp chất cùng kết tủa đồng thời với kết tủa chính mặc dù nồng độ của chúng chưa đạt tới trạng thái bão hoà, thì hiện tượng này được gọi là sự cộng kết – *một yếu tố gây nên sai số phân tích*.

Các nguyên nhân gây nên sự cộng kết là: sự hấp phụ bề mặt, sự kết vón, sự tạo tinh thể hỗn hợp.

***Sự cộng kết do hấp phụ:**

Xảy ra khi kết tủa chính ở dạng keo trong sự dư thừa thuốc thử. Các hạt keo hấp phụ ion hoạt động của thuốc thử sẽ dẫn đến sự hấp phụ các ion trái dấu. Ví dụ: kết tủa BaSO_4 trong điều kiện dư ion SO_4^{2-} sẽ hấp phụ các ion dương. Trong trường hợp này, thực tế cho thấy ion gây nhiễu nào tạo muối với thuốc thử có độ tan nhỏ hơn, sẽ bị hấp phụ nhiều hơn; với kết tủa BaSO_4 nói trên, thì sự hấp phụ đối với các cation như sau: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$.

Nhằm khắc phục sự hấp phụ, nên tiến hành kết tủa với dung dịch loãng thuốc thử loãng, kết tủa nóng và không nên để kết tủa quá lâu trong dung dịch.

***Sự cộng kết do hiện tượng kết vón:**

Gây bẩn cơ học kết tủa, bởi khi tiến hành kết tủa một phần chất gây nhiễu đã bị kết tủa bao bọc. Hiện tượng này thường gặp khi kết tủa với dung dịch đặc, kết tủa nhanh và khuấy không tốt. Để loại trừ sự cộng kết này, cần tiến hành kết tủa với dung dịch loãng nóng, kết tủa chậm và khuấy tốt hoặc làm kết tủa đồng tính. Nếu không thành công, thì phải sử dụng biện pháp kết tủa lại.

***Sự cộng kết do hiện tượng tạo tinh thể hỗn hợp:**

Xảy ra khi bán kính ion của ion trong kết tủa chính và ion gây nhiễu không khác nhau nhiều (độ sai khác nhỏ hơn 10 – 15%). Lúc này các ion gây nhiễu có thể thay thế

cho ion tạo kết tủa chính trong mạng tinh thể. Ví dụ: ion MnO_4^- có thể thay thế ion SO_4^{2-} , nên khi kết tủa BaSO_4 với sự có mặt của ion MnO_4^- sẽ thu được tinh thể kết tủa có chứa ion MnO_4^- . Sự cộng kết này không thể loại bỏ được bằng cách rửa hoặc kết tủa lại mà chỉ có thể loại bỏ được bằng cách che, khử các ion gây nhiễu đi. Chẳng hạn, ở ví dụ trên, có thể loại ảnh hưởng của ion MnO_4^- bằng cách khử nó về ion Mn^{2+} khi cho axit oxalic vào dung dịch phân tích trước khi làm kết tủa.

Trong phân tích, sự cộng kết không phải lúc nào cũng gây hại mà đôi khi lại có lợi. Khi phân tích hàm lượng nhỏ các chất, thường sử dụng sự cộng kết để “gom” các chất cần phân tích. Ví dụ: khi xác định ion Pb^{2+} từ dung dịch loãng, nồng độ của nó nhỏ đến mức mà kết tủa PbS , là kết tủa ít tan nhất của ion Pb^{2+} , cũng không hình thành. Cho vào dung dịch phân tích ion Ca^{2+} và kết tủa ion Ca^{2+} dưới dạng CaCO_3 , trong điều kiện này ion Pb^{2+} bị cộng kết theo. Sau đó, hoà tan kết tủa cacbonat vào axit axetic và phân tích ion Pb^{2+} bằng các phương pháp thông thường. Một ví dụ khác, đó là sự gom lượng nhỏ các ion kim loại hoá trị 2 như Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} trên kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hoặc $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bằng sự cộng kết có thể làm tăng nồng độ các chất cần phân tích lên hàng ngàn, hàng vạn lần.

b. Sự kết tủa theo

Ngoài sự cộng kết, trong thực tế còn gặp hiện tượng kết tủa theo làm cho kết tủa chính bị bẩn. Hiện tượng này xảy ra khi kết tủa chính đã kết tủa xong và không được tách kịp thời ra khỏi dung dịch, thì sau một thời gian sẽ hình thành trên kết tủa chính kết tủa của các chất bẩn mặc dù trong điều kiện bình thường nó không kết tủa. Ví dụ: MgC_2O_4 là chất tan, không cùng kết tủa với CaC_2O_4 , nhưng sau khi CaC_2O_4 đã kết tủa hết và để lâu trong dung dịch (khoảng 2 giờ), thì MgC_2O_4 bị kết tủa theo. Để khắc phục sự kết tủa theo cần tách kịp thời kết tủa chính trước khi kết tủa theo xuất hiện.

2.4. Một số kĩ thuật trong phương pháp phân tích khối lượng kết tủa

Sau khi đã chọn được phản ứng tạo kết tủa thích hợp, các bước tiếp theo bao gồm: chọn dạng thuốc thử, làm kết tủa, lọc rửa kết tủa, sấy và nung kết tủa để chuyển sang dạng cân, cân sản phẩm và tính toán.

a. Chọn thuốc thử làm kết tủa

Khi đã có phản ứng phân tích, việc chọn dạng kết tủa rất quan trọng để đảm bảo việc phân tích nhanh và chính xác. Ví dụ: khi phân tích ion Fe^{3+} dưới dạng kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, chọn hoá chất nào trong số hoá chất: NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3 , ure, làm thuốc thử? Việc chọn lựa dạng thuốc thử phải theo các nguyên tắc sau:

+ *Chọn loại thuốc thử không bền với nhiệt*, như vậy, khi sấy nung kết tủa nó dễ dàng bị phân huỷ và bay đi không gây nên sai số phân tích. Ví dụ: trong trường hợp phân tích ion Fe^{3+} nói trên sẽ dùng NH_4OH hoặc ure.

+ *Chọn loại thuốc thử có độ tan lớn*, để khi rửa kết tủa thì phần dư của thuốc thử bị hấp phụ bởi kết tủa dễ bị loại đi. Ví dụ: làm kết tủa ion Ba^{2+} bằng axit H_2SO_4 chứ không dùng Na_2SO_4 , vì H_2SO_4 có độ tan lớn hơn nên dễ bị đuổi ra khỏi kết tủa hơn khi rửa.

+ *Chọn loại thuốc thử cho phép tiến hành kết tủa đồng tính*, đó chính là giải pháp điều chế thuốc thử ngay trong dung dịch, như vậy, thuốc thử sẽ xuất hiện ở mọi chỗ và phản ứng tạo kết tủa sẽ xảy ra ở mọi nơi cùng một lúc. Ví dụ: trong trường hợp phân tích ion Fe^{3+} nói trên sẽ dùng ure. Khi cho ure vào dung dịch, nó hoà tan nhanh và phân bố đều trong toàn bộ không gian. Đun nóng dung dịch, ure bị thủy phân nhanh tạo ra NH_4OH :

t^o



và phản ứng tạo kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ xảy ra tại mọi điểm cùng một lúc. Sự kết tủa này gọi là kết tủa đồng tính.

+ Dùng một lượng thuốc thử dư so với lí thuyết (thường dùng dư gấp đôi), vì độ tan của kết tủa sẽ giảm đi nhiều, khi trong dung dịch có ion chung.

Tuy nhiên, cần lưu ý, một số kết tủa có thể tan trong thuốc thử dư. Ví dụ: các kết tủa AgCl , HgI_2 ... tan được trong thuốc thử dư (Cl^- , I^-) do sự tạo thành các phức chất tan $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$..., ở các trường hợp này, phải tính toán lượng thuốc thử sao cho vừa đủ để kết tủa hoàn toàn và tránh được sự hoà tan của kết tủa do sự tạo phức chất tan.

b. Làm kết tủa

Làm kết tủa trong cốc chịu nhiệt. Khối lượng kết tủa cần nằm trong khoảng 200mg, thể tích khi kết thúc làm kết tủa khoảng 100 - 200ml. Tùy theo bản chất của kết tủa (dạng tinh thể, dạng keo hay dạng vô định hình) mà chọn cách làm kết tủa thích hợp.

*** Làm kết tủa tinh thể**

Sự tạo thành kết tủa bao gồm hai quá trình: sự phát sinh các mầm kết tinh là trung tâm của sự kết tủa và các mầm tinh thể lớn dần lên.

+ Sự phát sinh các mầm kết tinh là trung tâm của sự kết tủa.

Các mầm kết tinh có thể tự hình thành trong quá trình làm kết tủa, cũng có trường hợp tạo nên bằng các thao tác thích hợp như dùng đũa thủy tinh cọ vào thành bình để tạo mầm tinh thể (trường hợp kết tủa MgNH_4PO_4 ...)

+ Các mầm tinh thể lớn dần lên.

Để tăng cường quá trình này, thường để yên kết tủa trong vài giờ hoặc lâu hơn (làm muối kết tủa, ủ kết tủa). Ở giai đoạn này, các tinh thể nhỏ sẽ tan ra, còn các tinh thể lớn sẽ lớn lên, vì trong cùng điều kiện, dung dịch sẽ bão hoà đối với tinh thể lớn nhưng có thể chưa bão hoà đối với tinh thể nhỏ.

Như vậy, khi làm kết tủa tinh thể, để có kết tủa tinh thể hạt lớn, phải hạn chế quá trình tạo mầm tinh thể và phải có thời gian làm muối kết tủa. Để hạn chế số mầm tinh thể cần làm kết tủa chậm bằng cách kết tủa với dung dịch loãng, thuốc thử loãng hoặc làm tăng độ tan của kết tủa nhờ kết tủa với dung dịch nóng, thuốc thử nóng hoặc ở pH thích hợp... Sau đó, sự kết tủa hoàn toàn được đảm bảo bằng việc dùng thuốc thử dư hay bằng điều chỉnh pH hoặc thành phần dung môi...

Ví dụ: kết tủa ion Ca^{2+} dưới dạng CaC_2O_4 . Đầu tiên đun nóng dung dịch phân tích với axit oxalic (để số mầm tinh thể được tạo thành ít do có ít ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), sau đó trung hoà môi trường bằng NH_4OH đến $\text{pH} \geq 5$ (tăng lượng ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Để yên kết tủa khoảng 1 giờ (làm muối), rồi lọc lấy kết tủa.

*** Làm kết tủa vô định hình:**

Ngược lại với việc làm kết tủa tinh thể, khi làm kết tủa vô định hình cần phải tiến hành nhanh trong dung dịch nóng với thuốc thử dư và khuấy tốt, có thêm chất điện li để hệ thống keo nhanh bị đông tụ và chống được sự pepti hoá. Như vậy, kết tủa sẽ dày đặc, vững chắc hơn, bề mặt tiếp xúc sẽ bé hơn. Sau khi làm kết tủa xong phải lọc ngay, vì để lâu kết tủa quánh lại gây khó rửa. Nếu có thể được, nên làm kết tủa đồng tính.

Từ những phân tích trên có thể thấy những thao tác trong phân tích không thể tiến hành một cách tùy ý mà phải theo một qui định nghiêm ngặt để đảm bảo cho việc phân tích đạt kết quả chính xác. Nồng độ thuốc thử đặc, loãng, cho dư nhiều hay ít hoặc làm kết tủa nhanh hay chậm... là những qui định mà mỗi người làm phân tích phải tuân theo.

c. Lọc kết tủa

Để lọc kết tủa thường dùng 3 loại dụng cụ lọc: phễu lọc, cốc lọc bằng gốm và cốc lọc bằng thủy tinh.

*** Phễu thủy tinh:**

Được thổi từ thủy tinh chịu hoá chất với các tiêu chuẩn: góc tạo bởi hai đường sinh bằng 90° và chiều cao của phễu từ 9 – 12cm. Đi với phễu lọc phải dùng giấy lọc không tàn, tức loại giấy khi đốt cháy hoàn toàn cho lượng tro không đáng kể ($< 0,0001g$, sai số của cân phân tích). Giấy lọc được chia làm 3 loại tùy theo kích thước lỗ của giấy:

- Loại lỗ nhỏ (giấy lọc băng xanh) dùng để lọc giữ các kết tủa cỡ hạt nhỏ.
- Loại lỗ trung bình (giấy lọc băng vàng, băng trắng) dùng để lọc giữ cỡ hạt vừa.
- Loại lỗ to (giấy lọc băng đỏ) dùng để lọc giữ các loại hạt thô.

Việc chọn giấy lọc cho phù hợp với cỡ hạt là rất quan trọng nhằm loại trừ việc kết tủa chui qua giấy và tạo cho việc lọc, rửa được nhanh.

Bộ lọc này có ưu điểm là rất phổ biến trong phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, khi chuyển sang dạng cân nhất thiết phải nung kết tủa vì phải đốt cháy giấy lọc. Ngoài ra, không thể sử dụng kỹ thuật hút chân không với bộ lọc này, vì việc hút chân không sẽ làm thủng giấy lọc, gây mất mẫu.

*** Cốc lọc bằng gốm:**

Là loại cốc làm bằng gốm có đáy là màng gốm xốp với các kích cỡ của các lỗ hồng khác nhau. Kí hiệu cho từng loại cốc của các nước có khác nhau, ví dụ: A1, A2, A3 (Đức), trong đó A1 có kích thước lỗ to nhất, A3 có kích thước lỗ bé nhất. Ưu điểm của loại cốc lọc này là cho phép dùng kỹ thuật lọc chân không và có thể sấy hoặc nung để chuyển dạng kết tủa sang dạng cân.

*** Cốc lọc bằng thủy tinh:**

Là loại cốc làm bằng thủy tinh có đáy là màng thủy tinh xốp với các kích cỡ của các lỗ hồng khác nhau. Kí hiệu cho từng loại cốc của các nước có khác nhau, ví dụ: S₁, S₂, S₃, S₄, (Séc), G₁, G₂, G₃, G₄ (Đức), trong đó S₄, G₄ có lỗ hồng lớn nhất và S₁, G₁ có lỗ hồng bé nhất, thường dùng loại S₂, S₃ hay G₂, G₃. Ưu điểm của loại cốc lọc này là cho phép dùng kỹ thuật lọc chân không, song, chỉ có thể sấy để chuyển dạng kết tủa sang dạng cân.

Khi lọc thường kết hợp gạn rửa và lọc để mau đạt được kết tủa sạch. Trước tiên, chất phân nước trong lên hệ thống lọc, cho tiếp dung môi vào kết tủa và khuấy đều rồi để sa lắng. Chất tiếp phân nước trong lên hệ thống lọc. Quá trình này được lặp lại khoảng 3 lần, sau đó mới chuyển toàn bộ kết tủa lên hệ thống lọc và tiến hành rửa kết tủa.

d. Rửa kết tủa

Mục đích của sự rửa kết tủa là loại các tạp chất hấp phụ trên kết tủa. Trong khi rửa, các kết tủa thường tan ra cho nên cần chọn dung dịch rửa, dung môi rửa và cách rửa thích hợp.

Thường chọn dung dịch rửa như sau:

- *Dung dịch rửa có chứa thuốc thử*, nếu thuốc thử là chất dễ bay hơi hoặc dễ bị phân huỷ khi sấy và nung kết tủa. Rửa bằng cách này sẽ hạn chế được sự tan của kết tủa. Ví dụ: rửa kết tủa AgCl bằng dung dịch chứa HCl loãng.

- *Dung dịch rửa có chứa chất điện giải dễ bị bay hơi khi nung.* Rửa bằng dung dịch này sẽ hạn chế được hiện tượng keo tán (pepti hoá) của các kết tủa keo. Ví dụ: rửa kết tủa Fe(OH)₃, Al(OH)₃ bằng dung dịch NH₄Cl, NH₄NO₃.

- Dung dịch rửa có chất ngăn cản sự thủy phân của kết tủa. Ví dụ: rửa kết tủa $MgNH_4PO_4$ bằng dung dịch chứa NH_4OH để hạn chế sự thủy phân của $MgNH_4PO_4$.

- Nếu kết tủa là chất ít tan, không bị thủy phân, không bị pepti hoá thì chỉ cần dung dịch rửa là nước cất.

Khi rửa cần lưu ý rằng: với cùng một lượng dung dịch rửa, nếu chia ra rửa làm nhiều lần và trong mỗi lần rửa cần để chảy hết nước rửa mới đổ nước rửa mới, thì kết tủa mau sạch hơn và ít bị tan hơn. Điều này dễ dàng nhận thấy qua biểu thức II- 6:

$$C_n = C_0 [R/(V + R)]^n \quad (II- 6)$$

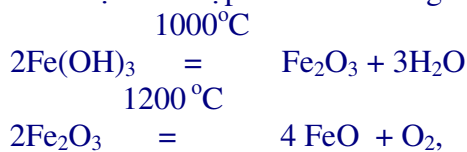
trong đó: n – số lần rửa
 V – thể tích dung dịch rửa
 R – thể tích dung môi bị kết tủa hấp phụ
 C₀ – nồng độ chất bị hấp phụ khi bắt đầu rửa
 C_n – nồng độ chất bị hấp phụ sau lần rửa thứ n.

Quá trình rửa kết tủa khi không phát hiện phản ứng của thuốc thử hoặc ion chỉ thị trong nước lọc. Ví dụ: khi rửa kết tủa CaC_2O_4 hình thành từ phản ứng giữa ion Ca^{2+} và thuốc thử $(NH_4)_2C_2O_4$. Vì kết tủa hình thành hấp phụ ion $C_2O_4^{2-}$ nên khi rửa ion này sẽ được giải phóng vào dịch lọc. Thu lấy dịch lọc và nhỏ vào đó dung dịch ion Ca^{2+} , nếu dịch lọc không có phản ứng tạo kết tủa CaC_2O_4 , chứng tỏ việc rửa đã hoàn tất.

e. Sấy và nung kết tủa

Sấy và nung nhằm để chuyển kết tủa sang dạng cân. Đối với kết tủa có công thức hoá học giống với dạng cân thì chỉ cần sấy loại bỏ nước ở nhiệt độ $95^0 - 105^0C$. Còn đối với kết tủa có công thức không trùng với công thức dạng cân hoặc khi cần phải đốt cháy giấy lọc, thì sau khi sấy khô, kết tủa được nung ở một nhiệt độ xác định. Sau thời gian sấy, nung khoảng 2 – 3 giờ, mẫu lấy ra được để trong bình hút ẩm đến khi nguội về nhiệt độ của phòng cân thì mang cân trên cân phân tích. Sau đó, mang sấy hoặc nung mẫu thêm 30 phút, rồi để nguội và cân. Nếu khối lượng cân được không sai khác so với khối lượng cân lần trước (với sai số cân cho phép), thì việc sấy nung đã kết thúc. Nếu khối lượng giảm đi, thì cần nhắc lại quá trình sấy, nung đến khi khối lượng không đổi.

Nhiệt độ nung phải chính xác, để chuyển hoàn toàn dạng kết tủa sang dạng cân, nhưng không làm dạng cân tiếp tục biến đổi. Ví dụ: để chuyển $Fe(OH)_3$ sang Fe_2O_3 phải nung ở nhiệt độ 1000^0C , nếu nung ở nhiệt độ 1200^0C , sắt ba oxit sẽ bị phân huỷ thành sắt hai oxit, kết quả sẽ thu được hỗn hợp 2 oxit với công thức hoá học không xác định:



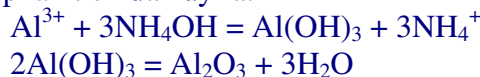
f. Cách tính toán kết quả

Hàm lượng của thành phần cần xác định trong mẫu được tính toán từ khối lượng của dạng cân thông qua hệ số chuyển F.

Ví dụ: để xác định Al^{3+} trong mẫu phân tích đã cân a(g) mẫu và hoà tan vào dung dịch. Kết tủa nhôm dưới dạng $Al(OH)_3$ bằng NH_4OH . Sau khi nung chuyển $Al(OH)_3$ thành Al_2O_3 thì cân được b(g). Hãy tính thành phần phần trăm nhôm trong mẫu?

Cách giải:

Các phản ứng phân tích đã xảy ra:



Cứ 101,96 g Al₂O₃ có 53,96g Al, vậy trong b(g) Al₂O₃ có x g Al
 $x = (53,96/101,96). b$ (g)

Thành phần phần trăm y% của Al trong mẫu là:

$$y\% = 100.(53,96/ 101,96). b/a$$

Trong công thức trên, tỉ số 53,96/101,96 được xác định bằng định luật thành phần không đổi của các chất tham gia phản ứng, là một hằng số và được gọi là *hệ số chuyển F*.

Vậy *hệ số chuyển F* là tỉ số giữa khối lượng của thành phần cần xác định có trong một mol phân tử của dạng cân với khối lượng của một mol phân tử của dạng cân.

Do đó, công thức tổng quát để tính thành phần phần trăm các thành phần cần xác định là:

$$y\% = 100F. b/a \quad (II- 7)$$

F - hệ số chuyển.

b - khối lượng của dạng cân (g).

a - khối lượng của mẫu lấy vào cân phân tích (g).

Các phép phân tích khác nhau có hệ số chuyển khác nhau. Ví dụ: xác định Ba²⁺ qua kết tủa BaSO₄ có F =137,34/233,40, còn xác định Fe qua Fe₂O₃ có F = 111,69/159,69...

2.5. Một số ứng dụng cụ thể

Ứng dụng của phương pháp kết tủa rất đa dạng và cho phép phân tích hàng loạt các ion, các hợp chất (bảng B.1.2).

Dưới đây, chỉ trình bày nguyên tắc các phương pháp thường dùng trong phân tích một số ion thường gặp nông nghiệp:

* **Xác định ion SO₄²⁻**:

Dạng kết tủa và dạng cân đều là BaSO₄.

Mẫu phân tích được axit hoá đến pH = 4 bằng axit HNO₃ và làm kết tủa ion SO₄²⁻ bằng dung dịch thuốc thử Ba(NO₃)₂ lấy dư. Trong điều kiện này, các ion CO₃²⁻, PO₄³⁻ không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Kết tủa BaSO₄ sau khi được rửa sạch bằng nước cất, thì đem nung ở nhiệt độ 700°C đến khối lượng không đổi và cân. Hệ số chuyển F_{SO4²⁻} = 0,4116.

Bảng B.1.2: Một số phương pháp phân tích khối lượng kết tủa

Nguyên tố được xác định	Dạng kết tủa	Tích số tan (T)	Nhiệt độ sấy, nung (°C)	Dạng cân	Hệ số chuyển (F)
Ag	AgCl	1,78.10 ⁻¹⁰	130	AgCl	0,7526
	AgBr	5,3.10 ⁻¹³	130	AgBr	0,5744
	AgI	8,3.10 ⁻¹⁷	130	AgI	0,4594
Al	Al(OH) ₃	1.10 ⁻³²	1000	Al ₂ O ₃	0,5292
	AlPO ₄	5,75.10 ⁻¹⁹	1000	AlPO ₄	0,2212
Ba	BaCO ₃	5,1.10 ⁻⁹	600	BaCO ₃	0,6959
	BaCrO ₄	1,2.10 ⁻¹⁰	550	BaCrO ₄	0,5421
	BaSO ₄	1,1.10 ⁻¹⁰	700	BaSO ₄	0,5884
Ca	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O	2,3.10 ⁻⁹	900	CaO	0,7147
	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O		500	CaCO ₃	0,4004
	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O		105	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O	0,2743
	CaSO ₄ .H ₂ O	9,1.10 ⁻⁶	600	CaSO ₄	0,2944

Cl	AgCl	$1,78.10^{-10}$	900	AgCl	0,8141
Co	CoNH ₄ PO ₄ .H ₂ O		1100	Co ₂ P ₂ O ₇	0,4039
Cr	BaCrO ₄	$1,2.10^{-10}$	500	BaCrO ₄	0,2052
	Cr(OH) ₃	$6,3.10^{-31}$	1000	Cr ₂ O ₃	0,6842
Cu	CuCNS	$4,8.10^{-15}$	110	CuCNS	0,5225
F	CaF ₂	$4,0.10^{-11}$	500	CaF ₂	0,4866
Fe	Fe(OH) ₃	$3,2.10^{-38}$	1000	Fe ₂ O ₃	0,6994
I	AgI	$8,3.10^{-17}$	130	AgI	0,5405
Mg	MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O	$2,5.10^{-13}$	1100	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184
Mn	MgNH ₄ PO ₄ .H ₂ O	1.10^{-12}	1100	Mn ₂ P ₂ O ₇	0,3871
Ni	NiNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O		1100	Ni ₂ P ₂ O ₇	0,4030
P	MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O	$2,5.10^{-13}$	1100	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2790
Pb	PbCrO ₄	$1,8.10^{-14}$	140	PbCrO ₄	0,6411
	PbSO ₄	$1,6.10^{-8}$	550	PbSO ₄	0,6832
S	BaSO ₄	$1,1.10^{-10}$	700	BaSO ₄	0,1374
Si	SiO ₂ .xH ₂ O		1000	SiO ₂	0,4674
Zn	ZnNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O		1100	Zn ₂ P ₂ O ₇	0,4291

*** Xác định ion Cl⁻:**

Dạng kết tủa và dạng cân đều là AgCl.

Mẫu phân tích được axit hoá bằng axit HNO₃ đến pH ≈ 1 và làm kết tủa ion Cl⁻ bằng dung dịch thuốc thử AgNO₃. Kết tủa AgCl sau khi được rửa sạch thì sấy ở nhiệt độ 130°C và cân. Hệ số chuyển $F_{Cl^-} = 0,2474$. Trong phương pháp này, các ion CO₃²⁻, PO₄³⁻ không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

*** Xác định ion PO₄³⁻:**

Dạng kết tủa MgNH₄PO₄.6H₂O, dạng cân Mg₂P₂O₇.

Cho vào dung dịch phân tích đã được axit hoá bằng axit HCl thuốc thử MgCl₂ + NH₄Cl và sau đó dùng NH₄OH chỉnh pH môi trường đến khi kết tủa hoàn toàn ion PO₄³⁻ dưới dạng MgNH₄PO₄.6H₂O. Để kết tủa hoàn toàn cần dùng dư NH₄OH (khoảng 1/5 thể tích dung dịch NH₄OH 20%). Kết tủa được rửa bằng dung dịch NH₄OH 5% và sau khi sấy khô thì được nung ở nhiệt độ 1100°C để chuyển hoàn toàn sang dạng cân Mg₂P₂O₇. Hệ số chuyển $F_{PO_4^{3-}} = 0,8535$. Trong trường hợp có các ion Al³⁺, Fe³⁺ trong mẫu, cần làm kết tủa MgNH₄PO₄ trong môi trường chứa ion xitrat để ngăn ngừa sự tạo kết tủa FePO₄ hay AlPO₄.

*** Xác định ion SiO₃²⁻:**

Dạng kết tủa H₄SiO₄ (hay SiO₂. 2H₂O), dạng cân SiO₂.

Ion SiO₃²⁻ được kết tủa trong môi trường chứa 20% axit HCl và 5% gelatin hay agar. Mang nung kết tủa thu được ở nhiệt độ 1000°C được khối lượng a (g). Thường trong kết tủa có lẫn một số tạp chất, nên sau khi nung cho tiếp vào phần chất rắn còn lại axit HF và axit H₂SO₄ đặc và nung tiếp để đuổi toàn bộ SiF₄. Khối lượng chất rắn còn lại là b (g). Từ lượng hao hụt (a – b) cho biết lượng SiO₂ chứa trong mẫu. Hệ số chuyển $F_{SiO_2} = 1,000$, $F_{SiO_3^{2-}} = 1,5333$.

*** Xác định ion Fe³⁺:**

Dạng kết tủa Fe(OH)₃, dạng cân Fe₂O₃.

Cho vào mẫu phân tích muối NH₄Cl hay NH₄NO₃ (để làm chất điện giải) và kết tủa ion Fe³⁺ từ dung dịch nóng bằng lượng dư dung dịch thuốc thử NH₃ loãng (1:3). Kết tủa Fe(OH)₃ được lọc và rửa bằng dung dịch nóng NH₄NO₃ hay NH₄Cl 1% và sau đó

mang nung ở nhiệt độ 1000°C để chuyển toàn bộ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sang dạng cân Fe_2O_3 . Hệ số chuyển $F_{\text{Fe}} = 0,6994$.

*** Xác định ion Al^{3+} :**

Dạng kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$, dạng cân Al_2O_3 .

Cho vào mẫu phân tích muối NH_4Cl hay NH_4NO_3 (để làm chất điện giải) rồi kết tủa ion Al^{3+} từ dung dịch nóng bằng dung dịch thuốc thử NH_3 loãng (1:3). pH khi dùng kết tủa: 5 – 6. Kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ được lọc và rửa bằng dung dịch nóng NH_4Cl hay NH_4NO_3 1% và sau đó mang nung ở nhiệt độ 1000°C để chuyển hoàn toàn $\text{Al}(\text{OH})_3$ sang dạng cân Al_2O_3 . Hệ số chuyển $F_{\text{Al}} = 0,5293$.

2.6. Ưu nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng kết tủa

Phương pháp phân tích khối lượng kết tủa có những ưu nhược điểm chính sau:

*** Ưu điểm:**

- Trang thiết bị dùng trong phân tích đơn giản và không đắt tiền nên có khả năng phổ cập cao.

- Độ chính xác rất cao, vì khi phân tích đã tách được phần cần xác định ra khỏi hỗn hợp, nên được dùng làm phương pháp chuẩn để kiểm tra các phương pháp khác và để kiểm tra các dung dịch mẹ (là dung dịch có nồng độ $\geq 10^{-2}\text{M}$, khi sử dụng thì pha loãng thành các dung dịch với nồng độ nhỏ hơn).

- Có thể dùng để phân tích hầu hết các ion vô cơ.

- Phương pháp kết tủa còn được sử dụng để tách các ion ra khỏi nhau.

*** Nhược điểm:**

- Tốc độ phân tích chậm.

- Độ nhạy thấp nên không thể dùng để phân tích lượng nhỏ chất cần phân tích nếu không làm giàu mẫu trước khi phân tích.

- Không thể tự động hoá được quá trình phân tích. Do đó, ngày nay, trong phân tích ứng dụng ít sử dụng phương pháp này.

Câu hỏi ôn tập

1. Trong các công đoạn của phương pháp phân tích khối lượng kết tủa, công đoạn nào là quan trọng nhất? Tại sao?
2. Dạng kết tủa cần phải thoả mãn những điều kiện gì? Tại sao?
3. Dạng cân cần phải thoả mãn những điều kiện gì? Tại sao?
4. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa?
5. Sự cộng kết là gì? Cách khắc phục? và sử dụng hiện tượng này?
6. Nguyên tắc chọn thuốc thử trong phương pháp phân tích khối lượng kết tủa
7. Hãy nêu cách làm kết tủa.
8. Hãy nêu cách lọc và rửa kết tủa.
9. Cách tính toán kết quả phân tích.
10. Ứng dụng phương pháp phân tích khối lượng kết tủa trong phân tích một số đối tượng nông nghiệp.

Bài tập

1. Cân 0,400g mẫu chứa SO_4^{2-} rồi hoà tan thành 200 ml dung dịch. Lấy 100ml dung dịch này và làm kết tủa bằng $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ lấy dư trong môi trường axit HNO_3 . Lọc lấy kết tủa, rửa sạch và sấy khô được 0,1165g. Hãy tính thành phần % SO_4^{2-} trong mẫu. (Đáp số: 24%).
2. Cân 0,500g mẫu chứa Cu^{2+} , Pb^{2+} và tạp chất không tham gia phản ứng rồi hoà tan thành 250ml dung dịch. Lấy 100ml dung dịch này cho tác dụng với axit H_2SO_4 0,5M lấy dư thì thu được 0,151g kết tủa. Mặt khác, khi lấy 100ml dung dịch trên cho tác dụng với H_2S dư thì thu được 0,1675g kết tủa. Hãy tính thành phần % Cu^{2+} và Pb^{2+} trong mẫu. (Đáp số: 16,0% Cu^{2+} , 51,6% Pb^{2+}).
3. Cân 0,500g mẫu chứa CO_3^{2-} và SO_4^{2-} rồi hoà tan thành 200ml dung dịch. Lấy 100ml dung dịch này để làm kết tủa với $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ lấy dư trong môi trường kiềm yếu thì thu được 0,414g kết tủa. Mặt khác, khi làm kết tủa dung dịch trên ở pH = 4 với $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ lấy dư thì thu được 0,233g kết tủa. Hãy tính thành phần % của hai ion trên trong mẫu. (Đáp số: 38,6% CO_3^{2-} , 38,4% SO_4^{2-}).
4. Để lượng kết tủa MX_n mất do phản ứng không hoàn toàn không lớn hơn 0,1mg (sai số cân), thì T_{MX_n} là bao nhiêu, nếu thể tích khi ngừng làm kết tủa là V lít? (Đáp số: $T_{\text{MX}_n} = [10^{-4}/(M_{\text{MX}_n} \cdot V)]^{n+1} \cdot n^n$).
5. Tính khoảng pH để kết tủa hoàn toàn ion Fe^{3+} (khi $[\text{Fe}^{3+}] < 10^{-6}\text{M}$) trong hỗn hợp với ion Mg^{2+} . Giả thiết nồng độ ion Mg^{2+} khi dừng kết tủa ion Fe^{3+} là 0,01M. Cho $T_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$, $T_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,0 \cdot 10^{-10}$. (Đáp số: $3,5 < \text{pH} < 10,4$).
6. Tính nồng độ AgNO_3 dư cần thiết, để khi kết tủa ion Cl^- thì sự mất Cl^- do kết tủa không hoàn toàn không vượt quá sai số cân ($\pm 0,1\text{mg}$). Biết thể tích khi dừng kết tủa là 0,2 lít, $T_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$. (Đáp số: $[\text{AgNO}_3] = 1,27 \cdot 10^{-5}$).
7. Tính lượng CaC_2O_4 mất đi khi rửa nó bằng 100ml nước cất (giả thiết bỏ qua sự thủy phân). Cho $T_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$. (Đáp số: $\approx 0,0004\text{g}$).
8. Cho dung dịch NH_3 dư vào 25 ml dung dịch FeCl_3 . Thu lấy kết tủa, rửa sạch, nung đến khối lượng không đổi được 0,1952 gam chất rắn. Tính nồng độ mol/l của FeCl_3 trong dung dịch phân tích. (Đáp số: $\approx 0,0976\text{M}$).
9. Tính lượng AgCl bị mất khi rửa nó bằng: a- 200ml nước cất; b- 200ml HCl 0,01M. Cho $T_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$. (Đáp số: a) $3,8 \cdot 10^{-4}\text{g}$; b) $5,1 \cdot 10^{-7}\text{g}$).

CHƯƠNG II PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

1. NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Phương pháp phân tích thể tích (phương pháp chuẩn độ) là phương pháp phân tích định lượng dựa trên việc đo chính xác thể tích dung dịch thuốc thử có nồng độ chính xác phản ứng vừa đủ với dung dịch phân tích. Từ lượng thuốc thử tiêu tốn tính ra hàm lượng chất cần phân tích có trong mẫu phân tích.

Dung dịch thuốc thử có nồng độ chính xác gọi là dung dịch tiêu chuẩn.

Tính toán kết quả của phương pháp này là dựa vào định luật đương lượng: “*Các chất tham gia phản ứng theo số đương lượng gam bằng nhau*”:

$$V_{xd} \cdot N_{xd} = V_{tc} \cdot N_{tc} \quad (\text{III- 1})$$

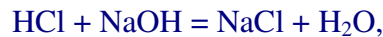
(trong đó xd là chất cần xác định, tc là chất tiêu chuẩn).

Như vậy, nếu biết thể tích của dung dịch phân tích V_{xd} đã lấy, thể tích dung dịch tiêu chuẩn V_{tc} có nồng độ N_{tc} đã tiêu tốn, sẽ dễ dàng tính được nồng độ của dung dịch cần xác định N_{xd} .

Để đo chính xác thể tích dung dịch tiêu chuẩn đã tham gia phản ứng, sử dụng dụng cụ đo chính xác, đó là buret. *Quá trình đưa từ từ dung dịch tiêu chuẩn từ buret vào dung dịch phân tích gọi là quá trình chuẩn độ hay quá trình định phân.* Tuy vậy, trong thực tế chuẩn độ, nhiều khi để chất cần phân tích trên buret.

Điểm mà tại đó dung dịch tiêu chuẩn tác dụng vừa đủ với dung dịch phân tích gọi là điểm tương đương.

Trong nhiều phản ứng không thể dùng mắt để xác định điểm tương đương. Ví dụ: với phản ứng



các hoá chất tham gia đều không có màu, nên không thể dùng mắt để xác định khi nào đã đạt đến điểm tương đương. Để xác định điểm tương đương, cần dùng chỉ thị cho vào bình phản ứng. *Chỉ thị là hoá chất hoặc công cụ đo, nó thay đổi tính chất của mình như màu sắc hoặc tín hiệu đo ngay tại điểm tương đương, báo hiệu sự dừng chuẩn độ (kết thúc chuẩn độ).* Song, trong thực tế ở nhiều trường hợp, *chỉ thị không phản ứng đúng điểm tương đương dẫn đến sai số chuẩn độ và được gọi là sai số chỉ thị.* Sai số chỉ thị mang tính chất sai số hệ thống do phương pháp (chương V).

Ví dụ: chuẩn độ xác định HCl bằng NaOH với việc để NaOH trên buret, tại điểm tương đương có pH = 7, nếu dùng chỉ thị là quì tím (có $pK_a = 7$) thì phản ứng chỉ thị xảy ra đúng điểm tương đương và chuẩn độ có sai số bằng 0, nếu dùng chỉ thị là metyl đỏ (có $pK_a = 5$) thì phản ứng chỉ thị xảy ra trước điểm tương đương, như vậy khi kết thúc chuẩn độ trong dung dịch còn một lượng dư axit HCl, dẫn đến sai số chỉ thị (sai số âm), còn khi sử dụng chỉ thị phenophtalein (có $pK_a = 9$) thì phản ứng chỉ thị xảy ra sau điểm tương đương, như vậy khi kết thúc chuẩn độ trong dung dịch còn một lượng dư bazơ NaOH, dẫn đến sai số chỉ thị (sai số dương).

Sai số chỉ thị phần trăm (ss%, e%) được tính theo biểu thức III- 2:

$$e\% = [(V_{kt} - V_{td})/V_{td}] \cdot 100, \quad (\text{III- 2})$$

trong đó, V_{td} là thể tích dung dịch tiêu chuẩn cần để đạt điểm tương đương, V_{kt} là thể tích dung dịch tiêu chuẩn đã dùng khi kết thúc chuẩn độ.

Tỉ số $(V_{kt}/V_{td}).100$ còn được gọi là phần trăm chuẩn độ (% chuẩn độ), do đó sai số chỉ thị % sẽ là:

$$e\% = \% \text{ chuẩn độ} - 100.$$

2. YÊU CẦU CỦA PHẢN ỨNG CHUẨN ĐỘ

Khác với phương pháp phân tích khối lượng, trong phương pháp phân tích thể tích, thời gian chuẩn độ ngắn và không được phép cho dư thuốc thử, nên phản ứng chuẩn độ được sử dụng phải thoả mãn các điều kiện sau:

a. Phản ứng phải hoàn toàn

Có nghĩa là phần chất cần phân tích chưa tham gia phản ứng phải nhỏ hơn sai số cho phép, hay sai số của phép cân... Trong Hoá phân tích sai số cho phép thường là $\pm 0,1\%$ (ở một số trường hợp cụ thể có thể cho phép sai số lớn hơn như $\pm 1\%$, $\pm 2\%$, $\pm 5\%$...). Muốn vậy phản ứng phải có hằng số cân bằng đủ lớn. Dựa vào sai số cho phép có thể tính độ lớn cần thiết của hằng số cân bằng. Ví dụ: với phản ứng chuẩn độ:



hằng số cân bằng K của nó được xác định bằng biểu thức III- 3:

$$K = \frac{[A'] [B']}{[A] [B]} \quad \text{(III- 3)}$$

(III- 3)

Theo phương trình III- a, nồng độ toàn phần của các A và B là:

$$C_A = [A] + [A']$$

$$C_B = [B] + [B']$$

Nếu sai số cho phép là $- 0,1\%$ thì: $[A] = (0,1/100). C_A = (1/999). [A']$

$$[B] = (0,1/100). C_B = (1/999). [B']$$

Như vậy: $K \geq 999. 999 \approx 10^6$

Khi phản ứng xảy ra không hoàn toàn, phải có biện pháp thúc đẩy để phản ứng xảy ra hoàn toàn, chẳng hạn dùng phản ứng phụ...

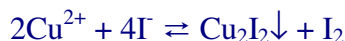
Ví dụ:

- Trong chuẩn độ complexon III (mục 8.4 chương III) xác định ion kim loại M^{m+} :

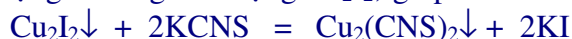


pH của dung dịch luôn giảm, nên phải dùng hệ đệm pH để duy trì pH dung dịch ở giá trị bảo đảm cho phản ứng xảy ra hoàn toàn.

- Với phản ứng thuận nghịch:



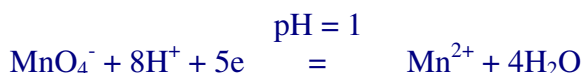
khi cho thêm KCNS, sản phẩm Cu_2I_2 được thay bằng kết tủa $Cu_2(CNS)_2$ và giải phóng KI, làm tăng lượng KI và giảm lượng Cu_2I_2 , giúp cho cân bằng xảy ra theo chiều thuận:

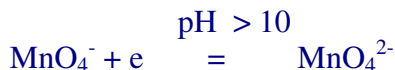
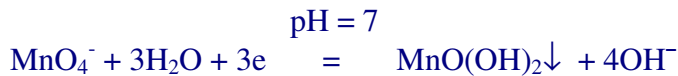


b. Phản ứng chỉ cho một loại sản phẩm duy nhất, hay chỉ có một phản ứng xảy ra

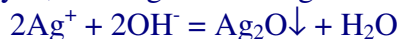
Có như vậy mới xác định được đương lượng gam hoặc lượng tiêu tốn thực của các chất tham gia phản ứng. Nếu phản ứng có thể xảy ra theo nhiều hướng khác nhau, thì phải giới hạn điều kiện để chỉ một phản ứng định lượng xảy ra.

Ví dụ: chọn pH môi trường, để ion MnO_4^- chỉ tham gia 1 trong tham gia 3 phản ứng:





Hay khi chuẩn độ chuẩn độ ion Cl^- bằng AgNO_3 , phải duy trì môi trường trung tính hoặc axit yếu, vì trong môi trường kiềm xảy ra phản ứng:



làm mất một lượng thuốc thử, gây nên sai số.

c. Phản ứng phải chọn lọc để tránh ảnh hưởng của ion gây nhiễu

Nếu có các ion gây nhiễu thì cần giới hạn điều kiện để phản ứng xảy ra là chọn lọc hoặc phải tách, che ion gây nhiễu.

Ví dụ:

- Chuẩn độ complexon III xác định ion Fe^{3+} trong điều kiện có các ion Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} cần chuẩn độ tại $\text{pH} = 2$, lúc này chỉ có ion Fe^{3+} tham gia phản ứng chuẩn độ, các ion khác không tham gia nên không gây nên sai số chuẩn độ.

- Chuẩn độ complexon III xác định ion Ca^{2+} trong điều kiện có ion Mg^{2+} , cần chuẩn độ tại $\text{pH} = 12$, lúc này chỉ có ion Ca^{2+} tham gia phản ứng chuẩn độ; còn ion Mg^{2+} bị kết tủa dưới dạng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ không tham gia nên không gây nên sai số chuẩn độ.

- Chuẩn độ complexon III xác định ion Mg^{2+} trong điều kiện có ion gây nhiễu Fe^{3+} , Cu^{2+} , có thể che các ion Fe^{3+} , Cu^{2+} bằng ion CN^- dưới dạng các ion phức chất tan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, lúc này chỉ có ion Mg^{2+} tham gia phản ứng với complexon III.

- Chuẩn độ complexon III xác định ion Mg^{2+} trong điều kiện có ion gây nhiễu Fe^{3+} , Al^{3+} , có thể tách các ion gây nhiễu Fe^{3+} , Al^{3+} dưới dạng các kết tủa hydroxit $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ tại $\text{pH} = 5 - 6$, lọc bỏ kết tủa sẽ thu được dung dịch chỉ có ion Mg^{2+} , sau đó mới tiến hành chuẩn độ.

d. Tốc độ phản ứng phải đủ lớn để phản ứng tức thời đạt cân bằng

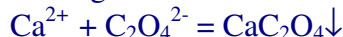
Như vậy, sẽ tránh được sự dư thuốc thử do trạng thái quá bão hoà của nó tại điểm tương đương, nguyên nhân gây nên sai số. Nếu tốc độ phản ứng chậm phải dùng xúc tác để tăng tốc độ hay chọn cách chuẩn độ ngược (mục 3.2 chương III).

Ví dụ 1: Dùng xúc tác để tăng tốc độ của phản ứng chuẩn độ xác định $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bằng KMnO_4 trong môi trường axit bằng cách đun nóng dung dịch đến nhiệt độ $60 - 80^\circ\text{C}$ hoặc cho vào dung dịch chuẩn độ ion Mn^{2+} .

Ví dụ 2: Chọn cách chuẩn độ ngược để chuẩn độ complexon III xác định ion Al^{3+} .

e. Phải có chỉ thị để xác định điểm tương đương

Nếu không có chỉ thị để phản ứng thoả mãn các điều kiện trên cũng không sử dụng được. Ví dụ: phản ứng



thoả mãn tất cả các điều kiện từ a đến d, song, không dùng được, vì không có chỉ thị màu thích hợp để xác định điểm tương đương.

3. PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

Các phương pháp chuẩn độ thường được phân loại theo hai cách:

- Dựa theo loại phản ứng hoá học đã xảy ra trong chuẩn độ.
- Dựa theo cách tiến hành chuẩn độ.

3.1. Phân loại phương pháp chuẩn độ theo loại phản ứng

Trong dung dịch, các ion tham gia phản ứng theo hai nhóm phản ứng chính:

- Phản ứng trao đổi gồm các phản ứng: trung hoà, kết tủa và tạo phức.
- Phản ứng oxi hoá khử.

Do đó, các phương pháp chuẩn độ được chia thành 4 nhóm:

- Chuẩn độ trung hoà.
- Chuẩn độ oxi hoá khử.
- Chuẩn độ kết tủa.
- Chuẩn độ tạo phức.

a. Chuẩn độ trung hoà

Là phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng trung hoà của Bronsted:



Trong môi trường nước, có thể viết đơn giản hoá theo Arrhenius:



Như vậy, ở đây dung dịch tiêu chuẩn là các dung dịch axit hoặc bazơ và dùng để xác định các chất có tính bazơ hoặc axit. Ví dụ: xác định NaOH, Na₂CO₃ bằng dung dịch tiêu chuẩn HCl.

Trong phép chuẩn độ này, đương lượng gam (Đ) của chất tham gia phản ứng được xác định bằng biểu thức III- 4:

$$\text{Đ} = M/n \quad (\text{III- 4})$$

Trong đó n là chỉ số (trị số) đương lượng.

Ở đây, n là số nhóm OH⁻ hoặc H⁺ mà một phân tử chất tham gia phản ứng cho hay nhận. Ví dụ: trong phản ứng:



$$\text{Đ}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4}/2$$

$$\text{Đ}_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}},$$

còn trong phản ứng



$$\text{Đ}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4},$$

mặc dù axit H₃PO₄ có chứa 3 proton; còn với phản ứng:



$$\text{Đ}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/2$$

b. Chuẩn độ oxi hoá khử

Là phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng oxi hoá khử



có nghĩa là ở đây xảy ra hai quá trình :



và thoả mãn điều kiện $a\text{m} = b\text{n}$ (m, n là số electron mà một phân tử ox₁ hay ox₂ nhận).

Trong phương pháp chuẩn độ này, dung dịch tiêu chuẩn là những chất oxi hoá hoặc chất khử được dùng để xác định các chất mang tính khử hoặc có tính oxi hoá. Ví dụ: chuẩn độ ion Fe²⁺ bằng dung dịch tiêu chuẩn KMnO₄.

Đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng cũng được xác định bằng biểu thức III- 4 với n là số electron mà một phân tử chất tham gia phản ứng nhận hoặc nhường.

Ví dụ: trong phản ứng chuẩn độ



$D_{\text{Fe}^{2+}} = M_{\text{Fe}^{2+}}/1$, vì từ Fe^{2+} sang Fe^{3+} chỉ nhường một e, còn $D_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}/6$, vì phân tử $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có 2 Cr(VI), mà mỗi Cr(VI) nhận 3e để thành Cr(III), do đó cả phân tử nhận 6e.

c. Chuẩn độ kết tủa

Là phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng tạo kết tủa:



(để đơn giản, ở đây bỏ qua điện tích của các ion M và X).

Mặc dù phản ứng tạo kết tủa có nhiều, song, trong thực tế các phản ứng được dùng trong chuẩn độ rất ít vì không tìm được chỉ thị thích hợp. Trong phân tích các đối tượng nông nghiệp, thường chỉ dùng nhóm phản ứng của AgNO_3 với các ion Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- (kí hiệu chung là X^-):



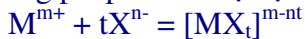
để xác định các ion này.

Ở đây, qui định đương lượng gam của AgNO_3 bằng chính khối lượng mol phân tử của nó: $D_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{AgNO}_3}$. *

Do đó $D_{\text{X}^-} = M_{\text{X}^-}$.

d. Chuẩn độ tạo phức

Là phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng tạo phức:



(III- e)

Các phản ứng tạo phức có nhiều, nhưng thường dùng các phản ứng của $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, với các ion Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- (các ion X^-) dựa trên sự tạo hợp chất phức $[\text{HgX}_2]$ ít phân li hoặc của AgNO_3 với ion CN^- tạo hợp chất phức $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ và đặc biệt là các phản ứng của nhóm phối tử các chất hữu cơ chứa nhóm

aminocarboxylic axit $\left(-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array} \right)$ (nhóm hợp chất complexon) với

các ion kim loại. Trong đó quan trọng nhất là nhất là hợp chất dinatri etylendiamintetraacetat (complexon III, Na_2EDTA , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$,...), chất này tham gia phản ứng với các ion kim loại M^{m+} tạo các phức chất bền:



Trong các phản ứng chuẩn độ này, qui định $D_{\text{Na}_2\text{EDTA}} = M_{\text{Na}_2\text{EDTA}}/2$. Do đó, đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng tính theo qui định này mà không dựa vào điện tích của ion tham gia phản ứng, tức $D_{\text{M}^{m+}} = M_{\text{M}^{m+}}/2$.

Ví dụ: với phản ứng



thì: $D_{\text{Fe}^{3+}} = M_{\text{Fe}^{3+}}/2$.

3.2. Phân loại phương pháp theo cách tiến hành chuẩn độ

Dựa theo thao tác tiến hành phản ứng giữa chất cần xác định và thuốc thử có thể chia các phương pháp chuẩn độ thành 2 nhóm:

- Chuẩn độ trực tiếp.
- Chuẩn độ gián tiếp.

a. Chuẩn độ trực tiếp

Là chuẩn độ chỉ dựa vào một phản ứng duy nhất giữa chất cần xác định và dung dịch thuốc thử. Chính vì thế, nên các phản ứng và các thao tác trung gian giảm đi, do đó

kết quả chuẩn độ trực tiếp thường chính xác hơn chuẩn độ gián tiếp. Ví dụ: chuẩn độ xác định NaOH bằng dung dịch HCl, hay chuẩn độ xác định ion Cl⁻ bằng AgNO₃ với chỉ thị K₂CrO₄ (phương pháp Mo) (mục 8.3, chương III).

** Vì trong phân tích thể tích, dung dịch AgNO₃ còn là dung dịch tiêu chuẩn cho chuẩn độ tạo phức xác định ion CN⁻:*



$\bar{D}_{AgNO_3} = M_{AgNO_3}$, nên $\bar{D}_{CN^-} = 2M_{CN^-}$.

Chuẩn độ trực tiếp chỉ thực hiện được khi:

- Phản ứng phân tích có tốc độ lớn (tránh hiện tượng quá bão hoà chất tham gia phản ứng ở điểm tương đương).

- Chỉ có một phản ứng duy nhất giữa chất cần xác định và thuốc thử.

- Có chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương.

Trong chuẩn độ này, số đương lượng gam của chất cần xác định luôn bằng số đương lượng gam thuốc thử cần dùng cho chuẩn độ, tức là $V_{xd} \cdot N_{xd} = V_{tc} \cdot N_{tc}$. Đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng được xác định theo loại phản ứng chuẩn độ đã xảy ra (mục 3.1 chương III).

b. Chuẩn độ gián tiếp

Được dùng khi chất cần phân tích không phản ứng trực tiếp được với dung dịch tiêu chuẩn hoặc không thể tiến hành chính xác phản ứng trực tiếp giữa chúng.

Tuỳ theo các phản ứng xảy ra trong quá trình thao tác chuẩn độ mà chia chuẩn độ gián tiếp thành 3 loại:

- Chuẩn độ ngược.

- Chuẩn độ thế.

- Chuẩn độ thế, ngược.

*** Chuẩn độ ngược**

Còn gọi là chuẩn độ nghịch. Là phép chuẩn độ sử dụng 2 dung dịch tiêu chuẩn, đầu tiên cho chất cần xác định phản ứng với một lượng chính xác và lấy dư của dung dịch tiêu chuẩn thứ nhất, sau đó lượng dư của dung dịch tiêu chuẩn này được xác định lại bằng một dung dịch tiêu chuẩn thứ hai.

Ví dụ: xác định ion Cl⁻ trong môi trường axit (phương pháp Fonha) (mục 8.3, chương III, cho nó tác dụng với dung dịch tiêu chuẩn AgNO₃ lấy dư:

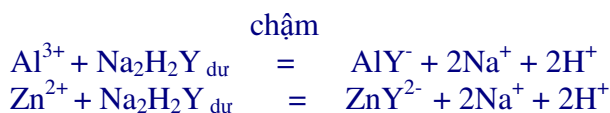


sau đó chuẩn độ lại lượng AgNO₃ dư bằng dung dịch tiêu chuẩn KCNS:



Chuẩn độ ngược thường được dùng khi:

- Phản ứng giữa chất cần xác định và thuốc thử xảy ra chậm. Ví dụ: phản ứng giữa ion Al³⁺ với complexon III, ở đây, chuẩn độ lượng dư complexon III bằng dung dịch tiêu chuẩn ZnSO₄:



- Khi không có chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương. Ví dụ: ở phản ứng chuẩn độ xác định ion Cl⁻ nói trên không thể dùng K₂CrO₄ làm chỉ thị vì kết tủa nâu Ag₂CrO₄ không hình thành trong môi trường axit.

- Khi chuẩn độ những chất dễ bay hơi, không bền. Ví dụ: khi xác định H₂O₂, ion SO₃²⁻ ... bằng KMnO₄, cho các chất phản ứng với KMnO₄ lấy dư sau đó lượng dư của KMnO₄ được chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn ion Fe²⁺.

Trong chuẩn độ ngược, số đương lượng gam của dung dịch tiêu chuẩn 1 (tc₁) bằng tổng số đương lượng gam chất cần xác định và số đương lượng gam của tiêu chuẩn 2 (tc₂), tức thỏa mãn biểu thức:

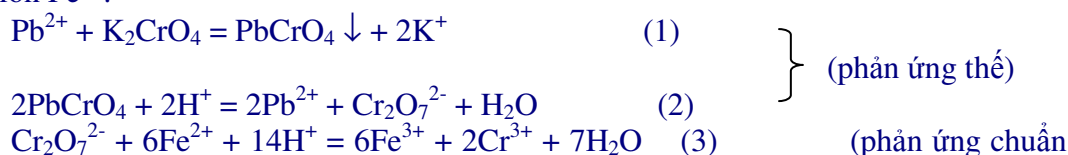
$$V_{xd} \cdot N_{xd} = V_{tc1} \cdot N_{tc1} - V_{tc2} \cdot N_{tc2}$$

Trong chuẩn độ ngược, các phản ứng xảy ra là cùng loại, do đó đương lượng gam các chất tham gia phản ứng được tính theo loại phản ứng chuẩn độ đã sử dụng (mục 3.1 chương III).

*** Chuẩn độ thế**

Khi chất cần xác định và dung dịch tiêu chuẩn không phản ứng với nhau (ví dụ: ion Ca²⁺ không phản ứng với KMnO₄) hoặc phản ứng không theo một định lượng nhất định (ví dụ: phản ứng giữa K₂Cr₂O₇ với Na₂S₂O₃ trong môi trường axit mạnh), thì thế định lượng chất cần xác định bằng một chất thứ 3 là chất có phản ứng định lượng với dung dịch tiêu chuẩn.

Ví dụ: xác định ion Pb²⁺ bằng chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn ion Fe²⁺ theo phương pháp oxi hoá khử là không thực hiện được, vì ion ion Pb²⁺ không phản ứng với ion Fe²⁺. Tiến hành chuẩn độ như sau: cho vào dung dịch ion Pb²⁺ lượng K₂CrO₄ lấy dư, sẽ kết tủa định lượng ion Pb²⁺ dưới dạng PbCrO₄, sau đó hoà tan lượng PbCrO₄ thu được trong axit H₂SO₄ loãng và chuẩn độ lượng ion Cr₂O₇²⁻ giải phóng ra bằng dung dịch tiêu chuẩn ion Fe²⁺:



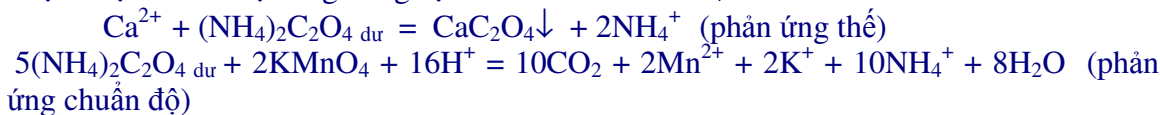
Như vậy, thay cho việc chuẩn độ ion Pb²⁺, đã xác định lượng ion CrO₄²⁻ tương đương với lượng ion chì.

Trong chuẩn độ thế luôn thỏa mãn mối quan hệ: số đương lượng gam của chất cần xác định bằng số đương lượng gam chất tiêu chuẩn: V_{xd} · N_{xd} = V_{tc} · N_{tc}, dù sử dụng một lần hay nhiều lần thế. Đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng được xác định dựa vào cơ chế phản ứng thế và phản ứng chuẩn độ. Chẳng hạn, như ở ví dụ trên: Đ_{Pb²⁺} = M_{Pb²⁺}/3, vì theo các phản ứng thế (1), (2) ở trên, thì 2 ion Pb²⁺ được thay bằng 1 ion Cr₂O₇²⁻, mà theo phản ứng chuẩn độ (3) ở trên thì 1 ion Cr₂O₇²⁻ nhận 6e có nghĩa rằng phản ứng của 1 ion Pb²⁺ tương đương với phản ứng của 3e.

*** Chuẩn độ thế, ngược**

Đó là cách chuẩn độ phối hợp giữa chuẩn độ thế với chuẩn độ ngược. Trong chuẩn độ thế, ngược, đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng tính theo phương pháp chuẩn độ thế còn số đương lượng gam của chúng tính theo phương pháp chuẩn độ ngược.

Ví dụ: chuẩn độ xác định ion Ca^{2+} bằng dung dịch tiêu chuẩn KMnO_4 . Cho ion Ca^{2+} phản ứng với dung dịch tiêu chuẩn $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ lấy dư, lọc bỏ kết tủa, dung dịch thu được được chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn KMnO_4 :



Các phản ứng trên cho thấy: 1 ion Ca^{2+} được thế bởi sự mất đi của 1 ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 1 ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ khi tham gia phản ứng chuẩn độ đã nhường $2e$, do đó, 1 ion Ca^{2+} tương đương với $2e$, suy ra: $D_{\text{Ca}^{2+}} = M_{\text{Ca}^{2+}}/2$. Cũng theo các phản ứng trên có: $V_{\text{Ca}^{2+}} \cdot N_{\text{Ca}^{2+}} = V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} - V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4}$.

4. CÁCH PHA DUNG DỊCH TIÊU CHUẨN

Tất cả các hoá chất dùng trong phân tích phải đảm bảo độ sạch tinh khiết phân tích (TKPT) hoặc tinh khiết hoá học (TKHH). Trong phân tích thông thường, chỉ dùng loại sạch tinh khiết phân tích.

Để pha chế một dung dịch tiêu chuẩn cần phải biết các tiêu chí sau:

* *Dung dịch tiêu chuẩn cần pha sẽ dùng cho chuẩn độ nào, để từ đó xác định đương lượng gam (Đ) của chất cần pha.* Ví dụ: khi pha dung dịch KMnO_4 cần biết nó dùng cho chuẩn độ trong môi trường axit hay bazơ; nếu dùng chuẩn độ trong môi trường axit mạnh thì:

$$D_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4}/5,$$

nếu dùng chuẩn độ trong môi trường kiềm thì:

$$D_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4}.$$

* *Nồng độ và lượng dung dịch cần pha là bao nhiêu, để từ đó tính lượng cần cân.*

Ví dụ: pha 2 lít dung dịch KMnO_4 0,1N dùng cho chuẩn độ oxi hoá trong môi trường axit mạnh. Có: $M_{\text{KMnO}_4} = 158,038$; $D_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4}/5 = 31,6075$. Như vậy, lượng cân sẽ là: $w = D \cdot N \cdot V = 31,6075 \cdot 0,1 \cdot 2 = 6,3215$ g.

* *Hoá chất dùng để pha là chất gốc hay không phải là chất gốc, để tìm ra cách pha và cách bảo quản.*

Chất gốc là chất bảo đảm các tiêu chuẩn:

- *Phải tinh khiết về phương diện hoá học, độ tinh khiết phải đạt $\geq 99,9\%$, tức phải đạt độ tinh khiết TKPT hoặc TKHH.*

- *Phải bền ở trạng thái rắn, trạng thái lỏng cũng như trong dung dịch.* Đây là yếu tố rất quan trọng, nó đảm bảo cho việc lấy chính xác lượng hoá chất đã tính cũng như sự bảo quản chúng sau khi pha. Chính vì thế, mà hàng loạt các hoá chất sạch như NaOH rắn (dễ hút ẩm và hút CO_2), HCl 35%, HNO_3 65% (dễ bay hơi), H_2SO_4 95% (dễ hút ẩm), KMnO_4 , AgNO_3 (dễ bị ánh sáng phân huỷ)... không phải là chất gốc.

- *Thành phần của hóa chất phải ứng đúng với công thức hoá học, nếu có nước kết tinh thì phải biết số phân tử nước kết tinh.* Ví dụ: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, thì chắc chắn 1 phân tử CuSO_4 phải ngậm 5 phân tử H_2O ...

- *Đương lượng gam của hoá chất càng lớn càng tốt, để sai số cân là nhỏ nhất.* Ví dụ: giữa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, nên dùng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ để pha dung dịch axit oxalic tiêu chuẩn gốc, vì có đương lượng gam lớn hơn.

Khi pha dung dịch tiêu chuẩn từ hoá chất gốc chỉ cần cân chính xác lượng đã tính toán bằng cân phân tích và hoà tan vào bình định mức có dung tích bằng thể tích cần pha sẽ được dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cần pha.

Nếu hoá chất dùng để pha không phải là chất gốc thì chỉ cần cân tương đối chính xác lượng cần cân đã được tính thêm từ 5 – 10% bằng cân kỹ thuật và đem pha. Dung dịch thu được có nồng độ gần đúng. Nồng độ đúng của dung dịch này cần được xác định bằng chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn khác. Ở đây, có 2 cách pha:

- Cách 1: Pha dung dịch có nồng độ chính xác gần bằng với nồng độ cần pha.

Lượng cân đã tính được pha vào trong cốc hoặc trong bình định mức thành dung dịch có thể tích cần pha, lọc bỏ kết tủa nếu có. Dung dịch thu được được chuẩn độ lại để kiểm tra nồng độ bằng dung dịch tiêu chuẩn khác.

Ví dụ: pha 1 lít dung dịch NaOH 0,1000N dùng cho chuẩn độ trung hoà. Vì NaOH rắn dễ hút ẩm nên nó không phải là chất gốc. Do vậy, khi cân cần cân tăng khoảng 5 – 10% so với lượng phải cân, tức từ 4g thành khoảng 4,2g – 4,4g, rồi pha vào bình định mức 1 lít. Dung dịch thu được được chuẩn độ lại bằng dung dịch chất gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1000N hoặc dung dịch HCl 0,1000N tiêu chuẩn để xác định chính xác nồng độ của nó.

- Cách 2: Pha dung dịch có nồng độ đúng với nồng độ cần pha N.

Lượng cân đã tính được pha vào trong cốc với thể tích dung môi chính xác (Vml) nhỏ hơn thể tích cần pha, để thu được dung dịch có nồng độ N' cao hơn nồng độ cần pha N. Dung dịch thu được được chuẩn độ lại để kiểm tra nồng độ bằng dung dịch tiêu chuẩn khác, rồi từ kết quả thu được tính ra lượng dung môi ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) cần thêm vào lượng dung dịch còn (V_1) lại theo biểu thức III- 5:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} (\text{ml}) = [(N'/N) - 1] \cdot V_1 \quad (\text{ml}) \quad (\text{III- 5})$$

ở đây: N' – nồng độ dung dịch đã pha.

N – nồng độ dung dịch cần pha.

V_1 – thể tích dung dịch đã pha còn lại cần pha loãng, bằng thể tích dung dịch ban đầu V trừ đi số ml đã dùng cho chuẩn độ kiểm tra.

Ví dụ: pha khoảng 1 lít dung dịch NaOH 0,1000N dùng cho phản ứng trung hoà. Cũng như ở cách 1, cân khoảng 4,2g – 4,4g NaOH rắn rồi pha vào một thể tích chính xác bé hơn thể tích cần pha, ví dụ: 800 ml. Từ dung dịch thu được hút 2 lần, mỗi lần 25 ml, để chuẩn độ với dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1000N hết trung bình, ví dụ: 30,0 ml. Như vậy, dung dịch pha có nồng độ 0,1200N cao hơn nồng độ cần pha. Do đó, cần thêm nước cất vào dung dịch đã pha, lượng nước đó được tính theo biểu thức III- 5: $N' = 0,1200$; $N = 0,1000$; $V' = 800 - (2 \cdot 25) = 750$ ml; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ cần thêm = 150 ml. Như vậy, khi cho thêm 150 ml H_2O vào 750 ml dung dịch đã pha còn lại sẽ có 900 ml dung dịch NaOH với nồng độ chính xác 0,1000N.

Cách pha thứ 2 phức tạp hơn cách pha thứ 1, nhưng rất thuận tiện cho việc tính toán, nhất là trong phân tích hàng loạt mẫu, vì ở đây, trị số nồng độ là những số chẵn.

Hiện nay, với sự hoàn thiện của công nghiệp hoá chất, đã sản xuất sẵn các ống chuẩn (fixanan) như: ống fixanan HCl 0,1N; KCNS 0,1N ... Việc pha dung dịch tiêu chuẩn từ các ống fixanan rất đơn giản: chỉ cần hoà tan toàn bộ lượng chứa trong ống thành một thể tích xác định theo chỉ dẫn sẽ được dung dịch có nồng độ chính xác như đã ghi trên ống. Ví dụ: pha một ống fixanan HCl 0,1N thành một lít dung dịch sẽ được dung dịch HCl có nồng độ chính xác 0,1N mà không cần chuẩn độ lại.

5. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ PHÂN TÍCH

Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp dựa trên định luật đương lượng. Trong phản ứng chuẩn độ không có sự dư thừa của chất cần xác định hay thuốc thử, nói cách khác số đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng là bằng nhau, tức:

$$w_A/D_A = w_B/D_B, \quad (\text{III-6})$$

6)

Trong đó: w_A, w_B – khối lượng của các chất A, B tham gia phản ứng, D_A, D_B – đương lượng gam của các chất A, B.

Ứng dụng các biểu thức I- 2 và III- 6, có thể viết:

$$w_A/D_A = V_B \cdot N_B \cdot 10^{-3}$$

(nếu cân một lượng mẫu và đem chuẩn độ toàn bộ, V – tính bằng ml) hoặc:

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

(khi hút một lượng dung dịch mẫu mang chuẩn độ).

Từ đó khối lượng w (g) của chất A được xác định bằng biểu thức III- 7:

$$w_A = D_A \cdot V_B \cdot N_B \cdot 10^{-3} \quad (\text{g}) \quad (\text{III-7})$$

Ví dụ 1: Có bao nhiêu gam Ba(OH)_2 hoà tan trong 250 ml dung dịch, nếu chuẩn độ 20 ml dung dịch này hết 22,4 ml dung dịch HCl 0,09884N?

Giải: Phản ứng chuẩn độ:

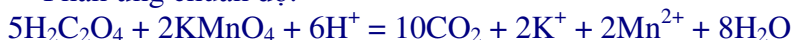


do đó: $D_{\text{Ba(OH)}_2} = M_{\text{Ba(OH)}_2}/2 = 171,35/2 = 85,675$ (g).

Áp dụng biểu thức III- 7, khối lượng w của Ba(OH)_2 trong 20 ml dung dịch mẫu là: $w = 85,675 \cdot 22,4 \cdot 0,09884 \cdot 10^{-3} = 0,190$ (g) và trong 250 ml dung dịch mẫu là: $0,190 \cdot (250 : 20) = 2,275$ (g).

Ví dụ 2: Tính phần trăm $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong mẫu, nếu cân 0,200 g mẫu và hoà tan vào 50 ml dung dịch. Chuẩn độ dung dịch này trong môi trường axit hết 30,5 ml KMnO_4 0,10N.

Giải: Phản ứng chuẩn độ:



do đó: $D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}/2 = 90/2 = 45$

Áp dụng biểu thức III- 7, khối lượng w của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong 0,2000 g mẫu là: $w = 45 \cdot 30,5 \cdot 0,10 \cdot 10^{-3} = 0,1372$ (g). Suy ra % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong mẫu là: $\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = (0,1372 : 0,2000) \cdot 100 = 68,60\%$.

6. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ

6.1. Định nghĩa

Trong chuẩn độ, nồng độ của các chất trong dung dịch luôn thay đổi. Sự thay đổi này dẫn đến hàng loạt các đại lượng vật lí, hoá học cũng thay đổi trị số của mình. Do đó, theo dõi sự thay đổi của các đại lượng vật lí, hoá học có thể cho biết nồng độ các chất trong dung dịch. Ví dụ: khi chuẩn độ xác định HCl bằng NaOH thì hàng loạt các đại lượng như nồng độ của HCl, NaOH, H^+ , OH^- thay đổi dẫn đến pH dung dịch thay đổi hay các đại lượng vật lí khác như độ dẫn điện của dung dịch, điện thế dung dịch... thay đổi phụ thuộc vào lượng NaOH đã đưa vào hệ chuẩn độ. Do có nhiều đại lượng vật lí, hoá học gắn liền với hệ chuẩn độ, cho nên, tùy từng phương pháp chuẩn độ mà sử dụng đại lượng theo dõi thích hợp. Thông thường, trong phương pháp trung hoà dùng đại

lượng pH, trong phương pháp oxi hoá khử dùng đại lượng điện thế dung dịch E, trong phương pháp kết tủa dùng các đại lượng pX ($pX = -\lg[X^{n-}]$), pM ($pM = -\lg[M^{m+}]$), trong phương pháp tạo phức dùng đại lượng pM, pX.

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của một đại lượng vật lý, hoá học nào đó có liên quan đến nồng độ các chất tham gia phản ứng chuẩn độ lên thể tích dung dịch tiêu chuẩn đã đưa vào được gọi là đường chuẩn độ. Tuy vậy, tùy theo loại phản ứng chuẩn độ mà chọn mỗi quan hệ thích hợp. Thông thường, trong phương pháp trung hoà đó là đường biểu diễn phụ thuộc: $pH = f(V_{tc})$; trong phương pháp oxi hoá khử: $E = f(V_{tc})$; trong phương pháp kết tủa, tạo phức: $pM = f(V_{tc})$, $pX = f(V_{tc})$. Cũng có thể biểu diễn đường chuẩn độ dưới dạng hàm đại lượng đo phụ thuộc lên % chuẩn độ.

Trị số của pH, E, pM, pX... tại điểm tương đương được gọi là chỉ số pT.

Việc nghiên cứu đường chuẩn độ có ý nghĩa rất lớn trong việc tiến hành chuẩn độ, nó giúp cho việc xác định đạt độ chính xác cao và chọn chỉ thị thích hợp cho chuẩn độ.

Quá trình chuẩn độ trải qua 4 giai đoạn: chưa chuẩn độ, chuẩn độ trước điểm tương đương, chuẩn độ tại điểm tương đương, chuẩn độ sau điểm tương đương. Ở mỗi giai đoạn, thành phần các chất trong dung dịch chuẩn độ giống nhau, nên xây dựng đường chuẩn độ chính là thiết lập các biểu thức toán biểu diễn sự phụ thuộc của đại lượng theo dõi của từng giai đoạn lên thể tích dung dịch tiêu chuẩn đã sử dụng hay lên % chuẩn độ. Việc tính chi tiết chỉ còn là sự thay số vào các biểu thức toán đã có.

6.2. Đường chuẩn độ trung hoà

Các axit được chia thành các nhóm theo độ mạnh yếu của chúng: axit mạnh ($K_a \geq 1$), axit trung bình K_a từ $10^{-2} - 10^{-3}$, axit yếu K_a từ $10^{-4} - 10^{-10}$ và rất yếu $K_a < 10^{-10}$. Tương tự, các bazơ cũng được chia thành các nhóm theo độ mạnh yếu của chúng: bazơ mạnh ($K_b \geq 1$), bazơ trung bình K_b từ $10^{-2} - 10^{-3}$, bazơ yếu K_b từ $10^{-4} - 10^{-10}$ và rất yếu $K_b < 10^{-10}$. Ngoài ra, các axit, bazơ tham gia phản ứng chuẩn độ trung hoà có thể là các axit, bazơ đơn chức, đa chức, có thể nằm trong hỗn hợp nhiều axit hoặc nhiều bazơ, do đó, trong phương pháp chuẩn độ trung hoà có thể gặp các loại chuẩn độ: chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh và ngược lại, chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh, chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh, chuẩn độ axit yếu bằng bazơ yếu và ngược lại, chuẩn độ hỗn hợp axit, hỗn hợp bazơ hoặc axit đa chức bằng bazơ mạnh hay axit mạnh...

Đường chuẩn độ trung hoà là đường biểu diễn sự phụ thuộc pH dung dịch lên thể tích dung dịch tiêu chuẩn đưa vào trong quá trình chuẩn độ: $pH = f(V_{tc})$ hay là lên % chuẩn độ: $pH = f(\% \text{ chuẩn độ})$.

Mỗi dạng chuẩn độ khác nhau đó sẽ có đường chuẩn độ khác nhau.

Trong thực tế sử dụng chỉ cần biết gần đúng đường chuẩn độ nên trong tính toán cho phép dùng các biểu thức tính gần đúng pH dung dịch.

a. Cách tính pH của một số dung dịch

Trong dung dịch, có thể sử dụng định nghĩa axit, bazơ của Arrhenius hoặc định nghĩa tổng quát hơn của Bronsted. Song, việc chọn định nghĩa tiện cho tính toán pH dung dịch phụ thuộc vào từng trường hợp cụ thể, ví dụ: trong môi trường nước, đối với các axit, bazơ điển hình như: HCl, H_3PO_4 , NaOH, NH_4OH sử dụng định nghĩa của Arrhenius đơn giản hơn, còn đối với các axit, bazơ như ion NH_4^+ , ion CO_3^{2-} nên sử dụng định nghĩa của Bronsted.

* pH dung dịch axit mạnh:

Giả thiết có axit mạnh HA, theo Arrhenius, trong dung dịch nước của nó có hai cân bằng:



Từ mối quan hệ cân bằng vật chất có:

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] + [H^+] - [OH^-] = [HA] + [H^+] - K_{H_2O}/[H^+] \quad (III-8)$$

Suy ra:

$$[H^+]^2 + [H^+]([HA] - C_{HA}) - K_{H_2O} = 0 \quad (III-9)$$

Nếu coi sự phân li của axit mạnh HA là hoàn toàn thì $[HA] = 0$ và $K_{H_2O} \ll C_{HA}$, sẽ có $[H^+] = C_{HA} \equiv N_{HA}$ và

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HA} \quad (III-10)$$

Trong thực tế, sử dụng máy đo pH để đo pH dung dịch. Do các máy đo thường dùng có độ chính xác $\pm 0,02pH$, vì thế việc tính pH theo biểu thức III- 10 chỉ có nghĩa khi $pH < 6,3$, nếu $pH > 6,3$ sẽ không thể bỏ qua $[OH^-]$ do nước phân li và nồng độ $[H^+]$ phải tính theo biểu thức III- 9.

*** pH dung dịch bazơ mạnh:**

Giả thiết có bazơ mạnh BOH, theo Arrhenius, trong dung dịch nước của nó có hai cân bằng:



Từ mối quan hệ cân bằng vật chất có:

$$C_{BOH} = [BOH] + [B^+] = [BOH] + [OH^-] - [H^+] = [BOH] + [OH^-] - K_{H_2O}/[OH^-] \quad (III-11)$$

Suy ra:

$$[OH^-]^2 + [OH^-]([BOH] - C_{BOH}) - K_{H_2O} = 0 \quad (III-12)$$

Nếu coi sự phân li của bazơ mạnh BOH là hoàn toàn thì $[BOH] = 0$ và $K_{H_2O} \ll C_{BOH}$, sẽ có $[OH^-] = C_{BOH} \equiv N_{BOH}$ và

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{BOH},$$

Từ đó:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg[OH^-] = 14 + \lg C_{BOH} \quad (III-13)$$

Cũng như trên đã trình bày, do các máy đo pH thường dùng có độ chính xác $\pm 0,02pH$, vì thế việc tính pH theo biểu thức III- 13 chỉ có nghĩa khi $pH > 7,7$, nếu $pH < 7,7$ sẽ không thể bỏ qua $[H^+]$ do nước phân li và nồng độ $[OH^-]$ phải tính theo biểu thức III- 12.

*** pH dung dịch axit trung bình và yếu:**

Giả thiết có axit HA, theo Arrhenius, trong dung dịch nước của nó có hai cân bằng:



Sự phân li của axit được biểu thị bằng hằng số phân li K_a :

$$K_a = ([H^+][A^-])/[HA] \quad (III-14)$$

Từ mối quan hệ cân bằng vật chất có:

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] + [H^+] - [OH^-] = [HA] + [H^+] - K_{H_2O}/[H^+] \quad (III- 8)$$

Thay các mối quan hệ của III- 8 vào III- 14 sẽ có:

$$[H^+] = K_a \{ C_{HA} - [H^+] + K_{H_2O}/[H^+] \} / \{ [H^+] - K_{H_2O}/[H^+] \} \quad (III- 15)$$

Để tính được chính xác nồng độ của ion H^+ cần giải phương trình bậc 3, là điều không dễ thực hiện. Việc giải có thể đơn giản hoá như sau:

Nếu coi $[OH^-] \ll [H^+]$, thì $C_{HA} = [HA] + [H^+]$ và thay nó vào biểu thức III- 15 sẽ có:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a C_{HA} = 0 \quad (III- 16)$$

Khi sự phân li của HA là không đáng kể (đối với axit yếu và rất yếu) và C_{HA} đủ lớn, có thể coi $[H^+] \ll C_{HA}$ hay $[HA] \approx C_{HA}$, thì biểu thức III- 16 được đơn giản hoá thành biểu thức III- 17 và pH dung dịch được xác định bằng biểu thức III- 18:

$$[H^+] = (K_a \cdot C_{HA})^{1/2} \quad (III- 17)$$

$$pH = (1/2)pK_a - (1/2)lgC_{HA} \quad (III- 18)$$

Khi đo pH, thường mắc sai số 5%, nên việc tính pH theo biểu thức III- 18 được coi là đúng, nếu pH tính được thoả mãn điều kiện:

$$pH > pC_{HA} + 1,3,$$

(ở đây, $pC_{HA} = -lgC_{HA}$), nếu không, phải tính $[H^+]$ theo biểu thức III- 16 hoặc biểu thức III- 15.

*** pH dung dịch bazơ trung bình và yếu:**

Giả thiết có bazơ BOH, theo Arrhenius, trong dung dịch nước của nó có hai cân bằng:



Sự phân li của bazơ được biểu thị bằng hằng số phân li K_b :

$$K_b = ([OH^-][B^+])/[BOH] \quad (III- 19)$$

Từ mối quan hệ cân bằng vật chất có:

$$C_{BOH} = [BOH] + [B^+] = [BOH] + [OH^-] - [H^+] = [BOH] + [OH^-] - K_{H_2O}/[OH^-] \quad (III- 11)$$

Thay các mối quan hệ của III- 11 vào III- 19 sẽ có:

$$[OH^-] = K_b \{ C_{BOH} - [OH^-] + K_{H_2O}/[OH^-] \} / \{ [OH^-] - K_{H_2O}/[OH^-] \} \quad (III- 20)$$

Để tính được chính xác nồng độ của ion OH^- cũng cần giải phương trình bậc 3, là điều không dễ thực hiện. Việc giải có thể đơn giản hoá như sau:

Nếu coi $[H^+] \ll [OH^-]$, thì $C_{BOH} = [BOH] + [OH^-]$ và thay nó vào biểu thức III- 20 sẽ có:

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_{BOH} = 0 \quad (III- 21)$$

Nếu sự phân li của BOH là không đáng kể (đối với bazơ yếu và rất yếu) và C_{BOH} đủ lớn, có thể coi $[OH^-] \ll C_{BOH}$ hay $[BOH] \approx C_{BOH}$, thì biểu thức III- 21 được đơn giản hoá thành biểu thức III- 22 và pH dung dịch được xác định bằng biểu thức III- 24:

$$[OH^-] = (K_b \cdot C_{BOH})^{1/2}$$

$$(III - 22)$$

$$pOH = (1/2)pK_b - (1/2)lgC_{BOH} \quad (III - 23)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (1/2)pK_b + (1/2)lgC_{BOH} \quad (III-$$

24)

Như đã nói ở trên, khi đo pH, thường mắc sai số 5%, nên việc tính pOH theo biểu thức III- 24 được coi là đúng, nếu pOH tính được thoả mãn điều kiện:

$$pOH > pC_{BOH} + 1,3,$$

(ở đây, $pC_{BOH} = -\lg C_{BOH}$), nếu không, phải tính $[OH^-]$ theo biểu thức III- 21 hoặc III- 20.

*** pH dung dịch chứa cặp axit bazơ liên hợp của axit hoặc bazơ trung bình và yếu:**

Trong dung dịch nước, theo Bronsted, cặp axit bazơ liên hợp của axit hoặc bazơ trung bình và yếu với nồng độ của axit là C_{HA} và của bazơ là C_{A^-} sẽ tạo ra hệ đệm pH. Sự tương tác giữa chúng với nhau thể hiện qua các phương trình:



Các mối quan hệ này được thiết lập bởi hằng số cân bằng K_a (III- 14).

Từ mối quan hệ cân bằng vật chất có:

$$C_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] + [H^+] - [OH^-] \rightarrow [HA] = C_{HA} - [H^+] + [OH^-] \quad (III- 25)$$

$$C_{A^-} = [A^-] + [HA] = [A^-] + [OH^-] - [H^+] \rightarrow [A^-] = C_{A^-} - [OH^-] + [H^+] \quad (III- 26)$$

Do đó, phương trình III- 14 được viết thành:

$$[H^+] = K_a \{ C_{HA} - [H^+] + [OH^-] \} / \{ C_{A^-} - [OH^-] + [H^+] \} \quad (III- 27)$$

Nếu $[OH^-] < 5\% [H^+]$, $[H^+] < 5\% C_{HA}$ và $[H^+] < 5\% C_{A^-}$ (5% là sai số của máy đo pH), các biểu thức III- 25 và III- 26 được đơn giản hoá thành: $[HA] = C_{HA}$ và $[A^-] = C_{A^-}$. Thay các giá trị này vào biểu thức III- 27 sẽ có:

$$K_a = \frac{[H^+] C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (III- 28)$$

Log hoá biểu thức III- 28 và chuyển về sẽ có:

$$pH = pK_a - \lg(C_{HA}/C_{A^-}) \quad (III- 29)$$

*** pH dung dịch muối thủy phân:**

- Khi trong dung dịch nước có muối BA tạo bởi axit yếu HA và bazơ mạnh BOH.

Muối BA bị thủy phân:



Theo Bronsted, có thể coi BA như là một bazơ yếu. Do đó, có thể sử dụng biểu thức III- 24 với việc thay C_{BOH} bằng C_{BA} và $pK_b = 14 - pK_a$ để tính pH dung dịch muối BA (III- 27).

$$pH = 7 + (1/2)pK_a + (1/2)\lg C_{BA} \quad (III- 30)$$

- Khi trong dung dịch nước có muối BA tạo bởi bazơ yếu BOH và axit mạnh HA.

Muối BA bị thủy phân:



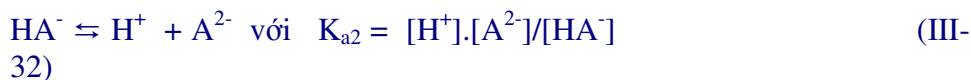
Theo Bronsted, có thể coi BA như là một axit yếu. Do đó, có thể sử dụng biểu thức III- 18 với việc thay C_{HA} bằng C_{BA} và $pK_a = 14 - pK_b$ để tính pH dung dịch muối BA:

$$pH = 7 - (1/2)pK_b - (1/2)\lg C_{BA} \quad (III- 31)$$

*** pH dung dịch muối lưỡng tính:**

Đó là muối có thể đóng vai trò như một axit và như một bazơ. Các muối này hình thành do trung hoà chưa hoàn toàn các axit hoặc các bazơ đa chức, ví dụ như các muối NaH_2PO_4 , NaHCO_3 ...

Việc tính pH dung dịch của các muối này có thể được minh hoạ cho trường hợp muối BHA hình thành từ axit H_2A (có hai hằng số phân li K_{a1} và K_{a2}) và bazơ mạnh BOH. Trong dung dịch, muối BHA phân li thành ion HA^- , ion này tham gia các phản ứng như một axit:



và như một bazơ:



Trong dung dịch, nồng độ $[\text{H}^+]$ sẽ bằng tổng lượng $[\text{H}^+]$ do HA^- phân li ra (tức bằng $[\text{A}^{2-}]$ và nước phân li ra (tức bằng $[\text{OH}^-]$ trừ đi lượng $[\text{H}^+]$ đã tham gia phản ứng với HA^- tạo H_2A (tức bằng $[\text{H}_2\text{A}]$):

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+] \quad (\text{III-34})$$

Thay $[\text{A}^{2-}]$ và $[\text{H}_2\text{A}]$ từ III- 30 vào III- 28 và III- 29 sẽ có:

$$[\text{H}^+] = \{K_{a1}(K_{a2}[\text{HA}^-] + K_{\text{H}_2\text{O}})/(K_{a1} + [\text{HA}^-])\}^{1/2} \quad (\text{III-35})$$

Thông thường $[\text{HA}^-] \gg K_{\text{H}_2\text{O}}$, $[\text{HA}^-] \gg K_{a1}$, nên biểu thức III- 35 có thể rút gọn thành: $[\text{H}^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$. Như vậy:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2 \quad (\text{III-36})$$

Với trường hợp tổng quát của ion H_mA^{n-} :



$$\text{pH} = (\text{p}K_{an} + \text{p}K_{an+1})/2 \quad (\text{III-37})$$

Trong đó: K_{an} là hằng số axit phân li ra gốc muối H_mA^{n-} , K_{an+1} là hằng số axit mà gốc muối H_mA^{n-} sẽ phân li để có gốc $\text{H}_{m-1}\text{A}^{(n+1)-}$.

b. Đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

Khi chuẩn độ axit mạnh HA có thể tích dung dịch V_{HA} và nồng độ N_{HA} ($\equiv C_{\text{HA}}$) bằng dung dịch bazơ mạnh BOH có nồng độ N_{BOH} ($\equiv C_{\text{BOH}}$), ví dụ, chuẩn độ 100 ml HCl 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N, đường chuẩn độ được xác định như sau:

*** pH khi chưa chuẩn độ:**

Dung dịch chỉ chứa axit mạnh HA phân li hoàn toàn:



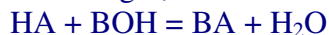
nên sử dụng biểu thức III- 10 để tính pH dung dịch.

Thay số, theo ví dụ nêu trên, có:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C_{\text{HA}} = -\lg 0,1 = 1$$

*** pH trước điểm tương đương:**

Việc đưa BOH vào dung dịch HA đã dẫn đến phản ứng:



làm giảm nồng độ axit HA, nhưng, axit vẫn còn dư và nó quyết định pH dung dịch. Nồng độ axit HA dư sẽ bằng:

$$[HA] = (V_{HA} \cdot N_{HA} - V_{BOH} \cdot N_{BOH}) / (V_{HA} + V_{BOH})$$

Tương tự như trên: $[H^+] = [HA]_{\text{dư}}$, do đó, pH dung dịch là:

$$pH = - \lg[(V_{HA} \cdot N_{HA} - V_{BOH} \cdot N_{BOH}) / (V_{HA} + V_{BOH})] \quad (III-38)$$

38)

Thay số, theo ví dụ nêu trên với 50% chuẩn độ, tức đã sử dụng 50 ml NaOH 0,1N, sẽ có:

$$pH = - \lg[(100 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,1) / (100 + 50)] = 1,48$$

*** pH tại điểm tương đương:**

Toàn bộ axit HA đã được trung hoà bằng lượng vừa đủ bazơ mạnh BOH, nên, trong dung dịch chỉ có muối trung tính BA và H₂O. Do đó, pH dung dịch là pH của nước và bằng 7.

*** pH sau điểm tương đương:**

Lượng BOH đưa vào sau điểm tương đương trở thành lượng bazơ dư. BOH là bazơ mạnh phân li hoàn toàn:



nên, pH dung dịch phụ thuộc vào nồng độ BOH dư. pH được tính theo biểu thức III- 13. Nồng độ BOH dư là:

$$[BOH] = (V_{BOH} \cdot N_{BOH} - V_{HA} \cdot N_{HA}) / (V_{HA} + V_{BOH})$$

Do đó, pH dung dịch được xác định bằng biểu thức III- 39:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \lg[BOH]$$

$$= 14 - \lg[(V_{BOH} \cdot N_{BOH} - V_{HA} \cdot N_{HA}) / (V_{BOH} + V_{HA})] \quad (III-39)$$

39)

Thay số, theo ví dụ nêu trên với 150% chuẩn độ, tức đã sử dụng 150 ml NaOH 0,1N, sẽ có:

$$pH = 14 - \lg[(150 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1) / (100 + 150)] = 12,30$$

Ứng dụng các biểu thức III- 10, III- 38 và III- 39 để tính toán pH trong một số chuẩn độ cho các số liệu ghi trong bảng B.1.3.

Biểu diễn các số liệu của bảng B.1.3 trên đồ thị, được hình H.1.3.

Bảng B.1.3: Sự biến thiên pH dung dịch trong chuẩn độ 100ml HCl với các nồng độ khác nhau bằng NaOH 0,1N

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	pH		
			HCl 0,1N	HCl 0,01N	HCl 0,001N
Chưa chuẩn độ	0	III- 10	1,00	2,00	3,00
Trước điểm tương đương	50	III- 38	1,48	2,30	3,30
	90		2,30	3,04	4,00
	99		3,30	4,04	5,00
	99,9		4,30	5,04	6,00
Tại điểm tương đương	100		7,00	7,00	7,00
Sau điểm tương đương	100,1	III- 39	9,70	8,96	8,00
	101		10,70	9,96	9,00
	110		11,70	10,96	10,00
	150		12,30	11,70	10,69

Từ hình H.1.3 có nhận xét:

- 1- Đường chuẩn độ là đường cong đối xứng qua điểm 100% chuẩn độ và $\text{pH} = 7$.
- 2- Gần điểm tương đương, pH dung dịch thay đổi mạnh khi đưa một lượng nhỏ dung dịch tiêu chuẩn vào. Khoảng thay đổi đó của pH được gọi là bước nhảy của đường cong chuẩn độ. Ứng với một sai số cho trước ($\pm 0,1\%$, $\pm 1\% \dots$) sẽ có một bước nhảy tương ứng trên đường cong và rõ ràng sai số càng lớn thì bước nhảy càng dài. Ví dụ: Với $N_{\text{HA}} = 0,1\text{N}$, $N_{\text{BOH}} = 0,1\text{N}$, với sai số $\pm 1\%$ có bước nhảy từ $\text{pH} = 3,3$ đến $\text{pH} = 10,7$; còn với sai số $\pm 0,1\%$ bước nhảy chỉ còn là từ $\text{pH} = 4,3$ đến $\text{pH} = 9,7$.

Hình H.1.3: Đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh:

1. HCl 0,001N; 2. HCl 0,01N; 3. HCl 0,1N

3- Bước nhảy đường cong chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng, nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài.

Ví dụ: Cùng sai số $\pm 0,1\%$ và cùng chuẩn độ bằng NaOH 0,1N, với nồng độ ban đầu của HCl là 0,1N có bước nhảy: $\text{pH} = 4,3 - 10,7$, nhưng với nồng độ HCl 0,01N thì bước nhảy chỉ là: $\text{pH} = 5,04 - 8,96$.

Do đó, không nên pha loãng dung dịch khi chuẩn độ. Nếu có thể, nên dùng dung dịch tiêu chuẩn với nồng độ cao để thời gian chuẩn độ không kéo dài. Tuy nhiên, khi dùng dung dịch tiêu chuẩn với nồng độ cao cần lưu ý đến sai số giọt dư (mục 6. 6 chương III).

c. Đường chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh

Khi chuẩn độ bazơ mạnh BOH có thể tích dung dịch V_{BOH} và nồng độ N_{BOH} ($\equiv C_{BOH}$) bằng dung dịch axit mạnh HA có nồng độ N_{HA} ($\equiv C_{HA}$), ví dụ, chuẩn độ 100 ml NaOH 0,1N bằng dung dịch HCl 0,1N, đường chuẩn độ được xác định như sau:

*** pH khi chưa chuẩn độ:**

Dung dịch chỉ chứa bazơ mạnh BOH phân li hoàn toàn:



Do đó có: $[OH^-] = C_{BOH} \equiv N_{BOH}$, vì thế pH được tính theo III- 13. Thay số, theo ví dụ nêu trên, sẽ có:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg C_{BOH} = -\lg 0,1 = 1, \text{ do đó } pH = 14 - 1 = 13.$$

*** pH trước điểm tương đương:**

Việc đưa HA vào dung dịch BOH đã dẫn đến phản ứng:



làm giảm nồng độ bazơ BOH, nhưng, bazơ vẫn còn dư với nồng độ bazơ BOH dư sẽ bằng:

$$[BOH] = (V_{BOH} \cdot N_{BOH} - V_{HA} \cdot N_{HA}) / (V_{HA} + V_{BOH})$$

Do đó pH dung dịch được xác định bằng biểu thức III- 39.

Thay số, theo ví dụ nêu trên với 50% chuẩn độ, tức đã sử dụng 50 ml HCl 0,1N, sẽ có:

$$pH = 14 - \lg[(100 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,1) / (100 + 50)] = 12,52$$

pH tại điểm tương đương:

Toàn bộ lượng bazơ BOH đã được trung hoà bằng lượng vừa đủ axit mạnh HA nên trong dung dịch chỉ có muối trung tính BA và H₂O. Do đó, pH dung dịch là pH của nước và bằng 7.

*** pH sau điểm tương đương:**

Lượng HA đưa vào sau điểm tương đương trở thành lượng axit dư. Vì HA là axit mạnh phân li hoàn toàn, nên, nồng độ của nó được tính theo biểu thức:

$$[HA] = (V_{HA} \cdot N_{HA} - V_{BOH} \cdot N_{BOH}) / (V_{HA} + V_{BOH})$$

Do đó pH dung dịch được tính theo III- 38. Thay số, theo ví dụ nêu trên với 150% chuẩn độ, tức đã sử dụng 150 ml HCl 0,1N, sẽ có:

$$pH = -\lg[(150 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1) / (100 + 150)] = 1,70$$

Ứng dụng các biểu thức III- 13, III- 39 và III- 38 để tính toán pH trong một số chuẩn độ thu được các số liệu ghi trong bảng B.2.3.

Bảng B.2.3: Sự biến thiên pH dung dịch trong chuẩn độ 100ml NaOH với các nồng độ khác nhau bằng HCl 0,1N

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	pH		
			NaOH 0,1N	NaOH 0,01N	NaOH 0,001N
<i>Chưa chuẩn độ</i>	0	III- 13	13,00	12,00	11,00
<i>Trước điểm tương đương</i>	50	III- 39	12,52	11,70	10,69
	90		11,70	10,96	10,00
	99		10,70	9,96	9,00
	99,9		9,70	8,96	8,00

Tại điểm tương đương	100		7,00	7,00	7,00
Sau điểm tương đương	100,1	III- 38	4,30	5,04	6,00
	101		3,30	4,04	5,00
	110		2,30	3,04	4,00
	150		1,48	2,30	3,30

Biểu diễn các số liệu của bảng B.2.3 trên đồ thị, được hình H.2.3.

Từ hình H.2.3, tương tự như trong chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh, có nhận xét sau:

1. Đường chuẩn độ là đường cong đối xứng qua điểm 100% chuẩn độ và $\text{pH} = 7$. Đường chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh có dạng ngược lại (đối xứng gương qua trục đi qua điểm 100% chuẩn độ) với đường chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh (hình H.1.3).

2. Gần điểm tương đương, pH dung dịch thay đổi mạnh khi đưa một lượng nhỏ dung dịch tiêu chuẩn vào. Khoảng thay đổi mạnh đó của pH được gọi là bước nhảy của đường cong chuẩn độ. Ứng với một sai số cho trước ($\pm 0,1\%$, $\pm 1\% \dots$) sẽ có một bước nhảy tương ứng trên đường cong và rõ ràng sai số càng lớn thì bước nhảy càng dài. Ví dụ: với $N_{\text{BOH}} = 0,1\text{N}$, $N_{\text{HA}} = 0,1\text{N}$, với sai số $\pm 1\%$ có bước nhảy từ $\text{pH} = 10,7$ đến $\text{pH} = 3,3$; còn với sai số $\pm 0,1\%$ bước nhảy chỉ còn là từ $\text{pH} = 9,7$ đến $\text{pH} = 4,3$.

3. Bước nhảy đường cong chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng, nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài.

Ví dụ: cùng sai số $\pm 0,1\%$ và cùng chuẩn độ bằng HCl 0,1N, với nồng độ ban đầu của NaOH là 0,1N có bước nhảy: $\text{pH} = 10,7 - 4,3$, nhưng với nồng độ NaOH 0,01N thì bước nhảy chỉ là: $\text{pH} = 8,96 - 5,04$.

Do đó, cũng như khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh không nên pha loãng dung dịch khi chuẩn độ. Nếu có thể, nên dùng dung dịch tiêu chuẩn với nồng độ cao để thời gian chuẩn độ không kéo dài. Tuy nhiên, khi dùng dung dịch tiêu chuẩn với nồng độ cao cần lưu ý đến sai số giọt dư (mục 6. 6 chương III).

Hình H.2..3: Đường chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh:
1. NaOH 0,001N; 2. NaOH 0,01N; 3. NaOH 0,1N.

d. Đường chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh

Khi chuẩn độ axit yếu HA với thể tích V_{HA} và nồng độ N_{HA} ($\equiv C_{HA}$) bằng bazơ mạnh BOH có nồng độ N_{BOH} ($\equiv C_{BOH}$) theo phương trình:



Đường chuẩn độ được xây dựng như sau:

*** pH khi chưa chuẩn độ:**

Trong dung dịch chỉ có axit yếu HA phân li một phần:



nên pH dung dịch được tính theo III- 18 hoặc từ III- 16, III- 15.

*** pH trước điểm tương đương:**

Trong dung dịch có muối BA và axit yếu HA dư tạo nên cặp axit bazơ liên hợp. Nếu [HA] còn lại lớn hơn 0,1% so với C_{HA} , tính pH dung dịch như đối với hỗn hợp đệm pH (biểu thức III- 29) và trong trường hợp này cụ thể là III- 40:

$$pH = pK_a - \lg\left(\frac{[HA]}{[BA]}\right) = pK_a - \lg\left(\frac{V_{HA} \cdot N_{HA} - V_{BOH} \cdot N_{BOH}}{V_{BOH} \cdot N_{BOH}}\right) \quad (III-40)$$

Nếu [HA] còn lại nhỏ hơn 0,1% so với C_{HA} , tính pH dung dịch với việc sử dụng biểu thức III- 27.

*** pH tại điểm tương đương:**

Trong dung dịch tồn tại muối BA và H_2O . Vì muối BA là muối của axit yếu với một bazơ mạnh, nên, nó bị thủy phân:



cho môi trường kiềm. Do đó, pH dung dịch muối BA được xác định bằng biểu thức III- 30 và trong trường hợp này cụ thể là III- 41:

$$pH_{td} = 7 + (1/2)pK_a + (1/2)\lg\left(\frac{V_{HA} \cdot N_{HA}}{V_{HA} + V_{BOH}}\right) \quad (III-41)$$

*** pH sau điểm tương đương:**

Trong dung dịch dư BOH, là bazơ mạnh. Nếu sự dư của BOH lớn hơn 0,1% của C_{BOH} , có thể bỏ qua sự thủy phân của muối BA và pH dung dịch sẽ được tính gần đúng theo biểu thức III- 39. Nếu sự dư của BOH nhỏ hơn 0,1% của C_{BOH} , không thể bỏ qua sự thủy phân của muối BA và pH dung dịch sẽ được tính theo biểu thức III- 27.

Kết quả tính pH của chuẩn độ một số axit yếu bằng bazơ mạnh được minh họa trong bảng B.3.3 và dạng đường chuẩn độ của chúng được minh họa bằng các hình H.3.3 và H.4.3.

Bảng B.3.3: Sự biến thiên pH dung dịch trong chuẩn độ 100ml axit yếu CH_3COOH ($pK_a = 4,76$) nồng độ 0,1N bằng $NaOH$ 0,1N

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	pH
<i>Chưa chuẩn độ</i>	0	III- 18	2,88
<i>Trước điểm tương đương</i>	50	III- 40	4,76
	90		5,72
	99		6,76
	99,9	III- 27	7,80
<i>Tại điểm tương đương</i>	100	III- 41	8,73
<i>Sau điểm tương đương</i>	100,1	III- 27	9,70
	101	III- 39	10,70
	110		11,70
	150		12,52

Hình H.3..3: Đường chuẩn độ axit yếu CH_3COOH ($pK_a = 4,76$) 0,1N bằng bazơ mạnh $NaOH$ 0,1N.

Hình H.4..3: Đường chuẩn độ axit yếu khác nhau bằng bazơ mạnh:

1. $ClCH_2COOH$ ($pK_a = 2,85$);
2. CH_3COOH ($pK_a = 4,76$);
3. H_3BO_3 ($pK_a = 9,23$).

Từ các hình H.3.3 và H.4.3 có nhận xét như sau:

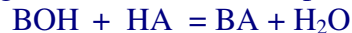
1. Đường chuẩn độ là dạng đường cong bất đối xứng, lệch về phía môi trường kiềm, điểm tương đương có pH lớn hơn 7. Điều này rất rõ khi xem xét trong khoảng sai số 0,1%.

2. Axit càng mạnh thì bước nhảy của đường cong chuẩn độ càng dài và đối với axit yếu có $pK_a > 10$ đường cong không có bước nhảy.

3. Các nhận xét khác cũng giống như các nhận xét 2, 3 của đường cong chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh.

e. Đường chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh

Khi chuẩn độ bazơ yếu BOH với thể tích V_{BOH} và nồng độ N_{BOH} ($\equiv C_{BOH}$) bằng axit mạnh HA có nồng độ N_{HA} ($\equiv C_{HA}$) theo phương trình:



Đường chuẩn độ được xây dựng như sau:

*** pH khi chưa chuẩn độ:**

Trong dung dịch chỉ có bazơ yếu BOH phân li một phần:



nên pH dung dịch được tính từ III- 24 hoặc từ III- 21, III- 20.

*** pH trước điểm tương đương:**

Trong dung dịch có muối BA và bazơ yếu BOH dư tạo nên cặp axit bazơ liên hợp. Nếu [BOH] còn lại lớn hơn 0,1% so với C_{BOH} , tính pH dung dịch như đối với hỗn hợp đệm pH (biểu thức III- 29) và trong trường hợp này cụ thể là III- 42:

$$pH = pK_a - \lg\left(\frac{[BA]}{[BOH]}\right) = 14 - pK_b - \lg\left(\frac{V_{HA} \cdot N_{HA}}{V_{BOH} \cdot N_{BOH} - V_{HA} \cdot N_{HA}}\right) \quad (III-42)$$

Nếu [BOH] còn lại nhỏ hơn 0,1% so với C_{BOH} tính pH dung dịch theo biểu thức III- 27.

*** pH tại điểm tương đương:**

Trong dung dịch tồn tại muối BA và H₂O. Vì muối BA là muối của bazơ yếu với một axit mạnh nên nó bị thủy phân:



cho môi trường axit. Do đó pH dung dịch muối BA được xác định bằng biểu thức III- 31 và trong trường hợp này cụ thể là III- 43:

$$pH_{td} = 7 - (1/2)pK_b - (1/2)lg[(V_{BOH} \cdot N_{BOH})/(V_{BOH} + V_{HA})] \quad (III-43)$$

*** pH sau điểm tương đương:**

Trong dung dịch dư HA, là axit mạnh. Nếu sự dư của HA lớn hơn 0,1% của C_{BOH}, có thể bỏ qua sự thủy phân của muối BA và pH dung dịch sẽ được tính gần đúng theo biểu thức III- 38. Nếu sự dư của BOH nhỏ hơn 0,1% của C_{BOH}, không thể bỏ qua sự thủy phân của muối BA và pH dung dịch sẽ được tính theo biểu thức III- 27.

Kết quả tính pH của chuẩn độ một số axit yếu bằng bazơ mạnh được minh họa trong bảng B.4.3 và dạng đường chuẩn độ của chúng được minh họa bằng các hình H.5.3 và H.6.3.

Từ các hình H.5.3 và H.6.3 có nhận xét như sau:

1. Đường chuẩn độ là dạng đường cong bất đối xứng, lệch về phía môi trường axit, điểm tương đương có pH nhỏ hơn 7. Điều này rất rõ khi xem xét trong khoảng sai số 0,1%.
2. Bazơ càng mạnh thì bước nhảy của đường cong chuẩn độ càng dài và đối với bazơ yếu có pK_b > 10 đường cong không có bước nhảy.
3. Các nhận xét khác cũng giống như các nhận xét 2, 3 của đường cong chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh.

Bảng B.4.3: Sự biến thiên pH dung dịch trong chuẩn độ 100ml bazơ yếu NH₄OH (pK_b = 4,74) nồng độ 0,1N bằng HCl 0,1N

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	pH
<i>Chưa chuẩn độ</i>	0	III- 24	11,13
<i>Trước điểm tương đương</i>	50	III- 42	9,26
	90		8,31
	99		7,26
	99,9		III- 27
<i>Tại điểm tương đương</i>	100	III- 43	5,28
<i>Sau điểm tương đương</i>	100,1	III- 27	4,31
	101	III- 38	3,32
	110		2,38
	150		1,70

Hình H.5..3: Đường chuẩn độ bazơ yếu NH_4OH ($pK_b = 4,74$) 0,1N bằng axit mạnh HCl 0,1N:

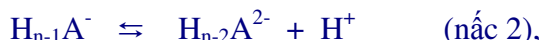
*Hình H. 6..3: Đường chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh:
1. Dietylamin ($pK_b= 3,02$); 2. Amoniac ($pK_b= 4,74$); 3. Anilin ($pK_b=9,38$)*

Từ các hình vẽ H.3.3 - H.6.3 có nhận xét: Khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh cũng như khi chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh, ở trước điểm tương đương, trong dung dịch đều tồn tại hệ đệm pH nên pH thay đổi chậm. Do đó, dễ dàng nhận thấy rằng việc chuẩn độ axit yếu bằng bazơ yếu hoặc ngược lại sẽ dẫn đến đường cong chuẩn độ không có bước nhảy (vì trước và sau điểm tương đương trong dung dịch luôn tồn tại hệ đệm pH làm pH thay đổi chậm). Chính vì điều này, nên trong thực tế khi chuẩn độ theo phương pháp trung hoà chỉ dùng dung dịch tiêu chuẩn là các axit, bazơ mạnh để đường chuẩn độ có bước nhảy đủ lớn.

e. Đường chuẩn độ hỗn hợp nhiều axit đơn chức hoặc axit đa chức bằng bazơ mạnh hoặc chuẩn độ hỗn hợp nhiều bazơ đơn chức hoặc bazơ đa chức bằng axit mạnh

Đường chuẩn độ hỗn hợp nhiều axit đơn chức cho bước nhảy riêng rẽ ở gần điểm tương đương ứng với việc chuẩn độ của từng axit chỉ khi các axit này có hằng số axit khác nhau rõ rệt (với sai số % = 0,1% thì $K_{a1}/K_{a2} \geq 10^4$), (ví dụ: hỗn hợp axit HCl (phân li hoàn toàn) và CH_3COOH ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$)), nếu các hằng số axit K_{a1} khác nhau không nhiều (ví dụ: các axit hữu cơ dãy axit fomic như HCOOH với $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ và CH_3COOH với $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$), thì đường chuẩn độ có chung một bước nhảy. Điều này cũng đúng cho chuẩn độ axit đa chức, bởi vì axit đa chức phân li theo từng nấc và mỗi nấc phân li khác nhau có thể được coi là sự phân li của một axit khác. Ví dụ:

Axit H_nA phân li như sau:

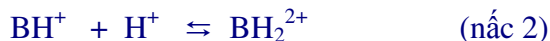


...



pH của dung dịch axit H_nA được tính theo các biểu thức III- 10 (cho axit mạnh) hoặc các biểu thức III- 16 và III- 18 (cho axit yếu). Các ion gốc muối H_{n-1}A^- , $\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}$, ..., $\text{HA}^{(n-1)-}$ được gọi là các gốc muối lưỡng tính và pH của các dung dịch chứa các ion này được tính gần đúng theo biểu thức III- 37.

Với bazơ đa chức B cũng có thể viết tương tự :



.....



pH của dung dịch bazơ B được tính theo các biểu thức III- 13 (cho bazơ mạnh) hoặc các biểu thức III- 21 và III- 24 (cho axit yếu). Các ion gốc muối H_{n-1}A^- , $\text{H}_{n-2}\text{A}^{2-}$, ..., $\text{HA}^{(n-1)-}$ được gọi là các gốc muối lưỡng tính và pH của các dung dịch chứa các ion này được tính gần đúng theo biểu thức III- 37.

Việc xây dựng đường chuẩn độ cho cả hai trường hợp cũng tương tự như khi xây dựng đường chuẩn độ axit bằng bazơ mạnh hoặc chuẩn độ bazơ bằng axit mạnh, chỉ có khác một điều là đối với axit đa chức có thể coi đây là hỗn hợp của nhiều axit đơn chức có cùng nồng độ mol/lít và tương tự đối với bazơ đa chức có thể coi như chuẩn độ hỗn hợp nhiều bazơ đơn chức có cùng nồng độ mol/lít.

Việc xây dựng đường chuẩn độ có thể được minh họa qua ví dụ chuẩn độ 20ml dung dịch axit H_3PO_4 0,1M (H_3A) (với các hằng số axit: $K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$ ($pK_{a1} = 2,12$); $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ($pK_{a2} = 7,21$); $K_{a3} = 4,2 \cdot 10^{-13}$ ($pK_{a3} = 12,38$)) bằng $NaOH$ 0,1N.

*** pH khi chưa chuẩn độ:**

Vì nấc 1 của axit H_3PO_4 phân li trung bình nên $[H^+]$ của dung dịch được xác định bằng biểu thức III- 16 với $C_{H_3A} = 0,1N$:

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] - K_{a1}C_{H_3A} = 0, \text{ thay số sẽ được:}$$

$$[H^+]^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} [H^+] - 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 0, \text{ giải ra sẽ có:}$$

$$[H^+] = 3,12 \cdot 10^{-2}, \text{ pH} = 1,50.$$

Nếu sử dụng biểu thức III- 18, sẽ tính được $pH = 1,58$, nhỏ hơn $pC_a + 1,3 = 2,3$, không thỏa mãn điều kiện.

*** pH trước điểm tương đương 1:**

Trong dung dịch tồn tại hỗn hợp H_3PO_4 và NaH_2PO_4 tạo thành hệ đệm pH, nên pH được tính bằng biểu thức III- 40 với pK_a là pK_{a1} . Ví dụ, khi chuẩn độ 50% của nấc 1, sẽ có:

$$pH = 2,12 - \lg[(20 \cdot 0,1 - 10 \cdot 0,1)/(10 \cdot 0,1)] = 2,12$$

*** pH tại điểm tương đương 1:**

Dung dịch chỉ chứa NaH_2PO_4 là muối lưỡng tính, nên pH được xác định bằng biểu thức III- 37 với việc sử dụng pK_{a1} và pK_{a2} của axit H_3PO_4 . Thay số sẽ có:

$$pH = (2,12 + 7,21)/2 = 4,66$$

*** pH sau điểm tương đương 1 và điểm tương đương 2:**

Trong dung dịch tồn tại đồng thời NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 tạo thành hệ đệm pH, nên, pH được tính theo biểu thức III- 40 với $pK_a = pK_{a2}$ với

$$[NaH_2PO_4] = (2V_{H_3PO_4} \cdot M_{H_3PO_4} - V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}) / (V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}) \quad \text{(III-44)}$$

$$[Na_2HPO_4] = (V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} - V_{H_3PO_4} \cdot M_{H_3PO_4}) / (V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}) \quad \text{(III-45)}$$

Ví dụ, khi chuẩn độ 50% của nấc 2, sẽ có:

$$pH = 7,21 - \lg[(2 \cdot 20 \cdot 0,1 - 30 \cdot 0,1)/(10 \cdot 0,1)] = 7,21$$

*** pH tại điểm tương đương 2:**

Dung dịch chỉ chứa Na_2HPO_4 là một chất lưỡng tính nên pH dung dịch được xác định bằng biểu thức III- 37 với việc sử dụng pK_{a2} và pK_{a3} của axit H_3PO_4 . Thay số sẽ thu được:

$$pH = (7,21 + 12,38)/2 = 9,80$$

*** pH sau điểm tương đương 2 và trước điểm tương đương 3:**

Trong dung dịch tồn tại đồng thời Na_2HPO_4 và Na_3PO_4 tạo thành hệ đệm pH, nên, pH được tính theo biểu thức III- 40 với $pK_a = pK_{a3}$ với

$$[Na_2HPO_4] = (3V_{H_3PO_4} \cdot M_{H_3PO_4} - V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}) / (V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}) \quad \text{(III-46)}$$

$$[Na_3PO_4] = (V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} - 2V_{H_3PO_4} \cdot M_{H_3PO_4}) / (V_{H_3PO_4} + V_{NaOH}) \quad \text{(III-47)}$$

Ví dụ, khi chuẩn độ 50% của nấc 3, sẽ có:

$$pH = 12,38 - \lg[(3 \cdot 20 \cdot 0,1 - 50 \cdot 0,1)/(10 \cdot 0,1)] = 12,38$$

Việc tính toán tiếp theo không có nghĩa, vì axit HPO_4^{2-} ($pK_{a3} = 12,38$) quá yếu, không thể chuẩn độ được.

Đường chuẩn độ axit H_3PO_4 bằng $NaOH$ được biểu diễn bằng hình vẽ H.5.3. Đường này có 3 điểm tương đương nhưng chỉ có hai bước nhảy ứng với việc chuẩn độ nấc 1 và nấc 2, còn chuẩn độ nấc 3 sẽ không có bước nhảy vì axit thứ 3 quá yếu. Tương tự có thể xây dựng đường chuẩn độ bazơ đa chức bằng axit mạnh với việc sử dụng biểu thức III- 48:

$$pK_a + pK_b = 14, \quad (III- 48)$$

trong đó K_a và K_b là các hằng số axit và bazơ của một cặp axit bazơ liên hợp.

Hình H.7..3: Đường chuẩn độ axit H_3PO_4 bằng $NaOH$

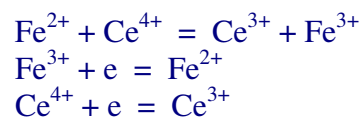
6.3. Đường chuẩn độ oxi hoá khử

Là đường biểu diễn sự phụ thuộc thế điện cực dung dịch E lên thể tích dung dịch tiêu chuẩn đưa vào trong quá trình chuẩn độ ($E = f(V_{tc})$) hay là lên % chuẩn độ ($E = f(\% \text{ chuẩn độ})$).

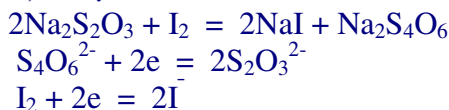
Có rất nhiều phản ứng oxi hoá khử được dùng trong chuẩn độ, song, có thể phân chúng thành 2 nhóm như sau:

- *Phản ứng oxi hoá khử, trong đó các cặp oxi hoá khử trao đổi số electron như nhau.*

Cụ thể, với các phản ứng riêng phần III – c₁ và III – c₂ có $m = n$, với $a = a'$, $b = b'$, ví dụ:

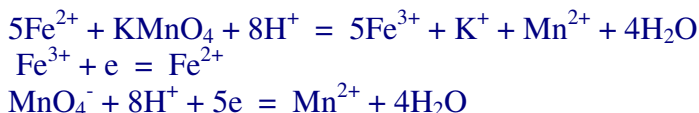


hoặc với $a \neq a'$, $b \neq b'$, ví dụ:

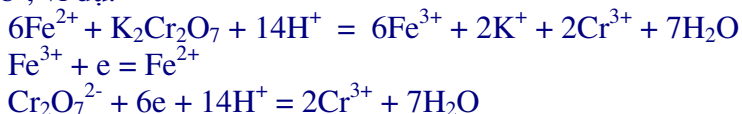


- Phản ứng oxi hoá khử, trong đó các cặp oxi hoá khử trao đổi số electron không như nhau.

Cụ thể, đối với phản ứng riêng phần III- c₁ và III- c₂ với $m \neq n$, với $a = a'$, $b = b'$, ví dụ:



hoặc với $a \neq a'$, $b \neq b'$, ví dụ:



Đường chuẩn độ của mỗi nhóm có những đặc điểm khác nhau.

Khả năng tham gia phản ứng oxi hoá khử của các chất phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện môi trường, do đó, để đơn giản cho việc xây dựng đường chuẩn độ, thường giới hạn điều kiện phản ứng chuẩn độ luôn cố định. Ví dụ: nếu trong phản ứng có sự tham gia của ion H^+ , thường qui ước $[\text{H}^+] = 1$ ion/l.

a. Đường chuẩn độ oxi hoá khử của trường hợp $m = n$, $a = a'$, $b = b'$

Như vậy, đối với hệ này tồn tại: $a = a' = b = b' = 1$. Chuẩn độ xác định chất khử 1 có thể tích V_{kh1} , nồng độ N_{kh1} bằng dung dịch chất oxi hoá 2 có nồng độ N_{ox2} sẽ theo phương trình:



Thế E của dung dịch có thể được xác định theo biểu thức:

$$E = E_{\text{ox1/kh1}}^0 + (0,059/m)\lg([\text{ox}_1]/[\text{kh}_1]) \quad (\text{III- 49})$$

hoặc

$$E = E_{\text{ox2/kh2}}^0 + (0,059/n)\lg([\text{ox}_2]/[\text{kh}_2]) \quad (\text{III- 50})$$

Tuy nhiên, cần chọn lựa biểu thức thích hợp, để có thể dễ dàng tính được nồng độ của các chất trong biểu thức từ những dữ liệu chuẩn độ. Thông thường, dựa vào sự dư thừa của các chất tham gia phản ứng để chọn. Ví dụ: với chuẩn độ xác định chất khử 1 bằng chất oxi hoá 2, khi trong dung dịch còn dư chất khử 1, chọn biểu thức III- 49, khi trong dung dịch có dư chất oxi hoá 2, chọn biểu thức III- 50.

Đường chuẩn độ được xây dựng như sau:

*** E khi chưa chuẩn độ:**

Trong dung dịch chỉ có chất khử 1, nên, E dung dịch được tính dựa vào nồng độ các chất oxi hoá khử của cặp 1 (biểu thức III- 49). Thay số có:

$$E = E_{\text{ox1/kh1}}^0 + (0,059/m)\lg[0/(N_{\text{kh1}}/m)] \quad (\text{III- 51})$$

Vì chưa chuẩn độ, nên $[\text{ox}_1] = 0$ và $E = -\infty$. Nhưng, trong thực tế, E có một giá trị xác định, vì ở môi trường nước bản thân ion H^+ đóng vai trò chất oxi hoá, nó sẽ oxi hoá chất khử 1 tạo ra chất oxi hoá 1, như vậy, $[\text{ox}_1] > 0$.

*** E trước điểm tương đương:**

Lúc này, trong dung dịch dư chất khử 1, nên tính E theo cặp ox_1/kh_1 (biểu thức III- 49).

Thay dữ liệu sẽ có biểu thức III- 52:

$$E = E_{ox_1/kh_1}^0 + (0,059/m) \lg([ox_1]/[kh_1]) =$$

$$= E_{ox_1/kh_1}^0 + (0,059/m) \lg\{[(V_{ox_2} \cdot N_{ox_2})/m]/[(V_{kh_1} \cdot N_{kh_1} - V_{ox_2} \cdot N_{ox_2})/m]\} \quad (III- 52)$$

*** E tại điểm tương đương (E_{td}):**

Trong dung dịch nồng độ của các chất oxi hoá cũng như chất khử của cả hai cặp oxi hoá khử nằm ở trạng thái cân bằng và rất nhỏ, nên E được tính dựa vào cả hai phương trình tính thế oxi hoá khử III- 49 và III- 50:

$$E_{td} = E_{ox_1/kh_1}^0 + (0,059/m) \lg([ox_1]/[kh_1])$$

$$E_{td} = E_{ox_2/kh_2}^0 + (0,059/m) \lg([ox_2]/[kh_2])$$

(vì m = n). Nhân cả 2 vế của 2 phương trình này với m, rồi cộng chúng với nhau, sẽ có:

$$2mE_{td} = mE_{ox_1/kh_1}^0 + mE_{ox_2/kh_2}^0 + 0,059 \lg([ox_1] [ox_2]/[kh_1] [kh_2])$$

Theo phương trình III- d, tại điểm tương đương phải thoả mãn: [kh₁] = [ox₂] và [ox₁] = [kh₂]. Thay [ox₂] và [kh₂] bằng [kh₁] và [ox₁] vào phương trình trên, thu được:

$$2mE_{td} = mE_{ox_1/kh_1}^0 + mE_{ox_2/kh_2}^0 + 0,059 \lg([ox_1] [kh_1]/[kh_1] [ox_1])$$

hay:
$$E_{td} = (E_{ox_1/kh_1}^0 + E_{ox_2/kh_2}^0)/2 \quad (III- 53)$$

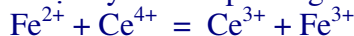
*** E sau điểm tương đương:**

Trong dung dịch dư chất oxi hoá 2, vì vậy, thế điện cực dung dịch được tính đơn giản dựa vào thế của cặp oxi hoá khử thứ 2 (biểu thức III- 50). Thay dữ liệu sẽ có:

$$E = E_{ox_2/kh_2}^0 + (0,059/m) \lg([ox_2]/[kh_2])$$

$$= E_{ox_2/kh_2}^0 + (0,059/m) \lg\{[(V_{ox_2} \cdot N_{ox_2} - V_{kh_1} \cdot N_{kh_1})/m]/[(V_{kh_1} \cdot N_{kh_1})/m]\} \quad (III- 54)$$

Có thể minh hoạ việc xây dựng đường chuẩn độ oxi hoá khử của trường hợp m = n, a = a', b = b' thông qua trường hợp chuẩn độ 20 ml FeSO₄ 0,1N bằng dung dịch Ce(SO₄)₂ 0,1N. Chuẩn độ xảy ra theo phương trình:



Như vậy, m = n = 1. Gọi cặp Fe³⁺/Fe²⁺ là cặp ox₁/kh₁, cặp Ce⁴⁺/Ce³⁺ là cặp ox₂/kh₂; các số liệu tính toán được ghi trong bảng B.5.3.

Đường chuẩn độ có dạng như ở hình H.8.3.

b. Đường chuẩn độ oxi hoá khử với trường hợp m ≠ n, a' = a', b = b'

Như vậy, đối với hệ này tồn tại: a ≠ b. Chuẩn độ xác định chất khử 1 có thể tích V_{kh1}, nồng độ N_{kh1} bằng dung dịch chất oxi hoá 2 có nồng độ N_{ox2} sẽ theo phương trình:

$$akh_1 + box_2 = aox_1 + bkh_2 \quad (III- e)$$

Thế E của dung dịch có thể được xác định theo các biểu thức III- 49, III- 50. Việc chọn lựa biểu thức thích hợp như đã nêu ở trường hợp trên.

Bảng B.5.3: Thế điện cực dung dịch khi chuẩn độ 20 ml FeSO₄ 0,1N bằng dung dịch Ce(SO₄)₂ 0,1N (E⁰_{Fe³⁺/Fe²⁺} = 0,77V, E⁰_{Ce⁴⁺/Ce³⁺} = 1,44V)

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	E (V)
Chưa chuẩn độ	0	III- 51	-
	1		0,53

Trước điểm tương đương	10	III- 52	0,71
	50		0,77
	90		0,83
	99		0,89
	99,9		0,95
Tại điểm tương đương	100	III- 53	1,10
Sau điểm tương đương	100,1	III- 54	1,26
	101		1,32
	110		1,38
	200		1,44

*** E khi chưa chuẩn độ:**

Giống trường hợp trên, thế điện cực E được xác định bằng biểu thức III- 49.

*** E trước điểm tương đương:**

Tương tự như trên E được xác định bằng biểu thức III- 50.

*** E tại điểm tương đương (E_{td}):**

Tương tự như ở phần trên, có thể viết:

$$E_{td} = E_{ox1/kh1}^0 + (0,059/m) \lg([\text{ox}_1]/[\text{kh}_1])$$

$$E_{td} = E_{ox2/kh2}^0 + (0,059/n) \lg([\text{ox}_2]/[\text{kh}_2])$$

và

$$[\text{kh}_1] = (a/b)[\text{ox}_2]$$

$$[\text{ox}_1] = (a/b)[\text{kh}_2]$$

Tiếp tục biến đổi sẽ có:

$$(m + n) E_{td} = mE_{ox1/kh1}^0 + nE_{ox2/kh2}^0$$

hay

$$E_{td} = (mE_{ox1/kh1}^0 + nE_{ox2/kh2}^0)/(m + n) \quad \text{(III- 55)}$$

*** E sau điểm tương đương:**

Tương tự như ở phần 6.3.a ở trên, E được tính theo biểu thức III- 50. Thay dữ liệu sẽ có:

$$E = E_{ox2/kh2}^0 + (0,059/n) \lg\{[(V_{ox2} \cdot N_{ox2} - V_{kh1} \cdot N_{kh1})/n]/[(V_{kh1} \cdot N_{kh1})/n]\} \quad \text{(III- 56)}$$

Có thể minh họa việc xây dựng đường chuẩn độ oxi hoá khử của trường hợp $m \neq n$, $a' = a$, $b' = b$ thông qua trường hợp chuẩn độ 20 ml FeSO_4 0,1N bằng dung dịch KMnO_4 0,1N trong môi trường có $[\text{H}^+] = 1$ iongam/l.

Chuẩn độ xảy ra theo phương trình;



Như vậy, cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ là cặp ox_1/kh_1 , trao đổi 1e, tức $m = 1$, cặp $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ cặp ox_2/kh_2 , trao đổi 5e, tức $n = 5$. Các số liệu tính toán được ghi trong bảng B.6.3.

Đường chuẩn độ có dạng như ở hình H.8.3.

Bảng B.6.3: Thế điện cực dung dịch khi chuẩn độ 20 ml FeSO₄ 0,1N bằng dung dịch KMnO₄ 0,1M (E⁰_{Fe³⁺/Fe²⁺} = 0,77V, E⁰_{MnO₄⁻/Mn²⁺} = 1,51V)

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	E (V)
Chưa chuẩn độ	0	III- 51	-
Trước điểm tương đương	1	III- 52	0,53
	10		0,71
	50		0,77
	90		0,83
	99		0,89
	99,9		0,95
Tại điểm tương đương	100	III- 55	1,39
Sau điểm tương đương	100,1	III- 56	1,48
	101		1,49
	110		1,50
	200		1,51

Từ hình H.8.3 có nhận xét:

1. Đường chuẩn độ là đường cong đối xứng qua điểm 100% chuẩn độ và E_{td} khi hai cặp oxi hoá khử trao đổi số e như nhau (n = m) và bất đối xứng khi hai cặp oxi hoá khử trao đổi số e khác nhau (n ≠ m).

2. Gần điểm tương đương, E dung dịch thay đổi mạnh khi đưa một lượng nhỏ dung dịch tiêu chuẩn vào. Khoảng thay đổi mạnh đó của E được gọi là bước nhảy của đường cong chuẩn độ. Bước nhảy phụ thuộc vào:

- Sai số phân tích: Sai số càng lớn thì bước nhảy càng dài,
- Độ chênh thế oxi hoá khử tiêu chuẩn của hai cặp oxi hoá khử: Sự chênh này càng lớn thì bước nhảy càng dài.*
- Nồng độ dung dịch không có ảnh hưởng đến bước nhảy.

6.4. Đường chuẩn độ kết tủa

Trong thực tế sử dụng rất ít các phản ứng kết tủa để tiến hành chuẩn độ. Phổ biến nhất là sử dụng các phản ứng tạo các kết tủa AgCl, AgBr, AgI, AgCNS và đôi khi BaSO₄, PbCrO₄ trong việc xác định các ion tạo những muối trên. Như vậy, phương trình phản ứng có thể viết dưới dạng tổng quát:



với tích số tan:

$$T_{MX} = [M^{n+}] [X^{n-}]$$

Đường chuẩn độ kết tủa là đường biểu diễn sự phụ thuộc pX = f(V_{tc}), hoặc pM = f(V_{tc}) hay pX = f(% chuẩn độ) hay pM = f(% chuẩn độ).

Khi chuẩn độ xác định ion Xⁿ⁻ có nồng độ N_x, thể tích V_x bằng dung dịch ion Mⁿ⁺ có nồng độ N_M, đường chuẩn độ được xây dựng như sau:

* Độ chênh thế tiêu chuẩn của hai cặp oxi hoá khử càng lớn thì hằng số cân bằng K của

phản ứng càng lớn. Với phản ứng III- c, $\lg K = am.(E^0_{ox1/kh1} - E^0_{ox2/kh2})/0,059$; am là tổng số electron trao đổi trong phản ứng.

Hình H. 6.3: Đường chuẩn độ oxi hoá khử:
 a- Chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng ion Ce^{4+} ($m = n = 1$); b- Chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng ion MnO_4^- ($m = 1, n = 5$)

*** pX khi chưa chuẩn độ:**

Trong dung dịch chỉ có ion X^{n-} nên pX được xác định bằng biểu thức III- 57:

$$pX = -\lg C_X = -\lg(N_X/n) \quad (III- 57)$$

(n - chỉ số đương lượng, trong chuẩn độ $AgNO_3$ xác định các ion Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , n = 1).

*** pX trước điểm tương đương:**

Khi đưa dung dịch tiêu chuẩn M^{n+} vào dung dịch X^{n-} thì nồng độ X^{n-} giảm. pX được xác định bằng biểu thức III- 58:

$$pX = -\lg[X^{n-}] = -\lg\{[(V_{X^{n-}}N_{X^{n-}} - V_{M^{n+}}N_{M^{n+}})/(V_{X^{n-}} + V_{M^{n+}})]/n\} \quad (III- 58)$$

*** pX tại điểm tương đương:**

Nồng độ ion X^{n-} và ion M^{n+} là tương đương nhau và được coi là độ tan của kết tủa MX ($MX \downarrow \rightleftharpoons M^{n+} + X^{n-}$).

$$\text{Vì tích số tan } T_{MX} = [X^{n-}] [M^{n+}] = [X^{n-}]^2 \rightarrow [X^{n-}] = (T_{MX})^{1/2}$$

do đó:

$$pX = -(\lg T_{MX})/2 \quad (\text{III- 59})$$

***pX sau điểm tương đương:**

Việc đưa dư dung dịch tiêu chuẩn M^{n+} vào dung dịch chuẩn độ làm cho cân bằng III- e chuyển dịch sang bên phải, do đó nồng độ ion X^{n-} tiếp tục giảm. Nồng độ ion X^{n-} lúc này là:

$$[X^{n-}] = T_{MX} / [M^{n+}] = T_{MX} / [(V_{M^{m+}} \cdot N_{M^{m+}} - V_{X^{n-}} \cdot N_{X^{n-}}) / n (V_{M^{m+}} + V_{X^{n-}})]$$

tức

$$pX = - \lg [T_{MX} (V_{M^{m+}} + V_{X^{n-}}) \cdot n / (V_{M^{m+}} \cdot N_{M^{m+}} - V_{X^{n-}} \cdot N_{X^{n-}})] \quad (\text{III- 60})$$

Có thể minh họa việc xây dựng đường chuẩn độ kết tủa thông qua trường hợp chuẩn độ 20 ml Cl^- 0,1N bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1N ($T_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$). Chuẩn độ xảy ra theo phương trình:



Các số liệu tính toán được ghi trong bảng B.7.3.

Bảng B.7.3: pCl dung dịch khi chuẩn độ 20 ml Cl^- 0,1N bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1N ($T_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$)

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	pCl
<i>Chưa chuẩn độ</i>	0	III- 57	1,00
<i>Trước điểm tương đương</i>	10	III- 58	1,04
	50		1,48
	90		2,28
	99		3,30
	99,9		4,30
<i>Tại điểm tương đương</i>	100	III- 59	4,87
<i>Sau điểm tương đương</i>	100,1	III- 60	5,45
	101		6,45
	110		7,43
	150		8,95

Đường chuẩn độ kết tủa có dạng như ở hình vẽ H.9.3.

Từ hình vẽ H.9.3 có nhận xét:

- Đường chuẩn độ là đường cong đối xứng qua điểm $pX = (-\lg T_{MX})/2$ và 100% chuẩn độ.
- Tương tự như ở phương pháp trung hoà, gần điểm tương đương pX thay đổi mạnh tạo ra bước nhảy của đường cong. Bước nhảy phụ thuộc vào:
 - Sai số phân tích: Sai số càng lớn thì bước nhảy càng lớn,
 - Hằng số T_{MX} : T_{MX} càng nhỏ, bước nhảy càng lớn.
 - Nồng độ các chất tham gia phản ứng: Nồng độ các chất tham gia phản ứng càng lớn, bước nhảy càng lớn.

Hình H.9.3: Đường chuẩn độ các halogenua bằng AgNO_3 :
 1. Cl^- 0,1N; 2. Br^- 0,1N; 3. I^- 0,1N; 4. Cl^- 0,01N

6.5. Đường chuẩn độ tạo phức

Trong chuẩn độ xác định các đối tượng nông nghiệp, thường dùng phản ứng chuẩn độ của complexon III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) để xác định các ion kim loại M^{m+} :



với kí hiệu $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ là L, pH môi trường là cố định và bỏ qua điện tích, có thể viết ngắn gọn phương trình III- f như sau:



với hằng số cân bằng K:

$$K = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] [\text{L}]} \quad (\text{III- 61})$$

và nồng độ các chất trong dung dịch:

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}] \quad (\text{III- 62})$$

$$C_L = [\text{L}] + [\text{ML}] \quad (\text{III- 63})$$

Việc xây dựng đường chuẩn độ cho trường hợp xác định ion M^{m+} có nồng độ N_M và thể tích V_M bằng dung dịch tiêu chuẩn complexon III có nồng độ N_L như sau:

*** pM khi chưa chuẩn độ:**

Khi chưa chuẩn độ, dung dịch chỉ có ion M^{m+} . Chỉ số đương lượng n của ion M^{m+} là 2, nên nồng độ mol/l của ion M^{m+} là:

$$[M] = C_M = N_M/2$$

do đó:

$$pM = -\lg(N_M/2) \quad \text{(III- 64)}$$

*** pM trước điểm tương đương:**

Khi cho dung dịch tiêu chuẩn L vào dung dịch chuẩn độ, thì nồng độ ion M^{m+} sẽ giảm. Bằng việc giải hệ 3 phương trình III- 61, III- 62, III- 63 có thể xác định được nồng độ ion M^{m+} . Song, việc giải chính xác hệ 3 phương trình này khá phức tạp. Cách giải đơn giản gần đúng như sau:

Nếu coi phản ứng III- f' là hoàn toàn thì số mol của phối tử L bằng số mol của phức chất ML, nên có thể viết:

$$[ML] = V_L \cdot N_L/2(V_M + V_L)$$

Do đó, từ biểu thức III- 62 sẽ có:

$$[M] = [(V_M \cdot N_M - V_L \cdot N_L) : (V_M + V_L)]/2$$

$$pM = -\lg\{[(V_M \cdot N_M - V_L \cdot N_L) : (V_M + V_L)]/2\} \quad \text{(III- 65)}$$

*** pM tại điểm tương đương:**

Theo phương trình III – f' có:

$$[L] = [M]$$

và theo biểu thức III- 62 có:

$$[ML] = C_M - [M] = [V_M \cdot N_M/2(V_M + V_L)] - [M]$$

Thay [L] và [ML] vào biểu thức III- 61 sẽ được:

$$K = \{[V_M \cdot N_M/2(V_M + V_L)] - [M]\} / [M] \cdot [M] \quad \text{(III- 66)}$$

hay:

$$K [M]^2 + [M] - V_M \cdot N_M/2(V_M + V_L) = 0 \quad \text{(III- 67)}$$

Giải phương trình III- 67 sẽ có nồng độ của ion M^{m+} và từ đó suy ra pM.

Trong trường hợp phức chất bền có thể coi $[ML] \approx C_M$ thì:

$$[ML] = C_M - [M] \approx V_M \cdot N_M/2(V_M + V_L)$$

và khi đó biểu thức III- 66 được viết thành:

$$K [M]^2 = V_M \cdot N_M/2(V_M + V_L)$$

từ đó:

$$[M] = [V_M \cdot N_M/2K (V_M + V_L)V_L]^{1/2}$$

hay:

$$pM = (1/2)\lg K - (1/2)\lg[V_M \cdot N_M/2(V_M + V_L)] \quad \text{(III- 68)}$$

Việc tính pM theo biểu thức III- 68 được chấp nhận khi lượng ion M^{m+} dư nhỏ hơn sai số cho phép (thông thường với sai số 1%).

*** pM sau điểm tương đương:**

Trong dung dịch dư L nên có thể coi nồng độ tự do của ion M^{m+} là không đáng kể so với nồng độ [ML], tức:

$$[ML] = V_M \cdot N_M/2(V_M + V_L)$$

$$[L] = (V_L \cdot N_L - V_M \cdot N_M)/2(V_M + V_L)$$

thay các giá trị này vào biểu thức III- 61 và biến đổi tiếp sẽ có:

$$[M] = [(V_M \cdot N_M)/2]/[K(V_L \cdot N_L - V_M \cdot N_M)/2]$$

hay:

$$pM = \lg K - \lg[V_M \cdot N_M / (V_L \cdot N_L - V_M \cdot N_M)] \quad (\text{III-69})$$

Có thể minh họa việc xây dựng đường chuẩn độ tạo phức thông qua trường hợp chuẩn độ 20 ml M^{m+} 0,01N bằng dung dịch Na_2H_2Y 0,01N với các hằng số K khác nhau của phức chất MY.

Chuẩn độ xảy ra theo phương trình III- f.

Các số liệu tính toán được ghi trong bảng B.8.3.

Đường chuẩn độ tạo phức ML có dạng như ở hình vẽ H.10.3.

Bảng B.8.3: pM dung dịch khi chuẩn độ 20 ml M^{m+} 0,02N bằng dung dịch complexon III (Na_2H_2Y) 0,02N

Trạng thái chuẩn độ	% chuẩn độ	Vận dụng biểu thức	pM ứng với các hằng số K khác nhau				
			10^8	10^{10}	10^{12}	10^{16}	10^{20}
<i>Chưa chuẩn độ</i>	0	III- 64	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
<i>Trước điểm tương đương</i>	50	III- 65	2,48	2,48	2,48	2,48	2,48
	90		3,28	3,28	3,28	3,28	3,28
	99		4,30	4,30	4,30	4,30	4,30
	99,9		-	5,30	5,30	5,30	5,30
<i>Tại điểm tương đương</i>	100	III- 68	5,15	6,15	7,15	9,15	11,15
<i>Sau điểm tương đương</i>	100,1	III- 69	-	7,00	9,00	13,00	17,00
	101		6,00	8,00	10,00	14,00	18,00
	110		7,00	9,00	11,00	15,00	19,00
	150		7,70	9,70	11,70	15,70	19,70

Hình H.10.3: Đường chuẩn độ complexon III

Qua đó có nhận xét:

1. Đường chuẩn độ là đường cong đối xứng qua điểm 100% chuẩn độ và

$$pM = \{ \lg K - \lg [V_M \cdot N_M / 2 (V_M + V_X)] \} / 2$$

2. Tương tự như các phương pháp chuẩn độ khác, xung quanh điểm tương đương pM thay đổi nhanh và tạo ra bước nhảy. Bước nhảy phụ thuộc vào:

- Sai số phân tích: Sai số càng lớn thì bước nhảy càng lớn,
- Hằng số cân bằng K: K càng lớn, bước nhảy càng lớn.
- Nồng độ các chất tham gia phản ứng: Nồng độ các chất tham gia phản ứng càng lớn, bước nhảy càng lớn.

6.6. Nhận xét chung về đường chuẩn độ. Ứng dụng của đường chuẩn độ

a. Nhận xét chung về đường chuẩn độ

Từ các dạng đường chuẩn độ trung hoà, oxi hoá khử, kết tủa và tạo phức có nhận xét chung như sau:

1. Đường chuẩn độ có 2 dạng: dạng đối xứng và dạng bất đối xứng qua điểm chỉ số chuẩn độ pT (pH_{td} , E_{td} , pX_{td} , pM_{td} , pX_{td}) và 100% chuẩn độ.

Dạng đối xứng nhận được:

- Trong chuẩn độ trung hoà: khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh và ngược lại.

- Trong chuẩn độ oxi hoá khử: khi các cặp oxi hoá khử riêng phần trao đổi cùng số electron.

- Trong chuẩn độ kết tủa và chuẩn độ tạo phức: khi các chất tham gia phản ứng với hệ số phân tử như nhau.

Dạng bất đối xứng nhận được:

- Trong chuẩn độ trung hoà: khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh hoặc chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh.

- Trong chuẩn độ oxi hoá khử: khi các cặp oxi hoá khử riêng phần trao đổi không cùng số electron.

- Trong chuẩn độ kết tủa và chuẩn độ tạo phức: khi các chất tham gia phản ứng với hệ số phân tử khác nhau.

2. Xung quanh điểm tương đương (pT và 100% chuẩn độ), các đại lượng pH, E, pX, pM... có sự thay đổi mạnh trị số đo và tạo nên bước nhảy của đường chuẩn độ ΔpH , ΔE , ΔpX hoặc ΔpM . Ứng với mỗi sai số cho trước có một bước nhảy riêng, bước nhảy này càng lớn khi sai số càng lớn, ví dụ: trong chuẩn độ trung hoà $\Delta pH_{1\%} > \Delta pH_{0,1\%}$.

3. Bước nhảy đường chuẩn độ phụ thuộc vào hằng số cân bằng của phản ứng chuẩn độ. Hằng số cân bằng càng lớn, bước nhảy càng dài. Ví dụ: Chuẩn độ axit mạnh

bằng bazơ mạnh có bước nhảy dài hơn chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh, chuẩn độ kết tủa với T_{MX} càng nhỏ thì bước nhảy càng dài...

4. Bước nhảy đường chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ dung dịch các chất tham gia phản ứng, nồng độ càng lớn bước nhảy càng dài. Riêng trong chuẩn độ oxi hóa khử thì bước nhảy ít phụ thuộc vào nồng độ.

5. Khi chuẩn độ hỗn hợp nhiều chất thì thu được đường chuẩn độ với nhiều bước nhảy tương ứng với từng chất, bước nhảy trước là của chất hoạt động mạnh hơn. Tuy vậy, các bước nhảy chỉ rõ ràng tách ra khỏi nhau khi hằng số cân bằng của các phản ứng mà chúng tham gia khác nhau rõ rệt. Ví dụ: Với sai số 0,1%, các hằng số cân bằng của các phản ứng phải hơn kém nhau 10^4 lần.

b. Ứng dụng của đường chuẩn độ

Đường chuẩn độ có nhiều ứng dụng trong thực tế như:

1. Xác định sai số chuẩn độ.

Ví dụ: khi chuẩn độ trung hoà đã dùng chuẩn độ tại một giá trị pH_{kt} nào đó thì sai số chuẩn độ là bao nhiêu? Để xác định sai số chỉ cần dùng đường cong chuẩn độ tương ứng. Từ trục tung (pH) xác định pH_{kt} và trên trục hoành tìm trị số phần trăm chuẩn độ tương ứng với pH_{kt} , cuối cùng là tính sai số %: $sai\ số\ \% = \% chuẩn\ độ - 100$.

2. *Chọn chất chỉ thị thích hợp* để đảm bảo chuẩn độ với độ chính xác cho trước. Chất chỉ thị màu được dùng phải có khoảng đổi màu nằm trong bước nhảy của đường chuẩn độ (mục 7.1 chương III) và cố gắng sao cho chỉ số chuẩn độ pT nằm giữa khoảng đổi màu.

3. Chọn cách thao tác chuẩn độ thích hợp.

Đối với đường cong chuẩn độ đối xứng có thể chuẩn độ theo cả 2 chiều mà vẫn đạt được độ chính xác như nhau nếu cùng dùng ở một trị số chuẩn độ. Ví dụ: chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh hoặc ngược lại, nếu dùng chuẩn độ ở $pH = 5$ thì việc chuẩn độ theo chiều tăng pH (đưa bazơ vào axit) hay chiều giảm pH (đưa axit vào bazơ) đều cho kết quả như nhau.

Đối với đường cong bất đối xứng thì chỉ có một cách chuẩn độ sao cho trị số đại lượng đo thay đổi từ phần biến đổi chậm sang phần biến đổi nhanh, vì ảnh hưởng của giọt dư là khác nhau ở mỗi phần đường cong. Cụ thể: khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh thì phải đưa bazơ mạnh vào axit, chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh thì phải đưa axit mạnh vào bazơ, hay, trong chuẩn độ oxi hoá khử bố trí dung dịch của cặp trao đổi electron ít hơn ở trên buret, ví dụ, chuẩn độ xác định ion Fe^{2+} bằng $K_2Cr_2O_7$ thì đưa ion Fe^{2+} vào dung dịch $K_2Cr_2O_7$...

4. Chọn nồng độ thích hợp của các dung dịch tham gia phản ứng.

Bước nhảy đường cong chuẩn độ càng dài khi nồng độ càng lớn, nên tránh sự pha loãng dung dịch chuẩn độ một cách không cần thiết và nên sử dụng dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao. Song, không nên dùng nồng độ quá cao của dung dịch tiêu chuẩn để tránh sai số giọt dư (giọt dư là giọt dung dịch chất tham gia phản ứng gây ra sự đổi màu của chỉ thị, vì không phải toàn bộ giọt này tham gia phản ứng).

Ví dụ: chuẩn độ xác định NaOH bằng HCl, nếu dùng HCl 0,1N hết 20 ml, còn nếu dùng HCl 1N hết 2 ml, thì sai số do giọt dư (1 giọt tương đương với 0,03 ml) gây nên sẽ là:

- Trong trường hợp dùng HCl 0,1N: $e\% = (0,03 \cdot 100)/20 = 0,15\%$

- Trong trường hợp dùng HCl 1N: $e\% = (0,03 \cdot 100)/2 = 1,5\%$

7. CHỈ THỊ

Có rất ít các phản ứng chuẩn độ, mà ở đó, bản thân các chất tham gia phản ứng có màu và tự nó chỉ thị điểm tương đương nhờ sự xuất hiện hoặc sự biến mất của chất màu này. Ví dụ: chuẩn độ các chất khử bằng dung dịch tiêu chuẩn KMnO_4 , thì lợi dụng màu tím của KMnO_4 làm chỉ thị điểm tương đương, khi màu tím hồng xuất hiện sẽ dừng chuẩn độ. Các phản ứng chuẩn độ này được gọi là *các phản ứng tự chỉ thị*. Các chuẩn độ loại này có độ chính xác rất cao, vì sai số ở đây chỉ là sai số giọt dư.

Trong đại bộ phận các trường hợp chuẩn độ, nhằm xác định điểm tương đương phải dùng chỉ thị. *Chỉ thị là một hợp chất hay một dụng cụ đo được đưa vào dung dịch chuẩn độ*. Tại điểm tương đương hay xung quanh điểm tương đương, chỉ thị bằng sự thay đổi tính chất của mình báo hiệu điểm kết thúc chuẩn độ. Trong phân tích thể tích hay dùng chỉ thị là những chất màu hay chất tạo màu (gọi chung là chỉ thị màu).

7.1. Phân loại chỉ thị

Dựa vào sự tồn tại của dạng màu, các chỉ thị được chia thành chỉ thị một màu và chỉ thị hai màu:

Chỉ thị một màu là loại chỉ thị mà trong một pha chỉ có một dạng của chỉ thị có màu. Ví dụ:

- Chỉ thị phenolphthalein, trong dung dịch màu dạng axit của nó không màu còn màu dạng bazơ của nó màu hồng.

- Chỉ thị K_2CrO_4 dùng trong phương pháp Mo, vì hai dạng K_2CrO_4 (dung dịch màu vàng) và Ag_2CrO_4 (kết tủa nâu đỏ) nằm ở hai pha khác nhau.

Chỉ thị hai màu là loại chỉ thị mà trong một pha có đủ hai dạng màu của chỉ thị. Ví dụ: chỉ thị metyl đỏ, trong dung dịch màu dạng axit của nó có màu đỏ còn màu dạng bazơ của nó màu vàng.

Dựa theo phản ứng của chỉ thị, các chỉ thị màu được chia thành 4 nhóm:

1. *Chỉ thị axit bazơ*, là các hữu cơ có màu, có tính axit, bazơ yếu và màu của các dạng axit, dạng bazơ là khác nhau, sự chuyển màu là chuyển từ màu dạng axit sang màu dạng bazơ và ngược lại phụ thuộc vào pH môi trường chuẩn độ. Ví dụ: chỉ thị metyl đỏ nói trên, có màu dạng axit là màu đỏ, màu của dạng bazơ là màu vàng, như vậy màu chuyển từ vàng sang đỏ khi giảm pH dung dịch và ngược lại từ đỏ sang vàng khi tăng pH dung dịch.

2. *Chỉ thị oxi hoá khử*, là các chất màu có tính oxi hoá khử và màu của các dạng oxi hoá, dạng khử là khác nhau, sự chuyển màu là chuyển từ màu dạng oxi hoá sang màu dạng khử và ngược lại phụ thuộc vào điện thế E của dung dịch. Ví dụ: chỉ thị diphenylamin, trong môi trường axit, nó có màu dạng oxi hoá là màu tím than, màu của dạng khử là không màu, như vậy màu chuyển từ tím than sang không màu khi giảm E dung dịch và ngược lại từ không màu sang tím than khi tăng E dung dịch.

3. *Chỉ thị kết tủa*, là các chất có thể tạo các kết tủa có màu với các chất tham gia phản ứng chuẩn độ. Ví dụ: chuẩn độ xác định ion Cl^- bằng AgNO_3 theo phương pháp Mo dùng ion CrO_4^{2-} làm chỉ thị, vì nó tạo kết tủa màu nâu đỏ Ag_2CrO_4 với ion Ag^+ .

4. *Chỉ thị tạo phức*, là các hoá chất có thể tạo phức màu với các chất tham gia phản ứng chuẩn độ, tức màu chỉ thị tự do khác với màu của phức chất giữa chỉ thị với chất tham gia phản ứng chuẩn độ. Sự chuyển màu là chuyển từ màu dạng chỉ thị tự do sang màu dạng phức chất của chỉ thị và ngược lại phụ thuộc nồng độ của các chất tham

gia phản ứng chuẩn độ. Ví dụ: chỉ thị eriocrom T đen, tại pH = 10, có màu xanh da trời, song, phức chất của nó với ion Mg^{2+} có màu đỏ nho, như vậy màu chuyển từ xanh da trời sang màu đỏ nho khi tăng nồng độ ion Mg^{2+} và ngược lại từ đỏ nho sang xanh da trời khi tăng nồng độ complexon III, hay chỉ thị hồ tinh bột trong chuẩn độ iốt dựa trên sự tạo phức chất xanh tím than của nó với iốt, chỉ thị $Fe(NO_3)_3$ trong chuẩn độ Fonha dựa trên sự tạo phức chất màu đỏ máu của ion Fe^{3+} với ion CNS^- .

Như vậy, sự đổi màu của mọi chỉ thị đều gắn liền với nồng độ của các chất tham gia phản ứng chuẩn độ, hay nói một cách khác phụ thuộc vào trị số của các đại lượng đo của dung dịch, ví dụ, pH, E, pX, pM... Khi các trị số này thay đổi dẫn đến màu của dung dịch thay đổi.

7.2. Khoảng đổi màu của chỉ thị

Khi chuẩn độ, trị số chuẩn độ liên tục thay đổi làm cho các thành phần của chỉ thị thay đổi dẫn đến màu sắc thay đổi. Tuy vậy, trong chuẩn độ thường dùng mắt để nhận biết sự thay đổi màu mà khả năng của mắt chỉ có hạn, nó chỉ có thể nhận được màu sắc trong những giới hạn nhất định của nồng độ chất màu. Khoảng nồng độ giới hạn đó lại phụ thuộc vào trị số chuẩn độ. *Khoảng trị số chuẩn độ mà ở đó màu của chỉ thị thay đổi mắt con người nhận biết được, được gọi là khoảng đổi màu của chỉ thị.*

Khoảng đổi màu của chỉ thị phụ thuộc vào chỉ thị một màu hay hai màu.

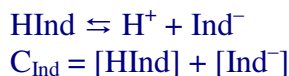
a. Đối với nhóm chỉ thị một màu

Với loại chỉ thị này, không có sự pha trộn màu giữa các dạng của chỉ thị, nên sự nhận được màu của mắt phụ thuộc vào nồng độ của dạng mang màu. Thường mắt nhận được màu khi trong dung dịch có nồng độ của dạng mang màu khoảng $10^{-5} - 10^{-6}$ mol/lít. Ví dụ: với chỉ thị phenolphthalein chỉ nhận thấy màu hồng khi nồng độ dạng bazơ của chỉ thị này trong dung dịch là $> 10^{-6}M$.

b. Đối với nhóm chỉ thị hai màu

Ở đây, có sự pha trộn màu, nên, việc nhận thấy thay đổi màu của mắt phụ thuộc vào tỉ lệ nồng độ các dạng mang màu của chỉ thị.

Thường mắt chỉ nhận thấy màu của một dạng nào đó khi nó chiếm khoảng 1/10 tổng lượng chất màu. Ví dụ: với chỉ thị axit bazơ:



mắt nhận thấy màu chuyển sang màu của dạng $[Ind^-]$ khi: $([Ind^-]/C_{Ind}) \approx 1/10$ và không thấy sự chuyển nữa khi $([Ind^-]/C_{Ind}) \approx 9/10$ và tỉ số này thay đổi phụ thuộc vào pH dung dịch.

* Với chỉ thị axit bazơ:

Nếu kí hiệu chỉ thị axit bazơ có dạng axit là HInd và dạng bazơ là Ind^- , có:



với hằng số phân li:

$$K_{aHInd} = [H^+][Ind^-]/[HInd] \quad (III-70)$$

Biến đổi biểu thức III-70 sẽ có:

$$pH = pK_{aHInd} - \lg\{[HInd]/[Ind^-]\} \quad (III-71)$$

Như trên đã nói, sự đổi màu mà mắt nhận được xảy ra khi lượng của một dạng nào đó chiếm 1/10 tổng lượng màu, hay tỉ lệ $[Ind^-]/[HInd]$ biến đổi từ 1/9 đến 9/1. Từ đó, biểu thức III-71 được viết thành biểu thức III-72:

$$pH = pK_{aHInd} \pm 1 \quad (III-72)$$

và được gọi là khoảng đổi màu của chỉ thị HInd; hằng số pK_{aHInd} được gọi là *chỉ số chỉ thị của chỉ thị axit bazơ*.

Ví dụ: chỉ thị metyl đỏ có $pK_a = 5$, thì sự đổi màu của nó xảy ra trong khoảng pH: 4 - 6.

*** Với chỉ thị oxi hóa khử:**

Thường gặp các chỉ thị oxi hóa khử là những chất hữu cơ có tính oxi hoá khử:



được đặc trưng bởi thế điện cực E_{Ind} (III- 73):

$$E_{\text{Ind}} = E^0_{\text{Indox} / \text{Indkh}} + (0,059/n)\lg\{[\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{kh}}]\} \quad \text{(III- 73)}$$

Với lí luận tương tự như ở phần chỉ thị axit bazơ, sẽ có khoảng đổi màu của chỉ thị oxi hoá khử là:

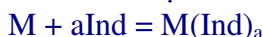
$$E = E^0_{\text{Indox} / \text{Indkh}} \pm 0,059/n \quad \text{(III- 74)}$$

và $E^0_{\text{Indox} / \text{Indkh}}$ được gọi là *chỉ số chỉ thị của chỉ thị oxi hoá khử*.

Ví dụ: chỉ thị diphenylamin ($\text{ox} + 2e = \text{kh}$) có $E^0 = 0,76\text{V}$, thì sự đổi màu của nó xảy ra trong khoảng E: 0,73 - 0,79V.

*** Với chỉ thị tạo phức:**

Sự tạo phức màu của chỉ thị với ion kim loại M:



(ở đây, bỏ qua điện tích của các hạt),

được đặc trưng bởi hằng số bền biểu kiến K'_b (vì chỉ thị Ind có thể phản ứng với H^+):

$$K'_b = [\text{M}(\text{Ind})_a]/[\text{M}][\text{Ind}]^a \quad \text{(III- 75)}$$

Sự đổi màu xảy ra khi có tỉ lệ $([\text{Ind}]/[\text{M}(\text{Ind})_a])$ bằng 1/9 hay 9/1, như vậy bằng việc biến đổi biểu thức III- 75 có:

$$pM_{1/9} = \lg K'_b - 1 \text{ và } pM_{9/1} = \lg K'_b + a \quad \text{(III- 76)}$$

như vậy, khoảng đổi màu của chỉ thị là từ $pM_{1/9}$ đến $pM_{9/1}$ hay có trị số từ $\lg K'_b - 1$ đến $\lg K'_b + a$. Giá trị $\lg K'_b$ cũng được gọi là *chỉ số chỉ thị của chỉ thị tạo phức*.

*** Với chỉ thị kết tủa:**

Vì dung dịch chỉ thị và sản phẩm kết tủa giữa chỉ thị với chất xác định thuộc hai pha khác nhau, nên có thể coi chỉ thị như là chỉ thị một màu, do đó lượng kết tủa cũng phải đạt đến một lượng nhất định mắt mới nhận được. Vì thế, nếu chuẩn độ với dung dịch loãng sẽ rất khó nhận màu.

Khoảng đổi màu của chỉ thị tính theo các biểu thức III- 72, III- 74 và III- 76 hoàn toàn mang tính chất lí thuyết. Trong thực tế, khoảng đổi màu của các chỉ thị không như nhau do sự nhạy cảm của mắt với từng loại màu sắc có khác nhau. Ví dụ: Mắt nhạy cảm với tất cả các loại màu xanh nhưng rất kém nhạy với màu vàng. Cho nên, đối với một chỉ thị, thao tác chuẩn độ khác nhau có thể cho sai số khác nhau. Ví dụ: Khi dùng chỉ thị metyl da cam, nếu chuẩn độ theo chiều giảm pH, mắt có thể nhận thấy sự đổi màu khi chỉ có 5% dạng màu đỏ, nhưng chuẩn độ theo chiều tăng pH thì chỉ nhận được màu vàng khi trong dung dịch có tới 20 - 30% dạng màu vàng, do đó, sai số chuẩn độ sẽ lớn hơn sai số ở trường hợp trên.

7.3. Nguyên tắc chọn chỉ thị

Để chuẩn độ đạt độ chính xác cho trước, cần chọn chỉ thị đáp ứng các yêu cầu sau:

- Ưu tiên chọn các phản ứng tự chỉ thị để tránh sai số chỉ thị. Ví dụ: trong chuẩn độ pemanganat dùng luôn màu tím của ion MnO_4^- làm màu chỉ thị.

- Khoảng đổi màu của chỉ thị nằm trọn trong hoặc ít nhất có một phần nằm trong bước nhảy của đường chuẩn độ. Ví dụ: chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh hoặc ngược lại với sai số $\pm 0,1\%$ (bước nhảy pH từ 4,3 đến 9,7) có thể dùng các chỉ thị metyl da cam ($\text{pK}_a = 3,46$), metyl đỏ ($\text{pK}_a = 5$), quỳ ($\text{pK}_a = 7$), phenolphtalein ($\text{pK}_a = 9$)... Nếu không có đường chuẩn độ thì tính sai số chỉ thị (xem chương V) để chọn chỉ thị phù hợp.

- Chỉ thị phải có các màu tương phản nhau rõ rệt ($\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 70\text{nm}$) như vậy mắt mới dễ dàng nhận thấy sự chuyển màu. *Những cặp tương phản màu mắt rất dễ nhận biết đó là: không màu \rightarrow có màu, màu xám \rightarrow có màu hoặc xanh \rightleftharpoons đỏ.* Ứng dụng hiểu biết này để bố trí chuẩn độ sao cho quan sát màu dễ nhất, ví dụ: khi chuẩn độ trung hoà axit mạnh bằng bazơ mạnh với chỉ thị phenolphtalein nên để bazơ ở trên, để màu chỉ thị chuyển từ không màu sang màu đỏ.

- Nồng độ chỉ thị phải vừa đủ để mắt nhận thấy sự thay đổi màu, nhưng, không quá lớn dẫn đến sai số chuẩn độ, vì thực chất phản ứng chỉ thị là phản ứng cạnh tranh với phản ứng giữa chất cần xác định và chất tiêu chuẩn.

8. CÁC PHÉP CHUẨN ĐỘ THƯỜNG DÙNG

8.1. Chuẩn độ trung hoà

Ở đây, có 2 phép chuẩn độ: chuẩn độ axit và chuẩn độ kiềm.

a. Chuẩn độ axit

Là phép chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn là các dung dịch axit mạnh, dùng để xác định các chất có tính bazơ (các bazơ, các muối bazơ).

Dung dịch tiêu chuẩn thường được dùng là các dung dịch axit mạnh HCl, HNO₃ và H₂SO₄. Các dung dịch này thường được pha từ các axit HCl, HNO₃, H₂SO₄ đặc (TKPT). Bởi vì, các axit đặc này không phải là chất gốc, do chúng dễ bay hơi (HCl, HNO₃ đặc) hay dễ hút ẩm (H₂SO₄ đặc), nên dung dịch sau khi pha xong cần được chuẩn độ lại bằng dung dịch các chất gốc như KHCO₃ ($D_{\text{KHCO}_3} = M_{\text{KHCO}_3}$), Na₂CO₃ khan ($D_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/2$), Na₂B₄O₇.10H₂O ($D_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}/2$) với chỉ thị metyl da cam. Một cách pha khác là dùng các ống fixanan, ví dụ: ống fixanan HCl, HNO₃, H₂SO₄.

b. Chuẩn độ kiềm

Là phép chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn là các dung dịch kiềm mạnh, dùng để xác định các chất có tính axit (các axit, các muối axit).

Dung dịch tiêu chuẩn thường là các dung dịch kiềm mạnh: NaOH, KOH, Ba(OH)₂. Các dung dịch này thường được pha từ NaOH, KOH, Ba(OH)₂ rắn, là những chất không phải là chất gốc do chúng dễ hút ẩm và hấp thụ CO₂. Do đó, dung dịch thu được sau khi pha cần lọc và chuẩn độ lại để xác định nồng độ bằng dung dịch tiêu chuẩn gốc như dung dịch H₂C₂O₄ ($D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}/2$) với chỉ thị phenolphtalein và được bảo quản kín trong các bình bằng polyetylen. Trong những chuẩn độ mà lượng muối cacbonat không ảnh hưởng đến kết quả phân tích thì không cần tách cacbonat (ví dụ: với chuẩn độ kết thúc tại pH 4), còn ở các chuẩn độ mà lượng muối cacbonat có ảnh hưởng thì cần loại

chúng đi bằng cách cho vào dung dịch NaOH, KOH một ít muối BaCl₂ và lọc lấy dung dịch, sau đó mới xác định nồng độ của các dung dịch này.

c. Các chất chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ trung hoà

Thường dùng chỉ thị là chất hữu cơ có tính axit yếu, bazơ yếu và có màu dạng axit khác màu dạng bazơ (bảng B.9.3).

Bảng B.9.3: Các chất chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ trung hoà

Tên chỉ thị	Cách pha cho 100ml dung dịch	pK _{aHInd}	Khoảng đổi màu (pH)	Màu của các dạng	
				axit	bazơ
Bromthymol xanh	0,1g trong cồn 20%	7,30	6,2 – 7,6	vàng	xanh
Metyl da cam	0,1g trong nước	3,46	3,1 – 4,5	đỏ	vàng
Metyl đỏ	0,1g trong cồn 60%	5,00	4,2 – 6,2	đỏ	chanh
Phenol đỏ	0,1g trong cồn 20%	8,00	6,8 – 8,4	vàng	vàng
Phenolphthalein	0,1g trong cồn 50%	9,00	8,0 – 10,0	không màu	đỏ

d. Ứng dụng chuẩn độ trung hoà

Chuẩn độ trung hoà thường được dùng để xác định các chất có tính chất axit, bazơ. Chuẩn độ có thể tiến hành chuẩn độ trực tiếp hoặc chuẩn độ ngược. Trong đại bộ phận các trường hợp, thường dùng chuẩn độ trực tiếp. Trong trường hợp xác định các chất ít tan (các muối không tan), các chất rắn, các chất khí hoặc các chất phản ứng chậm với thuốc thử (ví dụ: xác định este), thường tiến hành chuẩn độ ngược.

Ví dụ: xác định CaCO₃, MgCO₃, cho chúng tác dụng với dung dịch tiêu chuẩn HCl lấy dư, xác định kết tủa (NH₄)₃P(Mo₃O₁₀)₄ (amoni molybdatophotphat), cho chất này tác dụng với dung dịch tiêu chuẩn NaOH lấy dư hoặc khi xác định este thì đun nóng hỗn hợp este với NaOH lấy dư; sau đó lượng dư của axit hoặc bazơ được xác định bằng dung dịch tiêu chuẩn NaOH hoặc HCl.

Bằng chuẩn độ trung hoà có thể xác định hỗn hợp các bazơ hoặc hỗn hợp các axit với việc chọn chỉ thị thích hợp dựa trên sự khác nhau về độ bazơ, độ axit của chúng.

Ví dụ: chuẩn độ xác định hỗn hợp NaOH và Na₂CO₃ bằng HCl: với chỉ thị phenolphthalein, chuẩn độ xác định NaOH và nấc 1 của Na₂CO₃, còn với chỉ thị metyl da cam sẽ chuẩn độ đồng thời NaOH và cả 2 nấc của Na₂CO₃. Từ lượng tiêu tốn HCl của 2 lần chuẩn độ suy ra hàm lượng NaOH và Na₂CO₃ trong mẫu.

8.2. Chuẩn độ oxi hoá khử

Ở đây, cũng có 2 phép chuẩn độ: chuẩn độ oxi hóa và chuẩn độ khử.

a. Chuẩn độ oxi hoá

Là phép chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn là dung dịch các chất oxi hóa, dùng để xác định các chất khử.

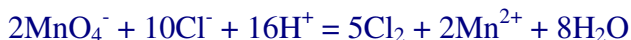
Dung dịch tiêu chuẩn thường dùng là KMnO₄, K₂Cr₂O₇, I₂, Ce(SO₄)₂, ... từ đó hình thành các phương pháp chuẩn độ pemanganat, chuẩn độ bicromat, chuẩn độ iốt...

Các chất gốc thường dùng H₂C₂O₄, K₂Cr₂O₇, Ce(SO₄)₂.

b. Chuẩn độ khử

Là phép chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn là dung dịch các chất khử, dùng để xác định các chất oxi hoá.

Để làm môi trường cho chuẩn độ này, dùng axit H₂SO₄ mà không dùng axit HCl. Tương tự, chuẩn độ không được tiến hành nếu mẫu chứa ion Cl⁻, bởi vì, thế điện cực của clo E^o_{Cl₂/2Cl⁻} = 1,36V, nhỏ hơn thế điện cực của cặp MnO₄⁻/Mn²⁺, nên ion MnO₄⁻ oxi hoá được ion Cl⁻:



Trong trường hợp không thể loại trừ được ion Cl⁻, thì cho vào dung dịch chuẩn độ MnSO₄, để hạn chế ảnh hưởng của ion Cl⁻.

Với chuẩn độ pemanganat không cần dùng chất chỉ thị, vì bản thân ion MnO₄⁻ có màu tím hồng, sự xuất hiện hoặc mất màu tím hồng báo hiệu điểm kết thúc chuẩn độ. *Do đó trong chuẩn độ trực tiếp luôn bố trí KMnO₄ ở trên buret.*

Pemanganat là một chất oxi hóa mạnh nên dùng chuẩn độ pemanganat có thể xác định được nhiều chất bằng những cách chuẩn độ khác nhau:

+ *Chuẩn độ trực tiếp*: Xác định được những chất tham gia phản ứng trực tiếp với ion MnO₄⁻ như: Sn²⁺, Fe²⁺, AsO₃³⁻, Sb³⁺, Ti²⁺, Ti³⁺, [Fe(CN)₆]⁴⁻, NO₂⁻, H₂O₂, H₂C₂O₄, ancol...

+ *Chuẩn độ ngược*: Dùng để xác định các chất khử kém bền trong môi trường axit, do tạo chất bay hơi, dễ phân huỷ, như S²⁻, SO₃²⁻, I⁻... Trong trường hợp này, cho KMnO₄ dư vào dung dịch chuẩn độ và lượng dư của KMnO₄ được xác định lại bằng dung dịch tiêu chuẩn FeSO₄.

Chuẩn độ ngược cũng còn dùng để xác định các chất oxi hóa như MnO₂, PbO₂, K₂Cr₂O₇, H₂O₂... Trước tiên, cho các chất này phản ứng với dung dịch tiêu chuẩn H₂C₂O₄ hay FeSO₄ lấy dư, sau đó lượng dư của H₂C₂O₄ hay FeSO₄ được xác định bằng chuẩn độ pemanganat.

+ *Chuẩn độ thế*: Các ion kim loại Ca²⁺, Sr²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺... không phản ứng với ion MnO₄⁻, nhưng lại tạo kết tủa hoàn toàn với ion C₂O₄²⁻, thu lấy kết tủa rồi hoà tan trong axit H₂SO₄ và chuẩn độ lượng axit H₂C₂O₄ giải phóng ra bằng KMnO₄.

+ *Cách pha dung dịch tiêu chuẩn KMnO₄*: Vì KMnO₄ rất dễ bị phân huỷ bởi ánh sáng và nhiệt độ cao nên nó không phải là chất gốc. Sau khi hoà tan lượng cân đã tính vào nước cất, để yên trong bóng tối và nơi mát 72 giờ rồi chắt lấy phần dung dịch trong hoặc lọc dung dịch bằng phễu lọc sứ hoặc thuỷ tinh (không lọc qua giấy lọc). Dung dịch thu được mang chuẩn độ lại bằng dung dịch tiêu chuẩn gốc H₂C₂O₄ ở nhiệt độ 60 – 80°C (vì ở nhiệt độ thấp, phản ứng xảy ra chậm):

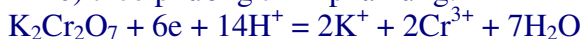
60°C – 80°C



và bảo quản trong các bình màu nâu ở nơi tối và nhiệt độ thấp.

* **Chuẩn độ bicromat (bicromatomet)**:

Là phép chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn K₂Cr₂O₇ và tiến hành trong môi trường axit (pH ≈ 0) theo phương trình phản ứng:



$$E^{\text{o}}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,36\text{V}, \quad ([\text{H}^+] = 1\text{M})$$

$$D_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} / 6$$

Môi trường axit được duy trì bằng axit H₂SO₄ hoặc axit HCl. Khác với phương pháp chuẩn độ pemanganat, trong chuẩn độ này ion Cl⁻ không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Nhưng khi tiến hành chuẩn độ ở nhiệt độ cao, thì ion Cl⁻ sẽ gây ảnh hưởng, vì lúc này bicromat oxi hóa được ion Cl⁻, giải phóng Cl₂.

Để xác định điểm tương đương phải dùng chỉ thị màu như: diphenylamin, diphenylbenzidin, natri diphenylaminsulfonat, axit N - phenylantranlylic, vì màu da cam của ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ có cường độ màu thấp và trong chuẩn độ, ion màu xanh Cr^{3+} được tạo thành cũng có cường độ màu thấp.

Chuẩn độ bicromat được dùng để xác định các ion có tính khử như Fe^{2+} , Sn^{2+} ... (chuẩn độ trực tiếp) hoặc các hợp chất hữu cơ (glycerin, etanol, mùn...) (chuẩn độ ngược).

Pha dung dịch tiêu chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Bởi vì $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ là chất gốc, nên việc pha dung dịch tiêu chuẩn rất đơn giản, chỉ cần cân chính xác lượng đã tính rồi hoà tan nó trong bình định mức có thể tích bằng thể tích cần pha.

*** Chuẩn độ iốt - thiosunphat:**

Là phương pháp chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn là dung dịch iốt theo phương trình phản ứng:



$$E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54\text{V},$$

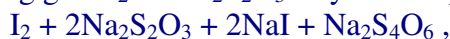
$$D_{\text{I}_2} = M_{\text{I}_2}/2$$

và dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tiêu chuẩn theo phương trình phản ứng:



$$E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,09\text{V}$$

Phản ứng giữa I_2 và $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ xảy ra theo phương trình sau:



do đó $D_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$

Phương pháp chuẩn độ iốt – thiosunphat được sử dụng để xác định hàng loạt các chất khử và các chất oxi hóa có tính oxi hoá khử trung bình bằng nhiều cách chuẩn độ.

+ Chuẩn độ trực tiếp:

Thường dùng để xác định các chất khử (có thể oxi hóa khử nhỏ hơn thế oxi hóa khử của I_2) như các ion: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , AsO_3^{3-} , Sb(III) . Các chuẩn độ tiến hành trong môi trường axit với chỉ thị là hồ tinh bột; khi dư I_2 , hồ tinh bột sẽ chuyển từ không màu sang màu xanh tím than.

+ Chuẩn độ ngược:

Dùng để chuẩn độ những chất khử dễ bị oxi hoá bởi oxi của không khí (SO_3^{2-} , S^{2-} ...) hoặc những chất hữu cơ (như các dầu béo...) có nối đôi phản ứng chậm với I_2 . Sau khi cho các chất cần xác định phản ứng hoàn toàn với dung dịch tiêu chuẩn I_2 lấy dư, thì lượng I_2 dư được chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ với chỉ thị là hồ tinh bột (dung dịch chuyển màu từ màu xanh tím than sang không màu).

+ Chuẩn độ thế:

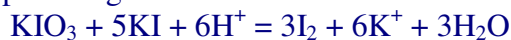
Dùng để xác định các chất oxi hóa như: ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cl_2 , H_2O_2 , MnO_2 , PbO_2 ... Dựa trên nguyên tắc: các chất này oxi hóa ion iốtua trong môi trường axit để giải phóng ra I_2 , sau đó lượng I_2 được xác định bằng dung dịch tiêu chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ với chỉ thị hồ tinh bột. Bằng cách này cũng có thể chuẩn độ các chất tạo kết tủa với ion CrO_4^{2-} như Ba^{2+} , Pb^{2+} ...

+ Cách pha dung dịch tiêu chuẩn I_2 và $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

Dung dịch tiêu chuẩn I_2 dùng cho chuẩn độ trực tiếp và chuẩn độ ngược được pha từ lượng iốt thăng hoa đã tính trước trong dung dịch KI 1% (để tăng độ tan và độ bền của dung dịch, vì ở đây xảy ra phản ứng $\text{I}_2 + \text{KI} \rightleftharpoons \text{KI}_3$). Sau đó, nồng độ chính xác của dung

dịch được xác định bằng dung dịch tiêu chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dung dịch được bảo quản trong bình màu và để nơi tối, mát.

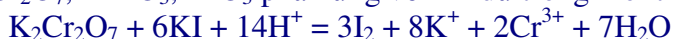
Trong trường hợp chuẩn độ ngược có thể dùng biện pháp điều chế trực tiếp I_2 trong dung dịch bằng phản ứng:



$$D_{\text{KIO}_3} = M_{\text{KIO}_3}/6$$

Ở đây, chỉ cần lấy chính xác một lượng KIO_3 (KIO_3 là chất gốc) tương đương với lượng I_2 cần có và cho tác dụng với dung dịch KI dư trong môi trường axit H_2SO_4 hoặc axit HCl.

Dung dịch tiêu chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ được pha từ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vì $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ không phải là chất gốc nên dung dịch sau khi pha cần được xác định lại nồng độ bằng dung dịch tiêu chuẩn gốc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 hay KIO_3 bằng cách cho các dung dịch tiêu chuẩn gốc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KIO_3 phản ứng với KI dư trong môi trường axit:



$$D_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}/6$$



$$D_{\text{KBrO}_3} = M_{\text{KBrO}_3}/6$$

Để chuẩn độ lượng I_2 giải phóng ra bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ với chỉ thị hồ tinh bột. Dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sau khi pha xong được bổ sung vài giọt CHCl_3 để chống vi khuẩn ăn lưu huỳnh.

Khi sử dụng phương pháp iốt - thiosunphat cần lưu ý:

- Chuẩn độ chỉ tiến hành ở $\text{pH} = 0 - 8$, bởi vì ở pH thấp hơn 0, axit HI có thể tự phân hủy tạo thành I_2 ($2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$), còn ở $\text{pH} > 8$ sẽ xảy ra phản ứng:



gây mất iốt hoặc cho phản ứng phụ bởi khả năng oxi hóa mạnh của IO^- .

- Do phản ứng của I_2 với chất khử hoặc của I^- với chất oxi hóa thường xảy ra chậm, nên cần có thời gian cho phản ứng xảy ra hoàn toàn.

- Iốt dễ bay hơi, nên không chuẩn độ với dung dịch nóng và khi chuẩn độ gián tiếp, phải đậy kín bình phản ứng trong khi I_2 phản ứng với chất khử hay khi điều chế I_2 .

- Bề mặt một số chất kết tủa, chất keo có khả năng hấp thụ I_2 , nên khi chuẩn độ cần lắc kĩ, nhất là ở gần điểm tương đương.

- Phức chất iốt – hồ tinh bột chỉ thuận nghịch khi nồng độ iốt thấp, nên khi chuẩn độ gián tiếp phải chuẩn độ không có chỉ thị đến khi nồng độ iốt còn rất thấp (màu vàng nhạt) mới cho chỉ thị vào và chuẩn độ tiếp.

- Dung dịch KI dễ bị oxi không khí oxi hóa:



nên trong chuẩn độ thế cần làm mẫu trắng. Cũng do phản ứng này, mà trong chuẩn độ gián tiếp sự mất màu của chỉ thị chỉ cần bền trong 30 giây, vì sau đó, màu có thể sẽ tái xuất hiện.

- Dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ không bền trong môi trường axit mạnh:



nên nó được bố trí ở buret và nhỏ từ từ vào bình phản ứng.

- Nồng độ của các dung dịch tiêu chuẩn I_2 và $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cần được kiểm tra thường xuyên.

*** Ứng dụng chuẩn độ oxi hóa khử:**

Dưới đây trình bày nguyên tắc xác định một số ion hay hợp chất thường gặp trong nông nghiệp bằng chuẩn độ oxi hóa khử.

+ Xác định ion Fe^{3+} :

Ion Fe^{3+} được khử về ion Fe^{2+} bằng $SnCl_2$ (lượng $SnCl_2$ dư được oxi hóa bằng $HgCl_2$), sau đó chuẩn độ lượng Fe^{2+} tạo thành bằng dung dịch tiêu chuẩn $KMnO_4$ hay $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường axit.

Ion Fe^{3+} cũng được xác định bằng chuẩn độ iốt – thiosunphat. Trước hết cho ion Fe^{3+} phản ứng với KI lấy dư, rồi chuẩn độ lượng I_2 giải phóng ra bằng $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.

+ Xác định ion Cu^{2+} :

Ion Cu^{2+} được xác định bằng chuẩn độ iốt – thiosunphat. Trước tiên cho Cu^{2+} tác dụng với KI lấy dư trong môi trường pH 3 – 4 và với sự có mặt của KCNS, sau đó chuẩn độ lượng I_2 giải phóng ra bằng $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.

+ Xác định ion Ca^{2+} :

Ion Ca^{2+} được xác định gián tiếp bằng chuẩn độ pemanganat dựa trên việc thế ion Ca^{2+} bằng lượng tương đương CaC_2O_4 . Sau đó hoà tan CaC_2O_4 trong môi trường axit H_2SO_4 và chuẩn độ lượng axit $H_2C_2O_4$ giải phóng ra bằng $KMnO_4$.

+ Xác định mùn trong đất:

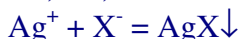
Cho đất tác dụng với dung dịch tiêu chuẩn $K_2Cr_2O_7$ lấy dư trong môi trường axit H_2SO_4 50% ở nhiệt độ $200^\circ C$. Lượng dư của $K_2Cr_2O_7$ được chuẩn độ lại bằng dung dịch tiêu chuẩn $FeSO_4$.

+ Xác định chỉ số iốt của dầu béo:

Hoà tan dầu béo trong clorophoc, cho vào đó dung dịch I_2 lấy dư. Sau 15 phút chuẩn độ lượng iốt dư bằng $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.

8.3. Chuẩn độ kết tủa

Số lượng phản ứng tạo kết tủa nhiều nhưng chỉ có rất ít các phản ứng thoả mãn các điều kiện của phương pháp phân tích thể tích. Trong phân tích các đối tượng nông nghiệp, thường chỉ sử dụng phản ứng của dung dịch tiêu chuẩn $AgNO_3$ để chuẩn độ xác định các ion nhóm halogenua Cl^- , Br^- , I^- và CNS^- (X^-):

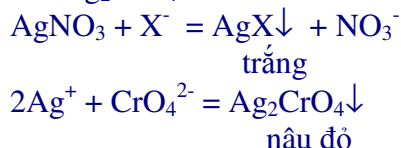


Phương pháp chuẩn độ này gọi là chuẩn độ bạc (argentomet).

Chuẩn độ bạc thường được tiến hành theo hai cách: chuẩn độ trực tiếp (phương pháp Mo, phương pháp Fajans) và chuẩn độ ngược (phương pháp Fonha).

a. Phương pháp Mo (Mohr)

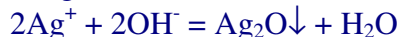
Dùng để xác định các ion Cl^- , Br^- (X^-) với chỉ thị K_2CrO_4 . Do các kết tủa $AgCl$, $AgBr$ có độ tan nhỏ hơn độ tan của kết tủa Ag_2CrO_4 ($T_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $T_{AgBr} = 1,5 \cdot 10^{-12}$, $T_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$), nên các kết tủa $AgCl$, $AgBr$ hình thành trước và chỉ khi đến điểm tương đương kết tủa Ag_2CrO_4 mới hình thành:



Trong chuẩn độ, bố trí $AgNO_3$ ở trên buret, nên sự chuyển màu là từ kết tủa màu trắng sang kết tủa màu nâu.

Trong phương pháp Mo cần lưu ý:

- Chuẩn độ chỉ tiến hành ở môi trường có pH 6,5 – 10, bởi vì ở môi trường kiềm pH > 10 sẽ xảy ra phản ứng:



làm tiêu tốn thuốc thử gây nên sai số, còn trong môi trường axit kết tủa Ag_2CrO_4 không hình thành, nên không có phản ứng chỉ thị.

- Do chuẩn độ trong môi trường trung tính, nên các ion gây nhiễu như CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ... cần phải được tách trước khi chuẩn độ.

- Điểm kết thúc chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ chỉ thị, nên cần tính nồng độ K_2CrO_4 cần thiết cho từng chuẩn độ. Ví dụ: Chuẩn độ xác định ion Cl^- , tại điểm tương đương có:

$$p\text{Cl} = -\lg(T_{\text{AgCl}})^{1/2} = 4,88 = p\text{Ag}^+, \text{ tức nồng độ } [\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

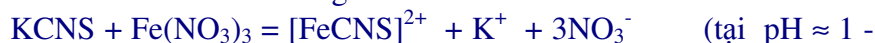
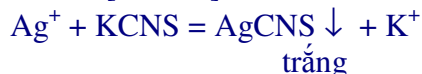
Như vậy, để Ag_2CrO_4 kết tủa, nồng độ CrO_4^{2-} ở tại điểm tương đương là:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}/[\text{Ag}^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-12}/(1,3 \cdot 10^{-5})^2 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

- Không dùng phương pháp này để chuẩn độ xác định các ion I^- , CNS^- vì các kết tủa AgI , AgCNS hấp phụ mạnh ion CrO_4^{2-} nên sự chuyển màu của chỉ thị không rõ ràng.

b. Phương pháp Fonha (Volhard)

Phương pháp dựa vào sự chuẩn độ xác định ion Ag^+ bằng dung dịch tiêu chuẩn KCNS hay NH_4CNS với chỉ thị là $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Tại điểm tương đương, trong dung dịch xuất hiện màu hồng của phức chất $[\text{FeCNS}]^{2+}$:



2)

hồng

Phương pháp Fonha dùng để chuẩn độ trực tiếp CNS^- , nhưng cũng được dùng để xác định các ion Cl^- , Br^- , I^- (song, chủ yếu là chuẩn độ ion Cl^-) bằng chuẩn độ ngược.

Khi xác định ion Cl^- , cho vào dung dịch phân tích có pH $\approx 1 - 2$ dung dịch tiêu chuẩn AgNO_3 lấy dư. Lượng dư của ion Ag^+ được xác định bằng chuẩn độ với dung dịch tiêu chuẩn KCNS hay NH_4CNS với chỉ thị là ion Fe^{3+} như đã trình bày ở trên.

So với phương pháp Mo trong xác định ion Cl^- , phương pháp Fonha tiến hành chuẩn độ gián tiếp nên sai số lớn hơn, nhưng có ưu điểm là chuẩn độ tiến hành trong môi trường axit nên ảnh hưởng của các ion CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ... không tồn tại, do các kết tủa Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 không hình thành trong môi trường axit (pH = 1 - 2).

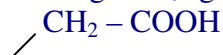
Phương pháp Fonha cũng được dùng để xác định các ion PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ..., song, trước khi chuẩn độ lượng ion Ag^+ dư cần lọc bỏ kết tủa.

Dung dịch tiêu chuẩn AgNO_3 , KCNS , NH_4CNS được pha từ các hóa chất tương ứng. Nhưng vì các hóa chất này không phải là chất gốc, do bị nhiệt độ và ánh sáng phân huỷ (AgNO_3) hoặc bị oxi không khí oxi hoá (KCNS , NH_4CNS), nên dung dịch pha xong cần chuẩn độ lại bằng dung dịch tiêu chuẩn gốc NaCl theo phương pháp Mo hoặc Fonha.

8.4. Chuẩn độ complexon

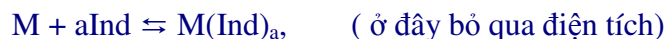
Việc sử dụng rộng rãi thuốc thử hữu cơ vào Hóa phân tích đã mở rộng phạm vi ứng dụng của chuẩn độ tạo phức.

Khoảng 30 năm gần đây, đã xuất hiện nhiều công trình nghiên cứu về sự tạo phức của các hợp chất chứa nhóm aminopolycarboxylic, các hợp chất này được gọi chung là các complexon. Thường sử dụng 3 hợp chất sau:



a. Chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ tạo phức

Các chất chỉ thị là các hợp chất tạo phức chất màu với ion kim loại:



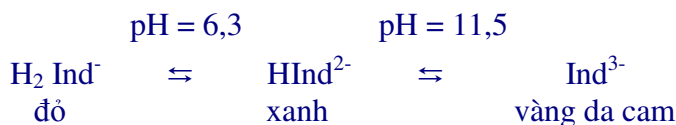
nên thường gọi các chỉ thị màu loại này là *chỉ thị màu kim loại*. Tại điểm tương đương, dung dịch tiêu chuẩn (ví dụ: dung dịch complexon III) phản ứng với phức chất $M(\text{Ind})_a$:



làm màu của dung dịch chuyển từ màu của phức chất $M(\text{Ind})_a$ sang màu của chỉ thị tự do Ind. Để sự chuyển màu xảy ra, bắt buộc phức chất MY^{m-4} phải bền hơn phức chất $M(\text{Ind})_a$.

Do phản ứng tạo các phức chất MY^{m-4} và $M(\text{Ind})_a$ phụ thuộc vào pH môi trường, nên muốn cho phản ứng chỉ thị nhạy cần duy trì pH ở giá trị thích hợp bằng dung dịch đệm pH.

Trong chuẩn độ complexon, thường dùng các chất chỉ thị màu là các hợp chất hữu cơ có tính axit, bazơ và tạo phức chất màu với ion kim loại, như vậy đối với một chỉ thị có thể có nhiều màu ứng với từng dạng của chỉ thị: màu dạng axit, màu dạng bazơ, màu dạng phức chất. Cho nên để một chỉ thị thoả mãn được điều kiện của chất chỉ thị (mục 7.2 chương III) cần duy trì pH dung dịch ở giá trị xác định. Ví dụ: Với chỉ thị ericrom T đen (H_2Ind^-):



và màu của phức chất với ion kim loại là màu đỏ nho, nên cần tiến hành chuẩn độ ở pH ≈ 10 với dung dịch đệm amoni, để sự chuyển màu của chỉ thị là rõ rệt nhất: xanh \rightleftharpoons đỏ.

Một số chỉ thị thường dùng cũng như phạm vi ứng dụng của chúng được trình bày ở bảng B.12.3.

b. Ứng dụng chuẩn độ complexon III

Chuẩn độ complexon III có thể tiến hành theo 3 cách: chuẩn độ trực tiếp, chuẩn độ ngược, chuẩn độ thể.

* Chuẩn độ trực tiếp:

Được dùng khi phản ứng tạo phức xảy ra nhanh, thuận nghịch và có chỉ thị thích hợp. Ở bảng B.12.3 trình bày các ion kim loại được xác định trực tiếp bằng những chỉ thị khác nhau.

Bảng B.12.3. Một số chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ complexon III

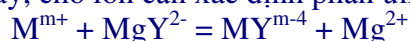
Tên chỉ thị	Cách pha chế chỉ thị	Ion kim loại được xác định trực tiếp	pH môi trường
Murexit	1% trong NaCl	Ca^{2+} Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	pH 12 ≈ 10 , đệm amoni
Eriocrom T đen	1% trong NaCl	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	10, đệm amoni
Xylenol da cam	0,5% trong etanol	Bi^{3+} , Th^{4+} Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ...	1 – 3 5 – 6
Fluorexon	2% trong nước	Ca^{2+}	12
Axit sunphosalixylic	5% trong nước	Fe^{3+}	2

*** Chuẩn độ ngược:**

Dùng để xác định các ion kim loại tạo phức chậm với complexon III như Al^{3+} , Cr^{3+} ... hoặc xác định các ion dễ bị thủy phân, hoặc không có chỉ thị thích hợp. Trong trường hợp này, thường cho các ion cần xác định phản ứng với lượng dung dịch tiêu chuẩn lấy dư, sau đó lượng dung dịch tiêu chuẩn dư được chuẩn độ bằng MgSO_4 với chỉ thị eriocrom T đen hoặc bằng các dung dịch tiêu chuẩn khác như ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$... nếu phức chất của các ion này kém bền hơn phức chất của các chất cần xác định.

*** Chuẩn độ thế:**

Dùng để xác định một số ion kim loại tạo phức chất MY^{m-4} bền hơn phức chất của ion Mg^{2+} (MgY^{2-}). Ở đây, cho ion cần xác định phản ứng với phức chất MgY^{2-} :



sau đó lượng ion Mg^{2+} giải phóng ra được chuẩn độ bằng complexon III với chỉ thị eriocrom T đen.

Chuẩn độ complexon III cho phép xác định nhiều ion trong hỗn hợp dựa trên sự chuẩn độ phân đoạn và sự che các ion gây nhiễu.

Chuẩn độ phân đoạn dựa trên sự khác nhau về độ bền của các phức chất ở pH khác nhau. Giả thiết trong hỗn hợp có nhiều ion thì tiến hành chuẩn độ xác định các ion M^{4+} tại pH < 1 (Ti^{4+} , Zr^{4+} ...), chuẩn độ các ion M^{3+} tại pH 2 – 3 (Fe^{3+} , Bi^{3+} ...), sau đó chuẩn các ion M^{2+} , Al^{3+} tại pH 3 – 5, còn các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} được chuẩn độ cuối cùng tại pH ≥ 10 . Ví dụ: chuẩn độ xác định hỗn hợp Fe^{3+} , Mg^{2+} , đầu tiên chuẩn độ xác định ion Fe^{3+} ở pH = 2 với chỉ thị axit sunphosalixylic, sau đó chuẩn độ tiếp ion Mg^{2+} tại pH = 10 với chỉ thị eriocrom T đen.

Chuẩn độ với sự che các ion gây nhiễu là dựa trên sự tạo phức chất bền của các ion gây nhiễu với các phối tử khác nhau; các phức chất này bền hơn phức chất MY^{m-4} nên các ion kim loại gây nhiễu sẽ không tham gia phản ứng với complexon III. Ví dụ:

Dùng KCN có thể che: Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Dùng trietanolanmin để che Fe^{3+} , Al^{3+} .

Dùng F che Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} ...

Tóm lại, chuẩn độ complexon III với các cách thao tác khác nhau cho phép xác định hàng loạt các ion và phương pháp này càng ngày càng được ứng dụng nhiều trong phân tích định lượng. Dưới đây là nguyên tắc chuẩn độ một số ion thường gặp trong nông nghiệp.

+ Xác định ion Fe^{3+} :

Dung dịch chứa ion Fe^{3+} được trung hòa về pH = 2 và đun đến nhiệt độ 60°C. Sau khi cho vào dung dịch vài tinh thể axit sunphosalixylic, thì chuẩn độ ion sắt (III) bằng complexon III đến khi màu dung dịch chuyển từ màu hồng sang không màu hoặc màu vàng nhạt (màu của phức chất FeY). Để ảnh hưởng của màu vàng của phức chất FeY là không đáng kể, cần chuẩn độ với dung dịch loãng ($\approx 0,001\text{M}$).

+ Xác định độ cứng của nước (Xác định ion canxi và ion magie):

Dung dịch chứa các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} thì được điều chỉnh về pH ≈ 10 bằng dung dịch đệm amoni và được chuẩn độ bằng complexon III với chỉ thị eriocrom T đen (từ đỏ sang xanh).

Còn nếu xác định riêng ion Ca^{2+} , thì dung dịch được điều chỉnh về pH = 12 (ion Mg^{2+} sẽ bị kết tủa dưới dạng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và không tham gia phản ứng) và chuẩn độ xác định ion Ca^{2+} bằng complexon III với chỉ thị murexit (từ màu đỏ sang màu tím).

+ Xác định ion Al^{3+} :

Cho vào dung dịch (pH = 4) chứa ion Al^{3+} lượng complexon III lấy dư. Sau khi pha loãng dung dịch và cho thêm pyridin, lượng complexon III dư được chuẩn độ bằng dung dịch ZnSO_4 tiêu chuẩn với chỉ thị eriocrom T đen (từ màu xanh sang màu đỏ).

+ Xác định ion PO_4^{3-} :

Ion PO_4^{3-} được kết tủa dưới dạng $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và được hòa tan lại bằng axit HCl. Sau khi cho vào dung dịch lượng complexon III lấy dư và chỉnh pH về pH = 10 bằng dung dịch đệm anioni, thì lượng dư của complexon III được chuẩn độ bằng dung dịch tiêu chuẩn MgSO_4 với chỉ thị eriocrom T đen đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu đỏ.

+ Xác định ion SO_4^{2-} :

Cho vào dung dịch lượng BaCl_2 lấy dư, lọc bỏ kết tủa BaSO_4 . Cho vào dung dịch lọc lượng complexon III lấy dư và điều chỉnh pH về pH = 10 (đệm amoni), rồi chuẩn độ lượng complexon III dư bằng dung dịch tiêu chuẩn MgSO_4 với chỉ thị eriocrom T đen đến khi dung dịch chuyển từ màu xanh sang màu đỏ.

9. ƯU NHƯỢC ĐIỂM CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Phương pháp phân tích thể tích có những ưu nhược điểm chính sau:

- Ưu điểm:

- Trang thiết bị dùng trong phân tích đơn giản và không đắt tiền nên, có khả năng phổ cập cao.

- Độ chính xác cao, nên cũng được dùng làm phương pháp chuẩn để kiểm tra các phương pháp khác và để kiểm tra các dung dịch mẹ.

- Có thể dùng để phân tích nhiều ion vô cơ.

- Tốc độ phân tích cao, cao hơn phương pháp phân tích khối lượng kết tủa nhiều lần.

- Có khả năng tự động hoá, nếu sử dụng chỉ thị là các công cụ đo.

- Nhược điểm:

- Độ chính xác không bằng phương pháp phân tích khối lượng kết tủa.

- Phổ ứng dụng không lớn như phương pháp phân tích khối lượng kết tủa. Nhiều phản ứng tạo kết tủa không được sử dụng trong chuẩn độ.

Câu hỏi ôn tập

1. Những yêu cầu của phản ứng chuẩn độ?
2. Phân loại các phương pháp chuẩn độ? Cách tính đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng chuẩn độ?
3. Cách pha chế dung dịch tiêu chuẩn?
4. Các loại nồng độ thường dùng trong phân tích thể tích? Cách tính kết quả phân tích?
5. Đường chuẩn độ là gì? Cách xây dựng đường chuẩn độ của từng phản ứng chuẩn độ?
6. Sự đổi màu của chỉ thị dùng trong chuẩn độ? Cách chọn chỉ thị?
7. Ứng dụng đường chuẩn độ trong việc chọn chỉ thị và trong xác định sai số chỉ thị?

8. Các phép chuẩn độ thường dùng (chuẩn độ trung hoà, chuẩn độ oxi hóa khử, chuẩn độ kết tủa, chuẩn độ tạo phức), nguyên tắc và phạm vi ứng dụng của chúng?

Bài tập

1. Cần cân chính xác bao nhiêu gam $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TKPT) để pha được 2 lít dung dịch tiêu chuẩn 0,1N dùng trong chuẩn độ xác định KMnO_4 trong môi trường axit. (Đáp số: 12,6000gam).
2. Tính số gam Na_2CO_3 (TKPT) để pha 250 ml dung dịch, biết rằng chuẩn độ 20 ml dung dịch này thì hết 30 ml dung dịch HCl 0,05N nếu kết thúc chuẩn độ tại $\text{pH} = 8,3$. Cho: các hằng số axit của H_2CO_3 là $K_{a1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{a2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$. (Đáp số: 1,9875gam).
3. Chuẩn độ 20 ml dung dịch hỗn hợp hai axit H_2SO_4 và H_3PO_4 . Nếu kết thúc chuẩn độ tại $\text{pH} = 4,66$ thì hết 15 ml dung dịch NaOH 0,1N. Nếu kết thúc chuẩn độ tại $\text{pH} = 9,8$ thì hết 25 ml dung dịch NaOH 0,1N. Tính nồng độ mol/l của mỗi axit trong hỗn hợp đầu. Cho: các pK_a của H_3PO_4 là $\text{pK}_{a1} = 2,12$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,38$; axit H_2SO_4 điện li hoàn toàn. (Đáp số: H_2SO_4 0,0125M, H_3PO_4 0,05M).
4. Chuẩn độ 20 ml dung dịch CH_3COOH 0,1N bằng dung dịch NaOH 0,1N. Nếu phép chuẩn độ mắc sai số: $\pm 1\%$, thì khi kết thúc chuẩn độ pH của dung dịch bằng bao nhiêu? Biết pK_a của $\text{CH}_3\text{COOH} = 4,76$. (Đáp số: $\text{pH}_{-0,1\%} = 6,76$, $\text{pH}_{+0,1\%} = 10,7$).
5. Cho 50ml dung dịch NaOH 0,1N vào 90 ml dung dịch CH_3COOH 0,07N, tính pH dung dịch sau phản ứng! Cần thêm vào bao nhiêu ml dung dịch NaOH 0,1N nữa thì tới điểm tương đương? Biết pK_a của $\text{CH}_3\text{COOH} = 4,76$. (Đáp số: $\text{pH} = 5,34$, 13ml NaOH 0,1N).
6. Cân 6 gam mẫu gồm NaOH , Na_2CO_3 và H_2O pha thành 1 lít dung dịch. Biết rằng, chuẩn độ 25ml dung dịch này thì hết 16,5 ml dung dịch HCl 0,1N nếu kết thúc chuẩn độ tại $\text{pH} 8,3$ (chỉ thị phenolphthalein); còn khi cũng chuẩn độ lượng trên, nhưng kết thúc chuẩn độ tại $\text{pH} = 4$ (chỉ thị metyl da cam) thì hết 20,5 ml dung dịch HCl 0,1N. Tính % khối lượng các chất trong mẫu phân tích? Biết: H_2CO_3 có $\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,32$. (Đáp số: 33,33% NaOH , 28,26% Na_2CO_3 , 38,41% H_2O).
7. Từ dung dịch HCl 0,3 N và dung dịch NH_4OH 0,2N, tính thể tích mỗi dung dịch cần lấy để pha được 250 ml dung dịch đệm có $\text{pH} = 8,46$. Biết: pK_b của $\text{NH}_4\text{OH} = 4,74$. (Đáp số: 89,3ml HCl , 160,7ml NH_4OH).
8. Từ dung dịch CH_3COOH 1M và dung dịch CH_3COONa 1M, hãy tính thể tích cần lấy các dung dịch để pha 250 ml dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 1M có $\text{pH} = 5,08$. Biết: pK_a của $\text{CH}_3\text{COOH} = 4,76$. (Đáp số: 83,3ml CH_3COOH , 166,7ml CH_3COONa).
9. Cân 1,2 gam mẫu chứa Na_2CO_3 , NaHCO_3 và tạp chất trơ hoà thành 250 ml dung dịch. Chuẩn độ 50 ml dung dịch này, nếu kết thúc chuẩn độ tại $\text{pH} = 8,3$ thì hết 5,7 ml dung dịch HCl 0,2N, nếu kết thúc chuẩn độ tại $\text{pH} = 4$ thì hết 15,2 ml dung dịch HCl 0,2 N. Tính % khối lượng của mỗi muối trong mẫu phân tích. Biết: H_2CO_3 có $\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,32$. (Đáp số: 50,35% Na_2CO_3 , 26,6% NaHCO_3).
10. Cân 0,588gam $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, hoà thành 300 ml dung dịch. Cần bao nhiêu ml dung dịch này, để khi thêm KI dư và H_2SO_4 loãng rồi chuẩn độ lượng I_2 giải phóng ra hết 25,16 ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N. (Đáp số: 62,9ml).
11. Hoà tan 4,895 g mẫu chỉ chứa KCl và NaCl thành 500 ml dung dịch. Chuẩn độ 25 ml dung dịch này hết 20 ml dung dịch AgNO_3 0,1N. Tính % khối lượng của CaCl_2 trong mẫu. (Đáp số: 76% KCl).

11. Hoà tan 2,062g mẫu chỉ chứa CaCl_2 và MgCl_2 thành 500 ml dung dịch. Chuẩn độ 25 ml dung dịch này hết 35 ml dung dịch AgNO_3 0,1N. Tính % khối lượng của KCl trong mẫu. (Đáp số: 53,83% KCl).
12. Thêm 40 ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1N vào 25 ml dung dịch chứa ion Ca^{2+} . Lọc bỏ kết tủa, lấy phần dung dịch. Tiến hành chuẩn độ dung dịch này trong môi trường H_2SO_4 loãng hết 15 ml KMnO_4 0,15N. Tính số gam ion Ca^{2+} có trong 1 lít dung dịch. (Đáp số: 1,4g ion Ca^{2+}).
13. Hoà tan 5 gam mẫu chứa ion Pb^{2+} thành dung dịch rồi kết tủa toàn bộ lượng ion Pb^{2+} dưới dạng PbCrO_4 . Hoà tan kết tủa bằng H_2SO_4 loãng và thêm KI dư. Chuẩn độ lượng I_2 giải phóng ra hết 25 ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2N. Tính % khối lượng Pb trong mẫu. (Đáp số: 6,9% Pb).
14. Hòa tan hoàn toàn 0,2425 gam mẫu chỉ chứa muối của các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} thành 500 ml dung dịch. Lấy 20 ml dung dịch này và điều chỉnh pH đến 10 rồi chuẩn độ hết 11,75ml dung dịch complexon III 0,016N với chỉ thị eriocrom T đen. Nếu chuẩn độ 10 ml dung dịch này ở pH = 12 với chỉ thị murexit hết 4,85 ml dung dịch Trilon B nói trên. Tính % khối lượng của Ca và Mg trong đá vôi. (Đáp số: 32% Ca, 4,06% Mg).
15. Tính số ml dung dịch chỉ thị K_2CrO_4 0,5M cho vào 20 ml dung dịch NaCl 0,1N, để khi chuẩn độ xác định ion Cl^- bằng dung dịch AgNO_3 0,05N thì mắc sai số + 0,1%. Biết: $T_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$. (Đáp số: $\approx 0,12\text{ml}$).
16. Hoà tan 0,0202 gam đá vôi rồi kết tủa hoàn toàn ion Ca^{2+} dưới dạng CaC_2O_4 . Hoà tan kết tủa bằng dung dịch H_2SO_4 loãng dư rồi thêm vào đó 35 ml dung dịch KMnO_4 0,0366N. Lượng KMnO_4 dư được chuẩn bằng 9,57 ml dung dịch FeSO_4 0,1N. Tính % khối lượng của Ca trong mẫu phân tích. (Đáp số: 31,9%).
17. Một mẫu nước khoáng chỉ chứa muối hydrocacbonat và sunphat của các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} . Chuẩn độ 100ml nước này với chỉ thị metyl da cam ($\text{pH}_{\text{kt}} = 4$) hết 20,5 ml dung dịch HCl 0,04N. Mặt khác, sau khi đun nóng rồi chuẩn độ 50 ml nước khoáng này ở pH = 10 với chỉ thị eriocrom T đen thì hết 20 ml dung dịch Trilon B 0,025N. Tính độ cứng toàn phần và độ cứng vĩnh cửu của nước khoáng. (Đáp số: Độ cứng tạm thời $K = 8,2$, độ cứng vĩnh cửu $K = 10$).
18. Hoà tan 5 gam mẫu có chứa đồng thành 250ml dung dịch ion Cu^{2+} . Lấy 25 ml dung dịch này cho tác dụng với dung dịch KCNS và KI lấy dư. Chuẩn độ lượng I_2 giải phóng ra hết 15 ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N. Tính % khối lượng Cu trong mẫu. (Đáp số: 19,2% Cu).

Chương IV

PHÂN TÍCH CÔNG CỤ

1. PHÂN LOẠI PHƯƠNG PHÁP

Phân tích công cụ là cách thường gọi của phân tích bằng công cụ gồm các phương pháp phân tích mà ở đó dùng các máy đo để đánh giá và theo dõi các đại lượng vật lí, hoá học liên quan đến hệ phân tích. Phân tích công cụ là lĩnh vực rất rộng bao gồm nhiều phương pháp khác nhau, dựa vào tương tác của chất cần phân tích với các tác nhân phân tích và tính chất đặc trưng của đại lượng đo có thể chia thành các nhóm cơ bản sau: các phương pháp quang học, các phương pháp đo điện từ, các phương pháp tách, các phương pháp nhiệt.

1.1. Nhóm phương pháp quang học

Dựa trên sự tương tác của chất cần phân tích với các bức xạ điện từ hoặc sự phát ra các bức xạ điện từ của chất cần phân tích.

Vật thể được cấu tạo bởi các nguyên tử và các phân tử. Sự tương tác của chúng với các bức xạ điện từ rất khác nhau và cho các hiệu ứng quang học khác nhau. Việc đo các hiệu ứng quang học này sẽ giúp phân tích được các chất. Dựa trên hiệu ứng quang học khi vật chất tương tác với bức xạ điện từ có thể chia các phương pháp quang học thành hai nhóm chính:

- *Các phương pháp quang phổ*, là các phương pháp dựa trên sự trao đổi năng lượng giữa vật chất và bức xạ điện từ.

- *Các phương pháp không quang phổ*, là các phương pháp dựa trên sự thay đổi một số tính chất quang học của bức xạ điện từ dưới tác động của vật chất cần nghiên cứu, song, năng lượng của bức xạ điện từ không bị thay đổi.

a. Các phương pháp quang phổ

Bức xạ điện từ (ánh sáng) là khái niệm rất rộng gồm tập hợp của các hạt photon (hạt ánh sáng, tia ánh sáng) có năng lượng khác nhau. Xếp theo năng lượng của tia bức xạ điện từ từ cao xuống thấp sẽ có các loại tia chính sau: tia vũ trụ, tia γ , tia rơnghen, tia tử ngoại, ánh sáng nhìn thấy, tia hồng ngoại, bức xạ nhiệt, sóng vô tuyến, sóng radio...

Vật chất nghiên cứu luôn chứa các hạt electron, proton, neutron. ở trạng thái bình thường, các hạt này luôn nằm trên các quỹ đạo xác định phụ thuộc vào năng lượng của nó, nhưng khi nó nhận thêm năng lượng (bức xạ điện từ, nhiệt, công...) nó có thể thay đổi quỹ đạo và hậu quả là dẫn đến các hiệu ứng quang học tiếp theo, đó là vật chất hấp thụ bức xạ điện từ hoặc phát ra bức xạ điện từ. *Khi vật chất hấp thụ bức xạ điện từ sẽ tạo ra quang phổ hấp thụ, còn khi vật chất phát ra bức xạ điện từ sẽ tạo ra quang phổ phát xạ.* Tùy theo bức xạ điện từ mà vật chất hấp thụ hoặc phát ra có thể đo được, đã xây dựng các phương pháp đo như: quang phổ hấp thụ rơnghen, quang phổ phát xạ rơnghen, quang phổ hấp thụ nguyên tử, quang phổ phát xạ nguyên tử, quang phổ hấp thụ phân tử vùng tử ngoại và khả kiến, quang phổ huỳnh quang, quang phổ hấp thụ hồng ngoại, phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân.

b. Các phương pháp không quang phổ

Ngoài năng lượng của mình bức xạ điện từ còn các tính chất khác như hướng truyền, mặt phẳng truyền của nó. Khi bức xạ chuyển từ môi trường này sang môi trường khác các tính chất này cũng thay đổi theo, tạo ra các hiệu ứng quang học như sự chiết quang, sự phân cực quang. Việc đo các hiệu ứng này cho các phương pháp: phương pháp đo chiết quang và phương pháp đo phân cực.

1.2. Nhóm các phương pháp điện từ

Dựa trên việc theo dõi các tính chất điện, từ của hệ cần phân tích hoặc tương tác của các chất cần phân tích với các đại lượng điện từ, từ đó cho các phương pháp đo điện và các phương pháp đo từ.

Phương pháp đo điện dựa trên các quá trình vật lí, hóa học xảy ra trên điện cực và trong dung dịch giữa hai điện cực. Các quá trình này gắn liền với sự biến đổi các đại lượng vật lí như: điện thế (E), dòng điện (I, i), điện trở (R), điện dung (C), trở kháng (L), độ dẫn điện (S)... Những đại lượng vật lí kể trên đều liên quan đến nồng độ và bản chất của chất phân tích. Thông qua việc đo các đại lượng vật lí này có thể xác định được thành phần định tính, thành phần định lượng các chất cần phân tích trong hệ. Dựa vào mối quan hệ của đại lượng vật lí đo được với chất cần phân tích đã xây dựng nhiều phương pháp đo điện khác nhau: phương pháp đo điện thế, phương pháp cực phổ, phương pháp von – ampe, phương pháp điện khối lượng, phương pháp đo độ dẫn điện, phương pháp điện di...

1.3. Nhóm các phương pháp tách

Đại bộ phận các phương pháp phân tích hoá học và nhiều phương pháp phân tích công cụ cần có sự tách các phần gây nhiễu trước khi tiến hành các phép đo. Có thể tách chất gây nhiễu hoặc thành phần cần phân tích ra khỏi hỗn hợp. Phương pháp tách không chỉ loại bỏ thành phần gây nhiễu mà còn có thể làm giàu mẫu.

Các phương pháp tách thông dụng là phương pháp kết tủa, phương pháp điện phân, phương pháp chưng cất, phương pháp chiết, phương pháp sắc kí.

1.4. Nhóm các phương pháp nhiệt

Dựa trên sự phân huỷ hoặc chuyển cấu trúc của chất cần phân tích dưới sự tác động của nhiệt. Nhiệt độ mà ở đó diễn ra phản ứng hoá học gọi là nhiệt độ phân huỷ, nhiệt độ chuyển hoá, nó biểu thị yếu tố định tính của chất cần phân tích. Khối lượng vật chất bị mất đi do sự phân huỷ bởi nhiệt cho biết yếu tố định lượng của vật cần phân tích.

Trong khuôn khổ cho phép của giáo trình, dưới đây chỉ trình bày về nguyên tắc của các phương pháp hấp thụ vùng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy, phương pháp đo điện thế và phương pháp chiết.

2. PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ PHÂN TỬ VÙNG TỬ NGOẠI VÀ ÁNH SÁNG NHÌN THẤY

Trong tự nhiên, các phân tử luôn luôn có các dạng chuyển động: chuyển động quay của các phân tử, dao động của các electron liên kết, sự chuyển orbitan của electron trong phân tử. Ứng với các dạng chuyển động sẽ có các dạng năng lượng tương ứng đặc trưng cho phân tử. Giữa các dạng chuyển động, nếu so sánh độ lớn năng lượng thì có:

Năng lượng chuyển động quay (E_r) nhỏ hơn năng lượng dao động (E_o) và năng lượng chuyển dịch orbitan (E_e): $E_r < E_o < E_e$.

Năng lượng của tia tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy tương đương với năng lượng E_e , nên nó tạo nên sự dịch chuyển electron từ orbital này sang orbital khác (thay đổi trạng thái orbital) tạo nên quang phổ. Khi vật chất hấp thụ bức xạ điện từ có quang phổ hấp thụ vùng tử ngoại và khả kiến, thường được gọi là *quang phổ hấp thụ dịch chuyển electron*. Vùng ánh sáng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy gồm các sóng có bước sóng từ 200 – 800 nm ($2000 - 8000 \text{ \AA}$) có năng lượng đủ để kích thích các electron liên kết dịch chuyển từ orbital liên kết sang orbital phản liên kết.

Vùng ánh sáng này được chia thành 3 vùng nhỏ với các bước sóng ánh sáng (λ) khác nhau:

- Bước sóng <200nm - vùng tử ngoại chân không
- Bước sóng từ 200 đến 400nm - vùng tử ngoại gần
- Bước sóng từ 400 đến 800nm - vùng ánh sáng nhìn thấy.

Thông thường hay sử dụng vùng ánh sáng tử ngoại và ánh sáng nhìn thấy, vì dễ khống chế điều kiện đo. Phương pháp đo với dải bức xạ điện từ có các bước sóng từ 400 đến 800nm còn được gọi là phương pháp trắc quang so màu hay ngắn gọn là *phương pháp so màu*.

Phương pháp so màu dựa trên sự chuyển thành phần xác định thành hợp chất hấp thụ ánh sáng ở vùng nhìn thấy rồi đo lượng hấp thụ ánh sáng, từ đó suy ra hàm lượng thành phần cần phân tích.

2.1. Cơ sở lý thuyết của phương pháp so màu

a. Định luật Bugơ - Lambe- Bia

Giả sử tồn tại một môi trường đồng nhất có chiều dày là l chứa chất màu có khả năng hấp thụ ánh sáng. Cho tia sáng đơn sắc có bước sóng λ và cường độ I_0 đi qua môi trường đó (tia sáng này không bị phản xạ, khúc xạ và tán xạ). Sau khi bị môi trường hấp thụ, dòng sáng yếu đi và chỉ còn cường độ I . Quan hệ giữa I_0 và I được xác định theo định luật Bugơ - Lambe- Bia:

$$I/I_0 = 10^{-\epsilon l C} \quad (IV-1)$$

Đặt $A = -\lg I/I_0$ và gọi là độ hấp thụ quang, thì:

$$A = \epsilon l C \quad (IV-2)$$

Trong đó: - ϵ là hệ số hấp thụ nồng độ, hệ số này chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất màu và bước sóng ánh sáng hấp thụ, nếu nồng độ C được tính bằng mol/lít thì ϵ là hệ số hấp thụ phân tử gam và thường không lớn hơn $2 \cdot 10^5$, nếu C tính bằng nồng độ % thì ϵ là hệ số hấp thụ %...

- l là chiều dày của tầng hấp thụ ánh sáng, đo bằng cm,
- C là nồng độ chất màu, có thể là nồng độ M , %, mg/ml...

Như vậy, định luật Bugơ - Lambe - Bia phát biểu như sau: *độ hấp thụ quang của dung dịch hấp thụ màu là tỉ lệ thuận với chiều dày của tầng hấp thụ màu và nồng độ chất màu có trong tầng đó.*

Định luật Bugơ - Lambe - Bia còn được gọi là định luật Lambe - Bia, độ hấp thụ quang A còn được gọi bằng một thuật ngữ khác đó là mật độ quang D .

b. Tính chất của định luật Bugơ - Lambe - Bia:

Tính chất quan trọng nhất của định luật này đó là tính cộng tính. Tính cộng tính này được thể hiện theo 3 hướng sau:

- Tính cộng tính theo chiều dày của tầng hấp thụ màu:

Nếu có thể chia tầng hấp thụ màu thành n phần nhỏ thì tổng độ hấp thụ quang của các tiểu phần là độ hấp thụ quang của toàn bộ dung dịch màu. Tức:

$$A = \varepsilon l C = \varepsilon l_1 C + \varepsilon l_2 C + \dots + \varepsilon l_n C = \varepsilon C \sum_{i=1}^n l_i, \quad (IV-3)$$

trong đó: $l = l_1 + l_2 + \dots + l_n$.

Ứng dụng tính chất này, có thể tăng độ hấp thụ quang của dung dịch màu loãng bằng việc sử dụng ống màu (cuvet) có kích thước hơn lớn hoặc giảm độ hấp thụ quang của dung dịch màu đặc bằng việc sử dụng cuvet có kích thước nhỏ hơn, để việc đo độ hấp thụ quang đạt độ chính xác cao. Trong thực tế, chỉ sản xuất các cuvet có độ dày từ 0,1 đến 10cm, thường là cuvet 1cm. Không dùng các loại cuvet nhỏ hơn 0,1cm, vì lúc này rất khó rót dung dịch vào cuvet; không dùng các loại cuvet lớn hơn 10cm, vì lúc này sự khúc xạ ánh sáng quá lớn gây sai số phân tích.

- *Tính cộng tính theo nồng độ chất hấp thụ màu:*

Nếu có thể chia nồng độ chất hấp thụ màu thành n phần nhỏ thì tổng độ hấp thụ quang của các tiểu phần là độ hấp thụ quang của toàn bộ dung dịch màu. Tức:

$$A = \varepsilon l C = \varepsilon l C_1 + \varepsilon l C_2 + \dots + \varepsilon l C_n = \varepsilon l \sum_{i=1}^n C_i, \quad (IV-4)$$

trong đó: $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$

Ứng dụng tính chất này, có thể tăng độ hấp thụ quang của dung dịch màu loãng bằng việc cách cho thêm chất màu hoặc giảm độ hấp thụ quang của dung dịch màu đặc bằng pha loãng dung dịch màu hay lấy lượng chất màu ít hơn làm phân tích, để việc đo độ hấp thụ quang đạt độ chính xác cao.

- *Tính cộng tính theo thành phần các chất hấp thụ màu:*

Nếu trong dung dịch có n chất hấp thụ màu và mỗi chất màu đều tuân thủ định luật Bugơ - Lambe - Bia thì tổng độ hấp thụ quang của các chất màu là độ hấp thụ quang của toàn bộ dung dịch màu. Tức:

$$A = \varepsilon l C = \varepsilon_1 l C_1 + \varepsilon_2 l C_2 + \dots + \varepsilon_n l C_n = l \cdot \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i \quad (IV-5)$$

Ứng dụng tính chất này có thể có thể giải bài toán phân tích nhiều chất màu trong dung dịch phân tích.

Dùng máy đo để xác định độ hấp thụ quang. Độ chính xác của máy đo là cao nhất khi $A = 0,4343$. Song, trong khoảng A từ 0,15 - 0,7, sai số đo là không đáng kể, do đó khi đo A cần điều chỉnh chiều dày tầng hấp thụ hay nồng độ chất màu để giá trị A đo được nằm trong khoảng đó.

Ngoài việc đo A , còn có thể đo truyền quang $T\%$: $T\% = (I/I_0) \cdot 100$. Tuy nhiên, phép đo này ít được sử dụng trong phân tích định lượng, vì hàm số $T\% = f(C)$ không tuyến tính như hàm số $A = f(C)$. Thường chỉ dùng đo $T\%$ khi căn chỉnh máy đo. Lưu ý: $T\% = 100$ thì $A = 0$.

c. Phạm vi ứng dụng của định luật Bugơ - Lambe - Bia:

Định luật Bugơ - Lambe - Bia chỉ tuyến tính trong các điều kiện sau:

+ *Ánh sáng đi qua dung dịch màu là ánh sáng đơn sắc*, vì đối với các ánh sáng có các bước sóng khác nhau thì hệ số hấp thụ màu của chất màu khác nhau dẫn đến độ hấp thụ quang đo được sẽ khác nhau. Tức, ứng với hai bước sóng λ_1 và λ_2 có: $A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1} \cdot l \cdot C \neq A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2} \cdot l \cdot C$.

+ *Với một khoảng nồng độ chất màu*. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $A = f(C)$ thường có các dạng như trong các hình H.1a.4, H.1b.4.

Nguyên nhân tạo ra các dạng này như sau:

- *Dạng 1:*

Đây là đường lí thuyết.

- *Dạng 2:*

Ở nồng độ quá cao, các chất màu che khuất nhau dẫn đến độ hấp thụ quang dung dịch bị giảm.

- *Dạng 2, 3:*

Ở nồng độ quá cao, các chất màu cấu trúc lại tạo ra chất mới có hệ số hấp thụ khác với chất màu ở nồng độ thấp, dẫn đến độ hấp thụ quang dung dịch tăng (dạng 3) hoặc giảm (dạng 2).

- *Dạng 4:*

Đối với các chất phân tích mà màu của nó có được nhờ tạo phức chất màu, song, hằng số bền không đủ lớn, thì ở nồng độ thấp của chất cần phân tích phản ứng tạo màu chưa xảy ra hoặc xảy ra không hoàn toàn, dẫn đến độ hấp thụ quang bị giảm. Còn ở nồng độ cao thì nguyên nhân lại như ở các dạng đường 2, 3.

Do đó khi đo cần kiểm tra sự tuyến tính của định luật để xác định khoảng dung dịch cần đo. Đối với các dạng đường 2, 3, nồng độ đo là từ 0 đến C_1 , còn với dạng đường 4 là từ C_1 đến C_2 .

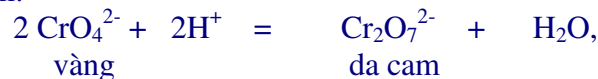
a b
Hình H.1a.4, H.1b. 4: Một số dạng đường $A = f(C)$

+ *Dung dịch màu là dung dịch thật*, tức trong dung dịch không có kết tủa, huyền phù hay nhũ tương, vì các hạt này tán xạ mạnh ánh sáng và làm thay đổi cường độ ánh sáng đi ra khỏi cuvet chiếu vào bộ phân đo.

+ *Điều kiện đo là thống nhất ở mọi mẫu*, vì đo so màu là phép đo so sánh. Khi điều kiện đo thay đổi có thể dẫn đến:

- *Nồng độ chất màu thay đổi.* Ví dụ: Khi sử dụng dung môi là các chất dễ bay hơi, nếu thời gian đo không như nhau, lượng dung môi bay đi không như nhau dẫn đến nồng độ biến đổi khác nhau, tạo nên sai số phân tích.

- *Thay đổi dạng chất màu.* Ví dụ: Khi đo màu vàng của ion CrO_4^{2-} , nếu pH dung dịch thay đổi chuyển sang môi trường axit, trong dung dịch hình thành ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ có màu da cam:



làm sai lệch số đo.

+ Không pha loãng dung dịch màu, nhất là đối với các phức chất màu không bền vì khi pha loãng phức chất màu bị phân li, ví dụ: $ML \rightleftharpoons M + L$ làm cho phức chất màu thay đổi về cường độ màu cũng như dạng màu (màu của dạng ML sang màu của dạng L)

2.2. Những yêu cầu đối với phức chất màu

Trong nhiều trường hợp chất cần phân tích không có màu hoặc cường độ màu không đủ lớn, phải tạo màu cho chúng bằng các phản ứng thích hợp. Việc tạo màu thường dựa trên các phản ứng tạo phức chất có màu. Phản ứng được lựa chọn phải thoả mãn các yêu cầu sau:

* **Phức chất phải có độ bền lớn:**

Phức chất càng bền thì ảnh hưởng của sự pha loãng và các phản ứng phụ càng giảm nên phép đo đạt độ chính xác cao. Ngoài ra, không cần phải dùng quá dư thuốc thử, cho phép giảm chi phí phân tích.

* **Phức chất phải có hệ số hấp thụ phân tử gam lớn:**

Phức chất có hệ số hấp thụ gam lớn thì phép đo sẽ nhạy cao, cho phép phân tích lượng nhỏ với độ chính xác cao hơn, ví dụ: phức chất $[Cu((NH_3)_4)]^{2+}$ có $\epsilon = 500$, còn phức chất của ion Cu^{2+} với dithizon có $\epsilon = 5000$, do đó, phép đo với phức chất Cu - dithizon sẽ nhạy hơn 10 lần.

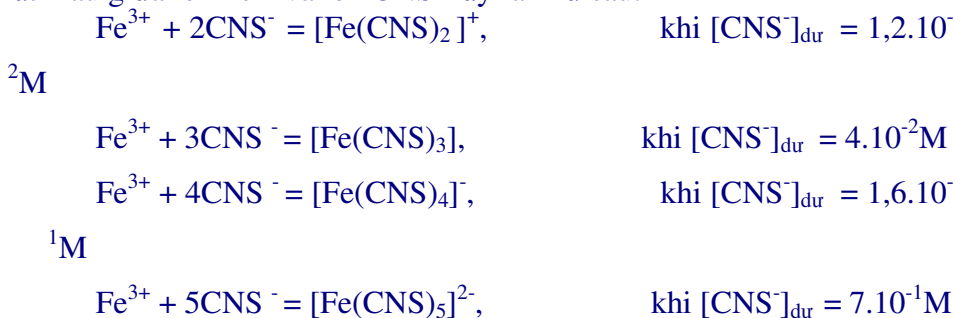
* **Phức chất phải có thành phần xác định:**

Tức trong dung dịch chỉ có một phức chất màu hình thành, bởi vì mỗi chất màu có một giá trị ϵ và như vậy, khi trong dung dịch hình thành nhiều chất màu thì tính tuyến tính của định luật Lamba - Bia sẽ bị vi phạm khi qui nồng độ chất phân tích về một dạng chất màu nào đó.

Muốn cho trong dung dịch chỉ tồn tại một chất màu cần chọn các điều kiện phản ứng thích hợp như:

- *Dùng thuốc thử phải có tính chọn lọc cao*, tức chỉ tạo màu với một ion nhất định. Ví dụ: xác định ion Fe^{3+} trong hỗn hợp với các ion Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , thì chọn thuốc thử là KCNS và tiến hành phản ứng ở môi trường axit pH = 2, vì chỉ có ion Fe^{3+} tạo phức chất màu, còn các ion khác không phản ứng.

- *Thuốc thử phải có nồng độ xác định* để bảo đảm chỉ có một phức chất màu được hình thành, bởi vì phản ứng tạo phức chất thường xảy ra theo nhiều bậc. Ví dụ: phản ứng tạo phức chất màu giữa ion Fe^{3+} và ion CNS^- xảy ra như sau:



Theo sự biến đổi của nồng độ thuốc thử mà màu sắc của phức chất biến đổi từ màu vàng sang màu đỏ. Do đó, để chỉ có một loại phức chất màu hình thành phải cho lượng dư thuốc thử như nhau ở cả dung dịch phân tích và dung dịch tiêu chuẩn.

- *pH môi trường phải ổn định ở một giá trị nhất định*, bởi vì các ion kim loại trong dung dịch chịu sự thủy phân:



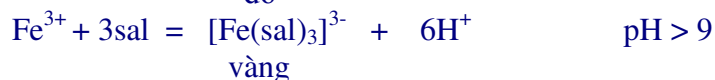
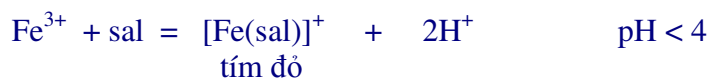


và ligand (phối tử) (L) thường là các axit, bazơ nên sự tạo phức chất giữa các cation M^{m+} và các phối tử L phụ thuộc vào pH môi trường. Ví dụ:

Phản ứng tạo phức chất màu giữa các ion Fe^{3+} và CNS^- chỉ xảy ra ở pH < 2,5, vì ở pH cao hơn thì ion Fe^{3+} bị thủy phân:



Hay phản ứng tạo phức chất màu giữa ion Fe^{3+} và axit salyxilic (sal) xảy ra như sau:



Nên, trong phân tích so màu ion Fe^{3+} với thuốc thử axit salyxilic thường tiến hành tại pH = 2 – 2,5.

*** Phức chất màu phải bền với thời gian để kịp đo độ hấp thụ quang:**

Thời gian thích hợp để đo là khi độ hấp thụ quang dung dịch đạt cực đại và không đổi. Thời gian bền của chất màu càng dài càng tốt, ít nhất phải đạt từ 5 – 10 phút. Đường biểu diễn sự phụ thuộc $A = f(t)$ thường có 2 dạng H.2a.4 và H.2b.4.

Như vậy, với dạng đường như ở hình H.2a.4 thì thời gian đo là từ 0 – t_1 , ở hình H.2b.4 là từ t_1 – t_2 , các khoảng thời gian này đều phải đạt từ 5 đến 10 phút trở lên.

Nếu phức chất kém bền với thời gian thì có thể dùng thang màu giả. Thang màu giả là dãy dung dịch có màu và cường độ màu giống màu dung dịch khảo sát nhưng màu bền hơn. Thang màu giả thường được pha từ các hợp chất vô cơ. Ví dụ: khảo sát màu da cam của caroten có thể dung dịch $K_2Cr_2O_7$ để pha thang màu giả.

a *b*
Hình H.2a.4 và H.2b.4: Đường biểu diễn phụ thuộc $A = f(t)$

2.3. Phổ hấp thụ và chọn bước sóng đo

*** Phổ hấp thụ:**

Phổ hấp thụ là đường biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị độ hấp thụ quang A hoặc ϵ vào bước sóng ánh sáng. Trong vùng ánh sáng nhìn thấy, thường gặp phổ hấp thụ với một cực đại (hình H.3.4).

Hình H.3.4: Phổ hấp thụ của thuốc thử và phức chất màu:
1- Thuốc thử, 2- Phức chất màu

Phổ hấp thụ là thông tin rất quan trọng được ứng dụng trong phân tích định tính và định lượng.

Trong phân tích định tính: Phổ hấp thụ là một thông số đặc trưng cho mỗi chất nên qua việc xác định phổ hấp thụ có thể xác định được thành phần định tính của dung dịch phân tích. Tuy vậy, không sử dụng phổ hấp thụ trong phân tích định tính các chất vô cơ. Trong phân tích các hợp chất hữu cơ, cũng chỉ dùng phổ hấp thụ để kiểm tra độ sạch của các chất thông qua so sánh phổ hấp thụ của chất cần phân tích với phổ hấp thụ của chất chuẩn.

Trong phân tích định lượng: Dùng phổ hấp thụ để chọn bước sóng đo độ hấp thụ quang.

*** Chọn bước sóng đo độ hấp thụ quang:**

Chọn bước sóng đo độ hấp thụ quang là một khâu rất quan trọng trong phân tích định lượng bằng phương pháp so màu, vì nó có ảnh hưởng lớn đến độ chính xác và độ nhạy của phép phân tích. Việc chọn bước sóng đo dựa trên các nguyên tắc sau:

+ *Trường hợp dung dịch chỉ có chất phân tích hấp thụ màu còn thuốc thử không hấp thụ màu*, thì chọn bước sóng đo (λ), ở đó độ hấp thụ quang đạt giá trị cực đại, vì ở đây ảnh hưởng của bước sóng đo đến kết quả phân tích là nhỏ nhất. Bước sóng đo λ ứng với giá trị A cực đại gọi là λ_{\max} .

+ *Trường hợp thuốc thử cũng hấp thụ màu*, thì có thể chọn bước sóng đo theo 1 trong 2 cách sau:

- Cách thứ nhất: chọn bước sóng đo sao cho ở đó hiệu hệ số hấp thụ phân tử gam của phức chất màu và của thuốc thử ($\Delta \epsilon$) đạt giá trị cực đại.

- Cách thứ hai: chọn bước sóng đo sao cho ở đó đồng thời hiệu hệ số hấp thụ phân tử gam của phức chất màu và của thuốc thử ($\Delta \epsilon$) đạt giá trị cực đại và tỉ số $\epsilon_{\text{phức chất màu}} / \epsilon_{\text{thuốc thử}}$ cũng đạt cực đại. Trong trường hợp này, đôi khi cũng phải hài lòng với $\Delta \epsilon$ gần với giá trị cực đại.

+ *Trường hợp phân tích hỗn hợp nhiều chất màu:*

Dựa trên sự cộng tính của định luật Lambe - Bia (biểu thức IV- 5), có thể xác định n chất màu cùng một lúc nếu đo độ hấp thụ quang của dung dịch phân tích ở n bước sóng λ_i ($i = 2, 3, \dots, n$) khác nhau. Như vậy, khi biểu diễn độ hấp thụ quang ở từng bước sóng sẽ có n phương trình thể hiện mối tương quan $A_{\lambda_1}, A_{\lambda_2}, \dots, A_{\lambda_n}$ với các nồng độ của n chất màu. Giải hệ phương trình bậc nhất này sẽ thu được các giá trị nồng độ của các chất màu. Thông thường hay chọn các bước sóng ứng với sự hấp thụ cực đại của từng chất màu. Ví dụ: Xác định đồng thời chlorophyl a và chlorophyl b trong dung dịch dựa vào việc đo độ hấp thụ quang ở 2 bước sóng 662nm (λ_{\max} của chlorophyl a) và 644nm (λ_{\max} của chlorophyl b).

*** Tạo ánh sáng đơn sắc:**

Hiện nay, có 3 phương pháp tạo ánh sáng đơn sắc, đó là dùng kính lọc, dùng lăng kính và dùng mạng. Phổ biến nhất là 2 phương pháp dùng kính lọc và dùng lăng kính, vì sản phẩm tạo ra có giá thành rẻ cho phép sản xuất các máy đo với giá thành rẻ.

+ Phương pháp dùng kính lọc:

Đó là dụng cụ làm bằng kính trong đó đã hoà tan những chất màu có thể hấp thụ một phần ánh sáng trắng, do đó, chỉ cho phần ánh sáng cần thiết đi qua. Bộ lọc này có độ phân giải 20 – 100 nm tùy theo từng kính lọc, vì thế, khi cần đo độ hấp thụ quang ở một bước sóng cụ thể, không thể dùng loại máy đo với phương pháp tạo ánh sáng đơn sắc này. Hiện nay, thường các máy đo được thiết kế với 5 - 7 kính lọc cho vùng ánh sáng nhìn thấy.

+ Phương pháp dùng lăng kính:

Đây là phương pháp tách ánh sáng dựa trên sự khúc xạ của các tia ánh sáng khi đi qua lăng kính. Ánh sáng trắng khi đi qua lăng kính sẽ bị tách ra thành các ánh sáng màu khác nhau. Độ phân giải đạt 0,1 - 0,5nm, đạt độ chính xác cần thiết cho đo độ hấp thụ quang của một bước sóng cụ thể.

2.4. Đo so màu

a. Máy so màu

Máy đo có hai loại, loại 1 tia sáng (H.4a.4) và loại hai tia sáng (H.4b.4). Loại 1 tia sáng đơn giản, rẻ tiền, song, không thể tự ghi quang phổ (phổ hấp thụ), thường dùng trong đo ứng dụng, đo phân tích định lượng. Loại 2 tia sáng cho phép tự ghi quang phổ, song, đắt tiền, thường dùng trong những nghiên cứu cơ bản gồm cả nghiên cứu phân tích định tính và phân tích định lượng. Để tạo ánh sáng trắng dùng đèn sợi đốt vonfram, để tạo ánh sáng tử ngoại dùng đèn thuỷ ngân hoặc đèn deuteri. Cuvet dùng cho đo ở vùng ánh sáng nhìn thấy được làm từ thuỷ tinh thường, song, cho đo ở vùng ánh sáng tử ngoại gần phải làm từ thuỷ tinh thạch anh.

a

b

Hình H.4a.4, H.4b.4: Sơ đồ máy đo so màu: a- loại 1 tia sáng, b- loại 2 tia sáng

b. Các phương pháp so màu

*** Phương pháp so màu bằng mắt:**

Mắt có khả năng đánh giá mức độ bằng nhau của hai cường độ ánh sáng, nên thực chất phương pháp so màu bằng mắt là dùng mắt để so sánh cường độ màu của dung dịch phân tích với cường độ màu của dung dịch tiêu chuẩn. Thường phương pháp này có độ chính xác không cao (sai số khoảng 5 - 10% hoặc lớn hơn tùy từng màu), song, tiến hành đơn giản và nhanh, rất thích hợp cho phân tích tại hiện trường.

Để tiến hành xác định các chất có thể sử dụng các phương pháp sau:

+ Phương pháp dãy tiêu chuẩn:

Lấy 6 ống nghiệm đồng nhất, cho vào đầy dung dịch tiêu chuẩn của chất cần xác định với lượng tăng dần. Sau đó, thêm dung dịch thuốc thử và các hoá chất cần thiết khác đến thể tích bằng nhau sẽ nhận được dãy tiêu chuẩn với cường độ màu tăng dần (được gọi là dãy màu chuẩn). Cho một lượng dung dịch phân tích vào ống nghiệm khác (giống ống làm dãy tiêu chuẩn) và cũng tiến hành tương tự như đã làm với ống tiêu chuẩn. Dem so sánh ống phân tích với dãy màu chuẩn, nếu màu giống màu của ống tiêu chuẩn nào thì hàm lượng chất phân tích bằng hàm lượng của chất đó có trong ống tiêu chuẩn, nếu màu của ống phân tích nằm giữa màu của hai ống tiêu chuẩn thì hàm lượng chất phân tích bằng trung bình cộng lượng chất đó có trong hai ống tiêu chuẩn.

+ Phương pháp pha loãng:

Lấy 2 ống nghiệm như nhau, cho vào ống 1 dung dịch tiêu chuẩn và vào ống 2 dung dịch phân tích. Tiến hành tạo màu như nhau cho cả hai ống. Nếu màu của hai ống không như nhau, thì cho thêm dung môi vào ống có màu đậm hơn đến khi màu hai ống bằng nhau. Ghi thể tích của cả hai ống. Lượng chất phân tích được tính theo biểu thức IV- 6:

$$w_{pt} = w_{tc} \cdot V_{pt} / V_{tc} , \quad (IV- 6)$$

Trong đó: w_{tc} - là khối lượng chất tiêu chuẩn, w_{pt} - là khối lượng chất phân tích, V_{tc} - là thể tích dung dịch của ống chứa chất tiêu chuẩn, V_{pt} - là thể tích dung dịch của ống chứa chất phân tích. Phương pháp này chỉ dùng cho phân tích các chất màu bền, không bị phân huỷ do sự pha loãng.

+ Phương pháp chuẩn độ so màu:

Lấy hai ống nghiệm như nhau. Cho vào ống thứ nhất dung dịch phân tích, cho thêm các thuốc thử và hoá chất khác để tạo màu rồi và lên thể tích V. Cho vào ống thứ hai chỉ có thuốc thử và các hoá chất khác và cũng lên thể tích V. Dùng buret nhỏ từng giọt dung dịch tiêu chuẩn nồng độ cao (để cho sự thay đổi thể tích sau này là không đáng kể, <10%) vào ống 2 cho đến khi màu của hai ống như nhau. Dựa vào lượng dung dịch tiêu chuẩn đã dùng suy ra hàm lượng chất cần phân tích.

*** Phương pháp so màu bằng máy:**

Dùng máy để đo chính xác độ hấp thụ quang A của dung dịch chất màu, rồi từ độ hấp thụ quang đo được suy ra chất cần phân tích theo định luật Lambe - Bia. Máy đo có độ chính xác rất cao, sai số thường không vượt quá 2%, do đó việc tạo màu phải tiến hành trong các bình định mức dung tích 25 – 100ml. Phương pháp đo có độ nhạy lớn (có thể đo màu của dung dịch có nồng độ $10^{-6}M$), nên được sử dụng nhiều trong phân tích vi lượng.

Khi đo phải chỉnh bước sóng đo về giá trị đã chọn.

Thường sử dụng hai phương pháp đo: phương pháp đường chuẩn và phương pháp thêm vào.

+ Phương pháp đường chuẩn:

Việc chuẩn bị các bình màu chuẩn được tiến hành như làm thang chuẩn trong phương pháp so màu bằng mắt, song, thay cho việc dùng ống nghiệm sử dụng các bình định mức có dung tích 25ml, 50ml, 100ml. Đo độ hấp thụ quang của dãy chuẩn và dựng đồ thị phụ thuộc $A = f(C)$ (qua đó cũng xác định giới hạn khoảng tuyến tính của định luật Lambe-Bia (các hình H.1a.4, H.1b.4). Chuẩn bị bình màu dung dịch phân tích tương tự như trên và đo độ hấp thụ quang của nó: A_{pt} . Từ đồ thị biểu diễn $A = f(C)$ (các hình H.1a.4, H.1b.4) và giá trị của A_{pt} suy ra nồng độ dung dịch phân tích. *Phương pháp đường chuẩn rất thích hợp cho phân tích hàng loạt mẫu.* Tuy vậy, phương pháp này bị ảnh hưởng bởi các ion lạ có trong dung dịch phân tích.

+ Phương pháp thêm vào:

Lấy hai bình định mức. Cho vào bình thứ nhất dung dịch cần phân tích và tiến hành phản ứng màu. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch A_{pt} . Cho vào bình thứ hai cũng với lượng dung dịch phân tích như ở bình một nhưng có thêm một lượng xác định dung dịch tiêu chuẩn của chất cần xác định và tiến hành phản ứng hiện màu. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch A. Khối lượng chất cần phân tích được xác định bởi biểu thức IV-7:

$$w_{pt} = w_{tc} \cdot (A_{pt} / (A - A_{pt})) \quad (IV-7)$$

trong đó: w_{tc} - là khối lượng chất tiêu chuẩn, w_{pt} - là khối lượng chất phân tích, A - là độ hấp thụ quang của bình gồm chất cần phân tích và chất tiêu chuẩn, A_{pt} - là độ hấp thụ quang của bình chỉ có chất cần phân tích.

Phương pháp thêm vào chỉ thích hợp cho trường hợp phân tích ít mẫu (1 – 2 mẫu). Phương pháp này ít bị ảnh hưởng bởi các ion lạ có trong dung dịch phân tích.

3. PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐIỆN THẾ

3.1. Đặt vấn đề

Phương pháp đo điện thế là dựa trên việc đo thế điện cực của điện cực nhúng trong dung dịch phân tích, thế của điện cực này là hàm của nồng độ chất cần phân tích: $E = f(C)$. Như vậy, từ giá trị thế đo được của điện cực có thể suy ra nồng độ chất cần phân tích. Điện cực này được gọi là điện cực đo (điện cực làm việc, điện cực chỉ thị).

Phương pháp đo điện thế được tiến hành theo *cách đo trực tiếp* (tức thông qua hiệu điện thế đo được tính ra hàm lượng chất cần phân tích), ví dụ: đo pH, đo các ion Ag^+ , Cl^- và một số ion khác hoặc *cách đo gián tiếp*, ví dụ: chuẩn độ với việc sử dụng phương pháp đo hiệu điện thế để xác định điểm tương đương. Cách đo thứ hai được ứng

dụng rộng rãi trong chuẩn độ trung hoà, chuẩn độ kết tủa, chuẩn độ tạo phức và đặc biệt trong chuẩn độ oxi hoá khử.

3.2. Điện cực

Có thể chia điện cực theo cơ chế hoạt động làm hai nhóm chính: 1- nhóm có thể điện cực hình thành do xảy ra sự trao đổi e trên bản điện cực, 2- nhóm điện cực có thể điện cực hình thành do sự trao đổi hoặc khuếch tán ion qua lại bản điện cực.

a. Nhóm có thể điện cực hình thành do xảy ra sự trao đổi e trên bản điện cực

Đây là các điện cực có thể điện cực được hình thành do phản ứng trao đổi e xảy ra trên điện cực. Thế này được xác định bởi các phương trình Nerst I:

$$E = E_{M^{m+}/M}^O + (0,059/m)\lg[M^{m+}], \quad (IV-8)$$

8)

cho phản ứng: $M^{m+} + me = M$, và phương trình Nerst II hoặc Nerst - Peterson:

$$E = E_{ox/kh}^O + [0,059/(m-n)]\lg([ox]^a/[kh]^a), \quad (IV-9)$$

9)

ví dụ: cho phản ứng: $aM^{m+} + a(m-n)e = a'M^{n+}$

Các điện cực loại này lại được chia thành hai nhóm nhỏ: 1- điện cực hệ đồng tính và 2- điện cực hệ không đồng tính.

+ Điện cực hệ đồng tính:

Các chất tham gia phản ứng đều tan trong dung dịch. Điện cực được làm bằng kim loại trơ như Pt. Nhóm điện cực này dùng để đo điện thế của hệ, ở đó, xảy ra phản ứng oxi hoá khử:



Thế điện cực của điện cực được xác định bởi phương trình Nerst II (IV- 9). Điện cực loại này được dùng để đo nồng độ của các chất tham gia phản ứng oxi hoá khử trong dung dịch.

+ Điện cực hệ không đồng tính:

Một trong hai chất tham gia phản ứng oxi hóa khử nằm trong dạng rắn. Điện cực dùng trong các trường hợp này được làm từ chính các kim loại hoạt động M, hoặc Pt phủ kim loại hoạt động, hoặc phủ chất không tan của kim loại hoạt động. (Khái niệm kim loại hoạt động là kim loại có các ion tham gia phản ứng cần theo dõi). Như vậy, có các dạng tương tác sau:

- Kim loại M và ion M^{m+} hoặc phức chất của nó. Điện cực có cấu trúc: $M^{m+} | M$, được gọi là điện cực loại I. Thế điện cực của điện cực được xác định bởi phương trình Nerst I (IV- 8). Điện cực loại này được dùng để đo nồng độ của các ion M^{m+} .

- Kim loại M và muối không tan MX_m hoặc các hidroxit $M(OH)_m$ không tan. Điện cực có cấu trúc: $MX_m | M$, $M(OH)_m | M$, được gọi là điện cực loại II. Thế điện cực của điện cực cũng được xác định bởi phương trình Nerst I, tuy nhiên, có sự tham gia của các anion X hoặc các ion OH⁻:

$E = E_{M^{m+}/M}^O + (0,059/m)\lg[M^{m+}]$, song, do có phản ứng tạo kết tủa, ví dụ: MX_n , nên $[M^{m+}] = T_{MX_m}/[X^-]^m$. Thay giá trị này vào biểu thức IV- 8 sẽ có: $E = E_{M^{m+}/M}^O + (0,059/m)\lg T_{MX_m}/[X^-]^m$. Vì T_{MX_m} là hằng số, nên nhập $\lg T_{MX_m}$ với $E_{M^{m+}/M}^O$ rồi đặt thành hằng số mới $E_{M^{m+}/M}^O$ và như vậy biểu thức IV- 8 trở thành:

$$E = E_{M^{m+}/M}^O - 0,059\lg [X^-]. \quad (IV-10)$$

Như vậy, nồng độ anion X^- càng tăng thế điện cực của điện cực càng giảm. Điện cực loại này dùng để đo nồng độ các ion M^{n+} , X^- , OH^- .

- Kim loại M' tạo muối không tan $M'X_m$, anion X tạo muối không tan với ion kim loại M'' dưới dạng $M''X_n$, kim loại M'' đóng vai trò như một điện cực. Điện cực có cấu trúc: $M'' | M''X_n | M'X_m$, được gọi là điện cực loại III. Thế điện cực của điện cực này được tính theo biểu thức IV- 8 cho ion M'' với sự tham gia của anion X và ion kim loại M'^{m+} . Điện cực loại này dùng để đo nồng độ ion của kim loại M' .

b. Nhóm có thể điện cực hình thành do xảy ra sự trao đổi hoặc khuếch tán ion qua bản điện cực:

Đây là nhóm điện cực hoạt động dựa trên sự trao đổi, khuếch tán các ion qua màng. Khi hai bên mặt màng trao đổi có sự khác biệt về nồng độ của một ion nào đó có thể trao đổi qua màng thì trên màng sẽ xuất hiện một thế điện cực. Thế điện cực này được gọi là thế điện cực màng và được biểu diễn bởi biểu thức:

$$E = E^0 + (RT/nF) \lg (C_1/C_2), \quad (IV- 11)$$

Trong đó: R- hằng số khí, T- nhiệt độ Kenvin, F- hằng số Faraday, C_1, C_2 – nồng độ của chất cần nghiên cứu ở hai bên bề mặt màng (luôn đặt $C_1 > C_2$).

Các hãng sản xuất điện cực luôn sản xuất điện cực với tiêu chuẩn sao cho $RT/nF \approx 0,059$. Trong nhóm này có các điện cực thủy tinh và điện cực màng chọn lọc.

+ Điện cực thủy tinh:

Điện cực là bầu thủy tinh mỏng bên trong chứa dung dịch có ion trùng với ion cần phân tích (ví dụ HCl dùng cho đo ion H^+). Thế điện cực của điện cực là kết quả của sự trao đổi ion qua màng thủy tinh. Điện cực thủy tinh có hai loại: loại điện trở lớn và loại điện trở nhỏ tùy theo loại thủy tinh và độ dày của màng thủy tinh. Hiện nay, đã sản xuất được các điện cực cho việc xác định H^+ , các ion kim loại kiềm (Na, K..), các kim loại kiềm thổ, kẽm...

+ Điện cực màng chọn lọc:

Màng được dùng phổ biến là màng nhựa silicon, trên đó phân tán các muối không tan của ion cần xác định, ví dụ: $BaSO_4$ cho các ion SO_4^{2-} , $AgCl$ hay AgI cho ion Cl^- hay ion I^- ... Màng có độ dày khoảng 0,5 – 2mm được gắn lên ống thủy tinh. Bên trong ống chứa dung dịch loãng của ion giống như ion cần phân tích, ví dụ: $KI 10^{-3}M$ cho xác định ion I^- . Hiện nay, đã sản xuất các loại điện cực khác nhau phục vụ xác định chọn lọc khoảng 50 ion: clorua, iôtua, bromua, xyanua, florua, sunphua, sunphat, photphat, nitrat, canxi, nhôm, kẽm, niken, magie, đồng, bạc ...

3.3. Đo điện thế

Không thể đo trực tiếp được thế điện cực của một điện cực nào đó, vì thế, phải sử dụng phép đo so sánh với một điện cực đã biết giá trị thế của nó. Điện cực đã biết thế của nó được gọi là *điện cực so sánh*. Điện cực này phải có thế ổn định trong điều kiện đo. Như vậy, thiết bị đo điện thế gồm: điện cực làm việc, điện cực so sánh và dụng cụ đo hiệu điện thế.

a. Điện cực so sánh

+ Điện cực so sánh tiêu chuẩn là điện cực hydro chuẩn:

Điện cực có cấu trúc là một thanh Pt được phủ một lớp PtO_2 nhúng trong dung dịch có hoạt độ của $H^+ = 1$ ($a_{H^+} = 1$), cả hệ này được đặt trong bầu khí quyển hydro với áp suất 1atm ($Pt(PtO_2) | a_{H^+}, H_2$). Ở nhiệt độ $20^\circ C$, thế điện cực của điện cực được qui định là bằng 0.

Điện cực tiêu chuẩn hydro rất cồng kềnh, nên trong phân tích ứng dụng thường dùng các điện cực khác để chế tạo và bền hơn như điện cực calomen và điện cực bạc - bạc clorua.

+ Điện cực calomen:

Đây là loại điện cực so sánh tốt nhất và được sử dụng nhiều nhất. Nó thuộc vào điện cực loại II, có cấu trúc là Hg₂Cl₂(bão hoà), KCl | Hg(Pt). Phản ứng của điện cực là:



Tùy theo nồng độ KCl nạp trong điện cực mà nó có các giá trị điện thế khác nhau. Thông thường sử dụng các nồng độ của KCl: bão hoà, 1M và 0,1M, trong đó nồng độ bão hoà được sử dụng nhiều nhất. Ở nhiệt độ 25° C, thế điện cực của các loại điện cực này như sau:

Điện cực calomen 0,1M KCl	+0,335V
Điện cực calomen 1MKCl	+0,280V
Điện cực calomen KCl bão hoà	+0,241V

+ Điện cực bạc-bạc clorua:

Cũng thuộc vào nhóm các điện cực loại II. Điện cực có cấu trúc AgCl(bão hoà), KCl | Ag, hoặc AgCl(bão hoà), KCl | Pt mạ bạc. Phản ứng của điện cực như sau:



Thế điện cực của nó cũng phụ thuộc vào nồng độ KCl nạp trong điện cực. Thường sử dụng các loại điện cực với nồng độ của KCl: 0,1M, 1M và bão hoà. Ở nhiệt độ 25° C, thế điện cực của các loại điện cực này như sau:

Điện cực bạc - bạc clorua 0,1M KCl	+0,290V
Điện cực bạc - bạc clorua 1M KCl	+0,236V
Điện cực bạc - bạc clorua KCl bão hoà	+0,197V

b. Điện cực đo

Có thể sử dụng các loại điện cực mô tả tại mục 3.2 chương IV nó trên. Tuy vậy, tùy theo phản ứng cần theo dõi hoặc chất cần xác định mà chọn lựa loại điện cực thích hợp. Cụ thể:

+ Theo dõi phản ứng trung hoà:

Thường sử dụng điện cực thủy tinh.

+ Theo dõi phản ứng oxi hoá khử:

Thường sử dụng điện cực làm bằng các kim loại trơ như Pt, Au.

+ Theo dõi phản ứng kết tủa và tạo phức:

Thường sử dụng các loại điện cực loại II và loại III.

3.4. Ứng dụng phương pháp đo điện thế trong phân tích

Bằng phương pháp đo điện thế có thể xác định định lượng trực tiếp hoặc gián tiếp các ion, các hợp chất khác nhau. Trong phương pháp trực tiếp, từ số đo điện thế suy ra nồng độ chất cần phân tích. Còn trong phương pháp gián tiếp, phương pháp đo điện thế được sử dụng làm chỉ thị xác định điểm tương đương cho các phép chuẩn độ.

Xác định định lượng trực tiếp các ion bằng phương pháp đo điện thế với việc sử dụng các điện cực có điện thế biểu diễn bằng phương trình Nerst đối với nhiều ion là không thể thực hiện được, vì điện cực đo cho chúng không thuận nghịch trong khoảng rộng của nồng độ. Do đó trong thực tế, chỉ có thể xác định trực tiếp được các ion H⁺ trong khoảng rộng nồng độ và trong khoảng hẹp hơn các ion Ag⁺ với điện cực Ag, ion clorua với điện cực bạc-bạc clorua.

Sử dụng các điện cực thuỷ tinh, điện cực màng có thể cho phép xác định trực tiếp chọn lọc về định lượng đối với các ion đã nêu trên trong khoảng nồng độ từ 10^{-1} - 10^{-4} M. Dưới đây trình bày một phép đo có nhiều ứng dụng trong thực tiễn, đó là phép đo pH.

Đo pH:

Xác định pH bằng phương pháp đo điện thế được tiến hành rất nhanh và đáng tin cậy. Tuỳ theo máy đo và điện cực sử dụng, độ chính xác của phép đo có thể đạt $\pm 0,1$, $\pm 0,01$, $\pm 0,001$ pH ở điều kiện thường trong khoảng rộng của thang pH cũng như ở nhiệt độ cao, áp suất lớn. Việc đo pH có thể được tự động hoá hoàn toàn. Ở nhiệt độ 20°C , pH của dung dịch được xác định bằng biểu thức:

$$\text{pH} = (E_x - E_{ss})/0,059, \quad (\text{IV- } 12)$$

Trong đó: E_x là hiệu điện thế của hệ, E_{ss} là thế điện cực của điện cực so sánh.

Hiện nay, thường dùng điện cực chỉ thị đo pH là điện cực thuỷ tinh. Độ chính xác của điện cực thuỷ tinh phụ thuộc vào thành phần thuỷ tinh chế tạo ra nó, ví dụ: loại thuỷ tinh thường là thuỷ tinh Na, còn loại đặc biệt là có thêm Li_2O và một số oxit khác. Điện cực làm bằng thuỷ tinh thường cho độ chính xác của phép đo $\pm 0,1$ pH trong khoảng pH đến 10, 11, còn đối với loại thuỷ tinh Li có thể đạt độ chính xác tới $\pm 0,05 - 0,1$ pH trong khoảng pH đến 12, 13. Điện thế của điện cực thuỷ tinh là không hoàn toàn tuyến tính với pH, chúng dao động trong khoảng 56 đến 58mV cho 1 đơn vị pH, vì thế trước khi tiến hành đo pH dung dịch phân tích, cần hiệu chỉnh giá trị của máy đo bằng các dung dịch chuẩn pH. *Khi hiệu chỉnh máy đo cần chọn dung dịch pH chuẩn có pH nằm trong khoảng $\text{pH}_{đo} \pm 2$.* Trong bảng B.1.4 là một số dung dịch pH chuẩn dùng cho hiệu chỉnh máy đo pH (pH-mét).

Bảng B.1.4: Một số dung dịch pH chuẩn

Dung dịch	pH ở 25°
0,1M HCl	1,085
0,01M HCl + 0,09M KCl	2,075
0,03 M monokali tacrat	3,567
0,1M monokali tacrat	3,719
0,05M monokali phtalat	4,010
0,01M CH_3COOH + 0,01M NaCH_3COO	4,714
0,025M KH_2PO_4 + 0,025M Na_2HPO_4	6,855
0,05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,180
0,05 CaCl_2 + 2M NaCl + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bão hoà	11,82
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ bão hoà	12,45

4. PHƯƠNG PHÁP CHIẾT

4.1. Khái niệm

Nguyên tắc tách của các phương pháp chiết là dựa trên sự hoà tan của những chất cần tách giữa 2 pha hoặc 2 tương.

Pha là khái niệm chỉ sự tồn tại trạng thái vật chất, như vậy có 3 pha: rắn, lỏng, khí tương ứng với 3 trạng thái của vật chất. Tương là khái niệm chỉ ranh giới tồn tại của các cấu tử tạo thành pha, ví dụ: hỗn hợp nước và dầu hoà tạo chung thành pha lỏng gồm tương nước và tương dầu hoà không trộn lẫn vào nhau.

4.2. Chiết chất rắn bằng chất lỏng

Còn gọi là phương pháp trích li. Ở đây, thành phần chất gây nhiễu hoặc thành phần cần phân tích được chiết ra khỏi hỗn hợp bằng dung môi thích hợp.

Ví dụ: khi phân tích ion Hg^{2+} dưới dạng kết tủa HgS với thuốc thử H_2S , thì kết tủa thường bị lẫn nguyên tố S. Để làm sạch kết tủa, không thể làm cho S bay hơi vì HgS bị thăng hoa theo, do đó, chiết S bằng CS_2 hoặc nitrobenzen. Khi phân tích chất béo trong nông sản có thể chiết nó bằng petrolejete ..., sau đó phân tích chất béo. Khi phân tích các muối hoà tan trong đất thì chiết chúng bằng nước cất ...

4.3. Chiết chất lỏng bằng chất lỏng

Đây là phương pháp rất thông dụng, cho phép tách khối lượng lớn chất gây nhiễu cũng như lượng nhỏ chất cần phân tích. Trong phương pháp này, sử dụng dung môi chiết là các hợp chất hữu cơ để chiết các chất hoà tan trong nước. Sau khi chiết, thường dạng chiết rất phù hợp với một phép đo nào đó, ví dụ: chiết phức chất màu đỏ hồng Zn - dithizon vào CCl_4 , rồi đo độ hấp thụ quang của dung dịch chiết bằng phương pháp so màu.

Trong quá trình chiết, chất bị chiết chuyển vào dung môi hữu cơ đến khi đạt được cân bằng. Ví dụ: với chất A, nồng độ của chúng ở hai tướng hữu cơ (hc) và nước (nc) có cân bằng như sau: $(A_{nc}) \rightleftharpoons (A_{hc})$ và tỉ số nồng độ cân bằng của chất A trong hai tướng được gọi là hằng số phân bố K:

$$K = [A]_{hc}/[A]_{nc} \quad (IV-13)$$

Hằng số này được gọi là *hằng số phân bố lí thuyết* và còn được gọi là *hệ số phân bố Q*.

Trong Hoá phân tích, kết quả phân tích được biểu diễn dưới dạng tỉ lệ toàn phần nên thường dùng *hằng số phân bố thực nghiệm K'* (còn được gọi là *tỉ số phân bố q*) được xác định bằng tỉ số nồng độ phân tích của chất A trong tướng hữu cơ (A_{hc}) và trong tướng nước (A_{nc}):

$$K' = C_{A_{hc}}/C_{A_{nc}} \quad (IV-14)$$

bởi vì chất bị chiết ở trong dung dịch nước hoặc trong dung dịch hữu cơ có thể tồn tại ở nhiều dạng. Ví dụ: khi chiết ion Zn^{2+} dưới dạng phức chất Zn - dithizon, trong tướng dung môi hữu cơ có phức chất Zn - dithizon, trong tướng nước: có ion Zn^{2+} , phức chất Zn - dithizon, do đó trong ví dụ này có:

$$K = [Zn - dithizon]_{hc}/[Zn - dithizon]_{nc}$$

$$K' = [Zn - dithizon]_{hc}/([Zn^{2+}] + [Zn - dithizon]_{nc})$$

Hiệu quả của việc chiết thường được biểu diễn bằng % chiết (E%) và được xác lập như sau:

Giả sử số mol của chất A là X được phân bố thành X_{hc} mol trong tướng hữu cơ và X_{nc} mol trong tướng nước, thể tích tướng hữu cơ là V_{hc} và của tướng nước là V_{nc} thì có:

$$X = X_{hc} + X_{nc}$$

$$E\% = (X_{hc}/X).100$$

Với các dữ liệu trên cũng có:

$$K' = (X_{hc}/V_{hc})/(X_{nc}/V_{nc})$$

Từ đó mối quan hệ giữa E% và K' được xác lập bởi biểu thức IV - 15:

$$E\% = (100 \cdot K')/(K' + V_{nc}/V_{hc}) \quad (IV - 15)$$

Biểu thức IV- 15 cho thấy, nếu hằng số phân bố thực nghiệm K' đủ lớn hoặc thể tích dung môi hữu cơ rất lớn, thì chỉ cần chiết một lần là có thể đạt $E\%$ chiết gần 100%. Song trong thực tế, hằng số K' và lượng dung môi hữu cơ không đủ lớn để cho phép chỉ chiết một lần, lúc này cần sử dụng phương pháp chiết nhiều lần, như vậy, hiệu quả của việc sử dụng dung môi chiết sẽ cao hơn. Ví dụ: Khi chiết bằng n lần chiết với thể tích của hai tương không đổi sẽ có :

$$E\% = 100 \cdot \{1 - [V_{nc}/(K' V_{hc} + V_{nc})]^n\} \quad (IV- 16)$$

Từ đó cho thấy, khi chia dung môi chiết thành nhiều phần để chiết thì hiệu quả chiết sẽ cao hơn. Điều này rất có lợi khi sử dụng các dung môi có tỉ lệ phân bố nhỏ hoặc các dung môi đắt tiền.

Trong Hoá phân tích thường chiết tách các chất vô cơ ra khỏi nhau thông qua việc chiết các phức chất dạng nội phức (ví dụ: $[Al(8\text{-hydroxiquinolin})_3]$) hoặc các hợp chất axociat (hạt cộng hợp) (ví dụ $H[FeCl_4]$) không mang điện tích của chúng.

Do phản ứng tạo phức chất thường giải phóng ra ion H^+ , nên khi các ion khác nhau cùng tạo phức với một phối tử thì độ bền của phức chất cũng khác nhau phụ thuộc vào pH của môi trường. Vì thế, bằng sự điều tiết pH môi trường có thể tách chọn lọc các ion ra khỏi nhau. Ví dụ: với hỗn hợp ion Al^{3+} và Mn^{2+} có thể cho chúng tạo phức chất với 8-hydroxiquinolin, rồi chiết phức chất của ion Al^{3+} trước ở pH 3 – 4 (lúc này sự tạo phức chất của ion Mn^{2+} không xảy ra), sau đó chiết phức chất của ion Mn^{2+} ở pH 6 – 7.

Câu hỏi ôn tập

1. Định luật Bugơ - Lambe – Bia? Phạm vi ứng dụng của chúng?
2. Tính cộng tính của của định luật Bugơ - Lambe – Bia? và ứng dụng tính chất này?
3. Phổ hấp thụ và ứng dụng của nó ?
4. Nguyên tắc của các phương pháp so màu bằng mắt và bằng máy?
5. Các loại điện cực dùng trong đo điện thế dung dịch?
6. Nguyên tắc xác định pH bằng phương pháp đo điện thế.
7. Hằng số phân bố, hằng số phân bố thực nghiệm, % chiết là gì? Biểu thức tính của chúng?

Bài tập

1. So màu bằng mắt xác định chất X theo phương pháp pha loãng. Khi thể tích của ống màu phân tích và ống màu chuẩn là V_1 , thì màu của ống phân tích nhạt hơn. Sau khi cho thêm V_2 ml nước vào ống màu chuẩn thì màu của hai ống là như nhau. Hãy tính khối lượng chất màu X trong ống phân tích, nếu biết khối lượng chất màu X trong ống chuẩn là a mg. (Đáp số: $a \cdot V_1 / (V_1 + V_2)$).
2. Xác định hệ số hấp thụ ánh sáng ϵ của chất màu X, đã đo độ hấp thụ quang của 2 dung dịch chất màu X: đo màu dung dịch 1 có nồng độ $C_1 = 10^{-4}M$ với cuvet 5 cm được $A = 0,60$ và đo màu dung dịch 2 có nồng độ $C_2 = 4 \cdot 10^{-4}M$ với cuvet 1cm được $A = 0,48$. Hỏi: ϵ có phụ thuộc vào cuvet và nồng độ chất màu không? (Đáp số: không).
3. So màu bằng mắt xác định chất X có khối lượng mol phân tử M theo phương pháp dãy tiêu chuẩn, có màu của ống phân tích giống ống màu có chứa V ml dung dịch tiêu chuẩn nồng độ C mol/l. Nếu thể tích dung dịch chất X đã lấy để phân tích là V_X ml, thì khối lượng chất X trong 1 lít dung dịch là bao nhiêu? (Đáp số: $a = M \cdot (VC/V_X) \cdot I$).

4. So màu bằng mắt xác định chất X có khối lượng mol phân tử M theo phương pháp dãy tiêu chuẩn, có màu của ống phân tích giống ống màu có chứa a mg chất màu chuẩn. Nếu thể tích dung dịch chất X đã lấy để phân tích là V_X ml, thì nồng độ mol/l của dung dịch chất X là bao nhiêu? (Đáp số: a/MV_X).

5. So màu bằng mắt xác định chất X có khối lượng mol phân tử M theo phương pháp dãy tiêu chuẩn, có màu của ống phân tích nằm giữa hai ống màu có chứa a_1 và a_2 mg chất màu chuẩn. Nếu thể tích dung dịch chất X đã lấy để phân tích là V_X ml, thì nồng độ mol/l của dung dịch chất X là bao nhiêu? (Đáp số: $(a_1 + a_2)/2MV_X$).

6. Độ hấp thụ quang của hai dung dịch phức của ion Cu^{2+} với NH_3 có nồng độ C_1, C_2 được đo ở cùng bước sóng trong hai cuvet có độ dày l_1, l_2 ($l_1 \neq l_2$). Hai dung dịch này có cùng độ hấp thụ quang khi nào? (Đáp số: $C_1 = l_2 C_2 / l_1$).

7. Để định lượng ion Cu^{2+} , cho nó tạo phức với NH_3 rồi so màu bằng mắt, kết quả cho thấy màu của ống khảo sát đậm hơn màu của ống tiêu chuẩn chứa 0,0295 mg ion Cu^{2+} . Thể tích dung dịch hai ống bằng nhau và bằng 20 ml. Nếu pha loãng ống khảo sát đến thể tích 24 ml thì cường độ màu của 2 ống bằng nhau. Tính nồng độ mol/l của ion Cu^{2+} trong dung dịch phân tích ban đầu biết rằng đã lấy 4 ml dung dịch phân tích để tạo màu. (Đáp số: $1,383 \cdot 10^{-4} M$).

8. So màu xác định ion Fe^{3+} với thuốc thử KCNS bằng phương pháp đường chuẩn, đã lấy vào các bình định mức 100 ml lần lượt 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 ml $10^{-3} M$ dung dịch ion Fe^{3+} . Độ hấp thụ quang của các dung dịch màu tiêu chuẩn lần lượt là: 0,13; 0,29; 0,40; 0,56; 0,68. Hãy tính nồng độ M của dung dịch mẫu, nếu độ hấp thụ quang của bình màu làm từ dung dịch mẫu phân tích là 0,35, biết rằng khi lên màu đã lấy 15 ml dung dịch phân tích. (Đáp số: $\approx 3,5 \cdot 10^{-4} M$).

9. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch màu gồm 2 chất màu X và Y tại 2 bước sóng λ_1 và λ_2 được các giá trị tương ứng là 0,35 và 0,48. Tính nồng độ dung dịch theo mol/l của hai chất X, Y. Biết: với cuvet 1cm, dung dịch $2 \cdot 10^{-4} M$ của chất X có $A_{\lambda_1} = 0,22, A_{\lambda_2} = 0,64$ và dung dịch $2 \cdot 10^{-4} M$ của chất Y có $A_{\lambda_1} = 0,46, A_{\lambda_2} = 0,34$. (Đáp số: $C_X = 9,27 \cdot 10^{-5} M, C_Y = 1,078 \cdot 10^{-4} M$).

10. Cân 1g mẫu chứa ion PO_4^{3-} rồi hoà tan thành 1000ml dung dịch. Lấy 2ml dung dịch này để tạo màu xanh molybden thì đo được $A = 0,40$. Thang màu chuẩn có các trị số của A ứng với các hàm lượng của ion PO_4^{3-} như sau:

mg PO_4^{3-}	0	0,001	0,002	0,003	0,004
A	0,151	0,250	0,352	0,450	0,553

Hãy tính thành phần % của ion PO_4^{3-} trong mẫu! (Đáp số: 0,0125%).

11. Cho chất X được phân bố trong hai dung môi nước và dung môi hữu cơ với thể tích bằng nhau. Sau khi đạt cân bằng, lượng chất X trong dung môi nước là 10mmol và trong dung môi hữu cơ là 50mmol. Hãy tính:

a – Hằng số phân bố thực nghiệm K' .

b- Tính % chiết ($E\%$), khi các thể tích tương nước và tương hữu cơ bằng nhau.

(Đáp số: $K' = 5, E\% = 83,33\%$).

12. Nếu chiết 100mmol chất X từ 100 ml dung dịch nước với hiệu suất 90% bằng 1 lần chiết và bằng 2 lần chiết thì thể tích dung môi hữu cơ cần là bao nhiêu? Biết hằng số phân bố thực nghiệm $K' = 5$. (Đáp số: 180ml; 63,4ml).

Chương V

SAI SỐ TRONG HOÁ PHÂN TÍCH

1. SAI SỐ

Trong Hoá phân tích, để thu được kết quả cuối cùng người phân tích phải tiến hành rất nhiều thao tác và mỗi thao tác đó đều có thể mắc sai sót dẫn đến sự sai lệch kết quả phân tích so với giá trị thực của mẫu. *Sai số phân tích chính là sự sai lệch giữa kết quả thu được so với giá trị thực.* Sai số là sự kiện mà ngay cả người phân tích cẩn thận nhất, sử dụng phương tiện, dụng cụ cũng như máy móc phân tích hoàn hảo nhất cũng không thể tránh được.

Sai số thường có độ lớn khác nhau và do nhiều nguyên nhân khác nhau gây nên. Không thể tránh được sai số nhưng có thể hạn chế tác hại của nó nếu nắm được nguyên nhân và qui luật phát sinh của nó để chọn giải pháp phân tích tốt nhất.

1.1. Phân loại sai số

Dựa vào độ lớn, tính chất và nguyên nhân gây nên, sai số được chia thành 3 loại:

- Sai số ngẫu nhiên,
- Sai số hệ thống.
- Sai số đáng tiếc (sai số thô).

a. Sai số ngẫu nhiên

Là những sai số rất nhỏ và không có qui luật, thường gặp trong khi tiến hành từng bước phân tích. Hậu quả của nó là làm cho kết quả của các lần phân tích song song có khác nhau chút ít, nhưng kết quả trung bình của các lần phân tích này không gây ra sai số đáng kể so với giá trị thực (sai số nhỏ hơn hoặc bằng sai số cho phép). Tập hợp kết quả của nhiều lần phân tích lặp lại này được gọi là tập hợp mắc sai số ngẫu nhiên.

Nguyên nhân của sai số ngẫu nhiên không thể xác định được, không lí giải được. Thường qui cho sự hình thành sai số này là do những sự biến đổi rất nhỏ của môi trường trong quá trình đo như những thay đổi nhỏ của nhiệt độ, áp suất, độ ẩm... Sai số ngẫu nhiên không thể loại bỏ được mà chỉ có thể dùng toán thống kê để xác định khoảng tồn tại của giá trị kết quả phân tích.

b. Sai số hệ thống

Là loại sai số có hướng làm cho kết quả phân tích luôn lớn hơn hoặc luôn nhỏ hơn giá trị thực vượt quá sai số cho phép.

Có nhiều nguyên nhân gây ra sai số hệ thống như:

*** Do dụng cụ, thiết bị đo không chính xác, hoá chất không sạch:**

Gây ra số đo luôn sai với giá trị thực.

Ví dụ: Bình định mức có dung tích ghi trên bình là 100ml, nhưng trong thực tế chỉ có 99,5ml. Như vậy, khi dùng bình này để pha hoá chất, dung dịch thu được luôn có nồng độ lớn hơn theo tính toán là 100/99,5 lần. Hoặc khi pha 1 lit dung dịch CuSO_4 0,02N từ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (theo nhãn ghi), nhưng trong thực tế do bảo quản $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ đã chuyển thành $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; nếu pha theo lượng đã tính với $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sẽ cho dung dịch có nồng độ 0,0216N lớn hơn 0,02N.

Để khắc phục loại sai số này cần căn chỉnh dụng cụ, thiết bị đo, kiểm tra hoá chất trước khi tiến hành thí nghiệm.

Nếu sau khi làm thí nghiệm mới phát hiện ra sai số thì:

- Tốt nhất là làm lại phân tích.

- Trong trường hợp không thể làm lại phân tích, thì có thể hiệu chỉnh kết quả bằng hệ số đã xác định. Trong trường hợp trên với sự sai số đo của bình, kết quả phân tích thu được được hiệu chỉnh bằng cách nhân với hệ số 100/99,5.

*** Do phương pháp:**

Phép đo luôn cho kết quả lớn hơn hoặc nhỏ hơn giá trị thực.

Ví dụ: Dùng phản ứng không hoàn toàn sẽ luôn mắc số âm (-). Để khắc phục loại sai số này cần chọn lại phương pháp phân tích, nếu không thể chọn lại phương pháp, cần tính toán sai số của phương pháp hoặc làm mẫu kiểm tra với đối tượng chuẩn (chất chuẩn) và sau đó chỉnh lí kết quả phân tích theo sai số đã tính. Ví dụ: Khi phân tích N trong các hợp chất hữu cơ với các vòng thơm chứa N bằng phương pháp Kjedahl (Kjeldahl); thường quá trình công phá mẫu không chuyển hoá 100% N về NH_3 , vì thế phải sử dụng các hoá chất sạch có tính chất tương tự chất cần phân tích làm mẫu chuẩn. Phân tích mẫu chuẩn sẽ cho hệ số hiệu chỉnh để hiệu chỉnh kết quả phân tích trong thực tế.

*** Do sự thiên lệch của người làm phân tích:**

Sai số này do cá nhân người phân tích gây nên do thiếu kinh nghiệm hoặc có sự thiên vị khi quan sát và tiến hành thí nghiệm hoặc tính toán sai. Ví dụ: Khi chuẩn độ đã nhận biết sai về sự chuyển màu của chỉ thị. Để khắc phục loại sai số này người phân tích cần phải tự sửa mình cho các thao tác thật chuẩn xác.

c. Sai số đáng tiếc (sai số thô)

Sai số này thường lớn, không có qui luật và gây ảnh hưởng lớn đến kết quả cuối cùng.

Nguyên nhân gây ra sai số này là:

*** Do chọn phương pháp phân tích không ổn định:**

Ví dụ: Khi so màu đã chọn phản ứng kém bền với thời gian hoặc bị tác động của không khí hoặc khi phân tích theo phương pháp khối lượng kết tủa đã sử dụng kết tủa có khả năng hấp thụ chất bẩn quá lớn khó rửa sạch... Cách khắc phục là thay đổi phương pháp hoặc ổn định điều kiện đo...

*** Do người làm phân tích cầu thả, không cẩn thận:**

Như khi làm phân tích không tuân thủ qui trình, khi làm thí nghiệm đã đánh đổ, nhầm lẫn hoá chất; nhầm lẫn khi tính toán... Để khắc phục loại sai số này người phân tích cần phải tự sửa mình cho các thao tác thật chuẩn xác.

Trên quan điểm thực tiễn sai số cũng có thể được chia thành hai nhóm: sai số chỉnh lí được và sai số không chỉnh lí được. Sai số hệ thống do dụng cụ, thiết bị và hoá chất và sai số hệ thống do phương pháp là loại sai số chỉnh lí được thông qua con đường thực nghiệm hoặc thông qua tính toán. Sai số ngẫu nhiên là loại sai số khách quan không chỉnh lí được, song, nó rất nhỏ nên được chấp nhận. Sai số thô là sai số không chỉnh lí được và phải được loại ra khi tính toán kết quả.

1.2. Biểu diễn kết quả phân tích và sai số

a. Biểu diễn kết quả phân tích

Giả sử một đại lượng cần phân tích có giá trị thực là μ được xác định n lần với các kết quả của mỗi lần lặp lại là x_i ($i = 1, 2, \dots, n$), có thể biểu diễn sai số bằng sai số tuyệt đối hoặc sai số tương đối.

b. Sai số tuyệt đối

Sau khi đã loại trừ sai số thô, kết quả phân tích là giá trị trung bình (\bar{x}) của các kết quả thuộc những lần phân tích lặp lại:

$$\bar{x} = (\sum_{i=1}^n x_i)/n \quad (V-1)$$

Sai số tuyệt đối (ký hiệu là dx) sẽ là:

$$dx = \bar{x} - \mu \quad (V-2)$$

Như vậy, sai số tuyệt đối có thể mang dấu âm hoặc dương. Thường sai số tuyệt đối được biểu diễn dưới dạng giá trị tuyệt đối, tức

$$dx = | \bar{x} - \mu | \quad (V-3)$$

đơn vị của dx chính là đơn vị đo kết quả phân tích.

Sai số tuyệt đối thường được dùng khi biểu diễn kết quả phân tích dưới dạng khoảng xác định $\bar{x} \pm dx$, ví dụ: khi cân 100mg mẫu trên cân phân tích có sai số $\pm 0,1$ mg, thì lượng cân được là $100,0 \pm 0,1$ (mg).

Bằng sai số tuyệt đối có thể đánh giá độ chính xác của phép phân tích. Khi xác định một chỉ tiêu nào đó của một mẫu bằng các phương pháp khác nhau, thì phương pháp nào có sai số tuyệt đối nhỏ hơn sẽ có độ chính xác cao hơn. Ví dụ 1: khi cân 100,0mg mẫu trên 2 loại cân phân tích có sai số 0,1mg, tức $dx = 0,1$ mg và cân thường có sai số 1mg, tức $dx = 1$ mg, như vậy cân trên cân phân tích có độ chính xác cao hơn vì dx nhỏ hơn.

Tuy nhiên, khi xác định các chỉ tiêu khác nhau với các hàm lượng khác nhau thì sai số tuyệt đối không thể cho biết rõ thông tin về độ chính xác của phương pháp đo. Ví dụ 2: khi xác định mẫu chứa 60,01% SiO_2 và một mẫu khác chứa 0,10% As đều mắc sai số tuyệt đối $dx = 0,05\%$, rõ ràng không thể coi việc xác định As có độ chính xác như là xác định SiO_2 chỉ vì có dx như nhau.

Mặt khác không thể dùng sai số tuyệt đối để so sánh độ chính xác của các phân tích mà kết quả được biểu diễn với các đơn vị đo khác nhau. Ví dụ 3: so sánh kết quả phân tích của mẫu 1 có $x_1 = 40,0$ mg, $dx = 0,1$ mg với mẫu 2 có $x_2 = 20,00\%$ và $dx = 0,05\%$ là không thể thực hiện được.

Vì thế, để có thể đánh giá tốt hơn độ chính xác và để có thể so sánh các kết quả phân tích biểu diễn bằng các đơn vị đo khác nhau dùng sai số tương đối.

c. Sai số tương đối

Là tỉ số giữa sai số tuyệt đối và giá trị thực μ . Sai số tương đối được biểu diễn theo phần trăm $e\%$ hoặc sai số $\%$:

$$e\% = (dx/\mu).100 \quad (V-4)$$

Trong thực tế, thường không biết giá trị thực μ trừ khi phân tích mẫu chuẩn, vì thế sai số tương đối thường được biểu diễn dưới dạng:

$$e\% = (dx/\bar{x}).100 \quad (V-5)$$

Sai số tương đối thường dùng để biểu diễn độ chính xác của kết quả phân tích. Trong ví dụ 2 nêu trên, sai số e% của phân tích SiO₂ là 0,083%, của phân tích As là 50%, như vậy, việc phân tích SiO₂ là chính xác hơn phân tích As. Còn với ví dụ 3, cả hai phép đo đều mắc sai số tương đối 0,25%, như vậy có độ chính xác như nhau.

Như vậy, tùy theo yêu cầu mà biểu diễn kết quả phân tích với sai số tuyệt đối hoặc sai số tương đối.

2. LÍ THUYẾT VỀ SAI SỐ

Việc tính toán sai số phân tích theo các biểu thức V- 1 - V- 5, thường chỉ dùng cho tính toán kết quả từng công đoạn phân tích. Trong thực tế, khi tiến hành phân tích, người phân tích triển khai rất nhiều thao tác liên tiếp nhau để có kết quả cuối cùng. Mỗi thao tác mắc một sai số nhất định và sai số này thể hiện trong kết quả cuối cùng. Sự thể hiện của chúng được xác lập bằng lí thuyết sai số.

Nếu mỗi bước đi trong phân tích cho kết quả x_1, x_2, \dots, x_n , sai số dx của chúng là dx_1, dx_2, \dots, dx_n và sai số % của chúng là $e_{x1}, e_{x2}, \dots, e_{xn}$, kết quả cuối cùng của phân tích là y được biểu diễn như là hàm của các x_i : $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, lí thuyết sai số nói như sau:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n] \rightarrow$$

$$dy = (\delta y/\delta x_1).dx_1 + (\delta y/\delta x_2).dx_2 + \dots + (\delta y/\delta x_n).dx_n \text{ và}$$

$$e_y = (\delta \ln y/\delta x_1).dx_1 + (\delta \ln y/\delta x_2).dx_2 + \dots + (\delta \ln y/\delta x_n).dx_n$$

Như vậy, nếu quá trình phân tích là tổng đại số các công đoạn thì:

$$y = x_1 \pm x_2 \rightarrow dy = dx_1 + dx_2 \text{ và } e_y = dy/y \quad (V-$$

6)

Nếu quá trình phân tích là giá trị thu được nhân với hằng số thì:

$$y = kx \rightarrow dy = kdx \text{ và } e_y = e_x \quad (V-7)$$

Nếu quá trình phân tích là tích hoặc thương của các công đoạn thì:

$$y = x_1.x_2 \text{ hoặc } y = x_1/x_2 \rightarrow dy = e_y.y \text{ và } e_y = e_{x1} + e_{x2}$$

(V- 8)

Nếu quá trình phân tích là hàm mũ, hàm căn của các công đoạn thì:

$$y = x^n \rightarrow dy = n.x^{n-1}.dx \text{ và } e_y = ne_x \quad (V-9)$$

Việc áp dụng công thức nào hoặc tổ hợp các nhóm công thức phụ thuộc vào việc xác định các mối tương quan trong tiến hành phân tích. Ví dụ: khi cân mẫu, trước tiên phải cân bì (x_1) rồi cân bì + mẫu (x_2), khối lượng cân của mẫu $y = x_2 - x_1$. Nếu sai số của cân là $\pm dx$, áp dụng biểu thức V- 6 sẽ có: $dy = dx + dx = 2dx$, suy ra $e_y = [2dx/(x_2 - x_1)]100$.

Ứng dụng lí thuyết sai số có thể tính được sai số phân tích khi biết sai số của từng công đoạn và xác định được công đoạn nào gây ra sai số lớn nhất để có biện pháp làm giảm sai số phân tích.

Ví dụ: pha 1 lít dung dịch tiêu chuẩn CuSO₄.5H₂O 10⁻⁴M. Chọn lựa cách pha trong hai cách sau: 1 - pha trực tiếp từ lượng cân, 2- pha loãng từ dung dịch mẹ có nồng độ 10⁻³M, với việc sử dụng cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,1$ mg và các dụng cụ thủy tinh tiêu chuẩn, sai số cho phép 0,1%.

Cách 1: Khối lượng mol phân tử của CuSO₄.5H₂O là 249,685g, vậy lượng cân để pha 1 lít dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ 10⁻⁴M là: 249,685. 1. 10⁻⁴g tức 24,9685mg \approx 25,0mg,

như vậy sai số cân là: $2.0,1.100/25 = 0,8\%$ (theo biểu thức V- 6), quá lớn so với sai số cho phép 0,1%.

Cách 2: Lượng cân để pha 1lít dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ $10^{-3}M$ là: $249,685. 1.10^{-3}g$ tức $249,685mg \approx 249,7mg$, như vậy, sai số cân là: $2.0,1.100/249,7 = 0,08\%$ (theo biểu thức V- 6), nhỏ hơn sai số cho phép (0,1%). Nếu coi việc lấy 100ml dung dịch $10^{-3}M$ này rồi pha loãng thành 1000ml sẽ mắc sai số rất nhỏ so với sai số cho phép, thì theo các biểu thức V- 6 và V- 7 có sai số của cách pha thứ 2 là 0,08% chính là sai số cân, nhỏ hơn sai số cho phép.

Như vậy: *khí pha dung dịch có nồng độ quá nhỏ nên dùng phương pháp pha loãng từ dung dịch mẹ có nồng độ cao hơn để không mắc sai số cân quá lớn.*

3. ĐỘ ĐÚNG, ĐỘ CHÍNH XÁC VÀ ĐỘ TIN CẬY CỦA KẾT QUẢ PHÂN TÍCH

Đây là 3 chỉ tiêu đánh giá kết quả phân tích.

3.1. Độ đúng

Phân tích là đúng khi kết quả thu được trùng với giá trị thực. Sự sai lệch giữa kết quả thu được và giá trị thực thể hiện độ đúng của phép phân tích, giá trị này càng nhỏ thì độ đúng càng cao. Trong Hoá phân tích thường độ sai lệch này cho phép nhỏ hơn hay bằng 0,1%, ở những trường hợp cụ thể có thể cho phép cao hơn.

3.2. Độ chính xác

Một cách gọi khác đó là độ lặp lại hay độ hội tụ. Khi tiến hành phân tích nhiều lần lặp lại (i lần) một mẫu với một phương pháp, các kết quả phân tích thu được thường cũng khác nhau và khác với giá trị thực một trị số dx_i . Khoảng giá trị mà các kết quả x_i phân bố được gọi là độ hội tụ của phép phân tích. Nếu khoảng đó càng nhỏ, thì phép phân tích có độ hội tụ càng cao; còn khoảng đó càng lớn, thì độ hội tụ càng nhỏ hay độ phân tán cao (phép phân tích có thể mắc sai số thô).

3.3. Độ tin cậy

Độ tin cậy là tiêu chí phối hợp bởi độ đúng và độ hội tụ. Phép phân tích được coi là tin cậy cao, khi vừa cho kết quả có độ đúng cao và vừa có độ hội tụ cao của các giá trị x_i . Trong phân tích mẫu thực tế, đại bộ phận các mẫu không có trước giá trị thực μ cho nên thường chọn các phương pháp có độ hội tụ cao mặc dù có thể mắc sai số hệ thống. Còn phương pháp tuy cho kết quả đúng, nhưng, độ phân tán lớn không được chấp nhận, vì khó có cơ sở để đảm bảo rằng lần phân tích lặp lại tiếp theo sẽ vẫn cho độ đúng như cũ (vì thường chỉ có thể lặp lại một số lần rất hạn chế).

Độ đúng, độ hội tụ và độ tin cậy được ứng dụng trong việc xác định số lần phân tích nhắc lại tối thiểu cần thực hiện. Nếu phương pháp phân tích có độ hội tụ cao thì số lần nhắc lại có thể ít còn nếu có độ phân tán cao thì số lần nhắc lại phải nhiều. Thông thường, khi xây dựng phương pháp phân tích mới cần nhắc lại ít nhất 7 lần, còn khi phân tích với phương pháp đã được xác định (khi phân tích hàng loạt mẫu) có thể giảm số lần nhắc lại xuống 3 hoặc 2, vì chỉ trong những trường hợp nêu trên mới có thể dùng toán thống kê để xác định sai số thô, sai số hệ thống.

Hình H.1..5 Minh họa độ đúng, độ hội tụ: a- có độ đúng và độ hội tụ cao, b- không có độ đúng nhưng có độ hội tụ cao, c- có độ đúng nhưng không có độ hội tụ.

4. TÍNH TOÁN SAI SỐ HỆ THỐNG DO PHƯƠNG PHÁP

Như ở trên đã nói: sai số hệ thống do phương pháp có thể tính được và có thể sử dụng kết quả sai số tính được để kiểm tra phương pháp phân tích hoặc để chỉnh lí kết quả phân tích, nên việc tính toán sai số hệ thống là cần thiết.

Trong phương pháp phân tích hoá học hoặc hóa lí thường sử dụng các phản ứng hoá học thích hợp để tách hoặc chuyển hóa chất cần phân tích, song, do các phản ứng này không bao giờ hoàn toàn nên có ảnh hưởng đến độ chính xác của phép phân tích. Hai nguyên nhân chính gây sai số hệ thống do phương pháp thường gặp trong Hóa phân tích là:

- Do sự cân bằng của phản ứng hoá học.
- Do kết thúc phản ứng không đúng điểm tương đương, ví dụ: chỉ thị phản ứng không đúng điểm tương đương.

4.1. Sai số hệ thống do sự cân bằng của phản ứng hoá học gây nên

Tất cả các phản ứng hoá học xảy ra, ví dụ giữa hai chất A (chất cần phân tích) và chất B (thuốc thử) theo phương trình (V- a), đều có sự cân bằng làm cho phản ứng không hoàn toàn.



a)

Sự cân bằng này được đặc trưng bởi hằng số cân bằng K:

$$K = [AB_n] / [A] [B]^n \quad (V-$$

10)

(trong phản ứng tạo kết tủa BA_n thì K được thay bằng T và có $K = 1/T$).

Do vậy, sau phản ứng luôn có một lượng chất A dư và đây chính là nguồn sai số và được gọi là sai số do phương pháp. Sai số này có thể tính lí thuyết được từ biểu thức V- 10. Từ biểu thức V- 10 có:

$$[A] = [AB_n] / K[B]^n \quad (V- 11)$$

Nếu gọi nồng độ phân tích của chất A là C_A , sẽ có:

$$C_A = [A] + [AB_n]$$

thay biểu thức này vào biểu thức V- 11 được:

$$[A] = (C_A - [A]) / K.[B]^n \approx C_A / K.[B]^n \quad (V-$$

12)

nếu coi $[A] \ll C_A$.

Như vậy, sai số tương đối của phương pháp do phản ứng xảy ra không hoàn toàn sẽ là:

$$(V-13) \quad e\% = 100[A]/C_A = 100/K[B]^n$$

(trong phản ứng tạo kết tủa BA_n , $e\% = T \cdot 100/[B]^n$).

Nếu gọi nồng độ chất A khi chưa phân tích là C_A^0 , thể tích dung dịch ban đầu là V_0 và thể tích dung dịch lúc đạt cân bằng là V_{cb} thì sai số tương đối còn được biểu diễn như sau:

$$(V-14) \quad e\% = 100[A] \cdot V_{cb} / C_A^0 \cdot V_0$$

Từ hai biểu thức V-13 và V-14 cho thấy muốn phản ứng xảy ra “hoàn toàn” hay sai số nhỏ nhất cho phép thì cần có K lớn, [B] lớn (hay phải dùng thuốc thử dư) và không nên làm loãng quá đi dung dịch khi phân tích.

Nhận xét này được ứng dụng nhiều trong phương pháp tách bằng sự tạo kết tủa, bằng sự tạo phức, bằng sự chiết... nhằm thiết lập điều kiện cần đủ cho sự cân bằng xảy ra.

Ví dụ 1: Để phản ứng V- a xảy ra “hoàn toàn” với sai số $e \approx 0,1\%$ thì K_{AB} phải là bao nhiêu, nếu không dùng dư thuốc thử B, $C_A^0 = 0,1M$, $V_0 = 100ml$, $V_{cb} = 200ml$.

Giải:

Theo bài ra có phương trình: $A + B = AB$. Do không dùng dư thuốc thử nên tại điểm cân bằng: $[A] = [B]$, từ biểu thức V-14 có:

$$0,1 \geq 100([A] \cdot 200)/(0,1 \cdot 100) \rightarrow [A] \leq 5 \cdot 10^{-5} \quad (M)$$

tức $[B] \leq 5 \cdot 10^{-5}M$

thay $[B] \leq 5 \cdot 10^{-5}M$ vào biểu thức V-13 có $K \geq 2 \cdot 10^7$.

Ví dụ 2: Khi làm kết tủa 96 mg ion SO_4^{2-} bằng $BaCl_2$ tại pH = 4, thì sai số phân tích do phản ứng không hoàn toàn là bao nhiêu? Nếu $[Ba^{2+}]_{dur} = 10^{-5} M$, $V = 200ml$, $T_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Giải:



$T_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$. Từ đó có:

$$[SO_4^{2-}] = T_{BaSO_4}/[Ba^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-10}/10^{-5} \approx 10^{-5}$$

Do đó sai số $e\%$ là:

$$e\% = 100\{[SO_4^{2-}] \cdot V \cdot M_{SO_4^{2-}}\} / w_{SO_4^{2-}} = 100 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2 \cdot 96 / 96 \cdot 10^{-3} = -0,2\%$$

4.2. Sai số hệ thống do chỉ thị gây nên

Trong quá trình phân tích, nhất là trong chuẩn độ thường dùng chỉ thị để xác định điểm tương đương (hoặc điểm kết thúc chuẩn độ) của phản ứng V- a. Nếu chỉ thị phản ứng đúng điểm tương đương sẽ có sai số bằng không, song, thường chỉ thị phản ứng trước hoặc sau điểm tương đương gây nên sai số chỉ thị và sai số này mang tính chất sai số hệ thống.

Sai số chỉ thị có thể tính được và kết quả của phép tính này cho cách chọn chỉ thị thích hợp và cách thao tác thích hợp. Trong chuẩn độ, có thể tính sai số tương đối $e\%$ theo biểu thức III- 2.

Việc tính toán sai số được tiến hành theo các bước sau:

Bước 1: Từ chỉ thị đã dùng tính trị số chuẩn độ tại điểm kết thúc (pT_{kt} : pH_{kt} , E_{kt} pX_{kt} ...) theo các biểu thức III- 72, III- 74, III- 76 và II- 4.

Bước 2: Từ phản ứng chuẩn độ tính chỉ số chuẩn độ tại điểm tương đương (pT : pH_{td} , E_{td} , $pX_{td}...$).

Bước 3: So sánh pT_{kt} và pT để chọn biểu thức tính pT_{kt} (theo mục 3. 6 chương III)

Bước 4: Từ biểu thức toán đã chọn tính thể tích dung dịch tiêu chuẩn đã dùng và cuối cùng tính sai số (theo III- 2). *Lưu ý: Dư dung dịch tiêu chuẩn mắc sai số hệ thống dương (+), dư chất cần xác định mắc sai số hệ thống âm (-).*

Ví dụ 1: Khi chuẩn độ 20ml NH_4OH 0,1N bằng HCl 0,1N đã dùng metyl đỏ ($pK_a = 5$) làm chỉ thị. Hãy tính sai số chuẩn độ. Cho $pK_{bNH_4OH} = 4,74$.

Giải:

Bước 1: Tính pH_{kt} : Dùng chuẩn độ khi chỉ thị đổi màu (vàng \rightarrow đỏ) hay khi đạt màu đỏ bền, tức ở 2 giá trị $pH = pK_a \pm 1$: $pH = 6$ và $pH = 4$.

Bước 2: Tính pH_{td} theo biểu thức III- 43:

$$pH_{td} = 7 - (1/2) pK_b - (1/2) \lg C_m = 7 - 4,74/2 - (1/2) \lg \{ (V_{NH_4OH} \cdot N_{NH_4OH}) / [V_{NH_4OH} (V_{NH_4OH} \cdot N_{NH_4OH} / N_{HCl})] \} = 5,28$$

Bước 3: So sánh pH_{kt} và pH_{td} :

$pH_{kt} = 6 > pH_{td} \rightarrow$ dư NH_4OH , kết thúc trước điểm tương đương, vậy mắc sai số hệ thống -.

$pH_{kt} = 4 < pH_{td} \rightarrow$ dư HCl , kết thúc sau điểm tương đương, vậy sai số hệ thống +.

Bước 4: Tính độ lớn của sai số:

a) Tại $pH_{kt} = 6$: Sử dụng biểu thức III- 42:

$$pH = pK_a - \lg \{ [NH_4Cl] / [NH_4OH] \} = 14 - 4,74 - \lg [V_{HCl} \cdot N_{HCl} / (V_{NH_4OH} \cdot N_{NH_4OH} - V_{HCl} \cdot N_{HCl})] \rightarrow 6 = 9,26 + \lg \{ [(V_{NH_4OH} \cdot N_{NH_4OH}) / V_{HCl} \cdot N_{HCl}] - 1 \}$$

Thay số vào tính, có:

$$V_{HCl} = 20 / (1 + 5,5 \cdot 10^{-4}) \rightarrow e\% = 100 \{ [20 / (1 + 5,5 \cdot 10^{-4})] - 20 \} / 20 = 0,06 \%$$

b) Tại $pH_{kt} = 4$: Sử dụng biểu thức III- 38 :

$pH_{kt} = 4 = - \lg [(V_{HCl} \cdot N_{HCl} - V_{NH_4OH} \cdot N_{NH_4OH}) / (V_{HCl} + V_{NH_4OH})]$, thay số vào sẽ có:

$$V_{HCl} = 20,04 \text{ ml} \rightarrow e\% = [(20,04 - 20) / 20] \cdot 100 = +0,2\%$$

Ví dụ 2: Chuẩn độ 20ml ion Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch ion Ce^{4+} 0,1N trong môi trường axit với chỉ thị $[Fe(II)(O\text{-phenanthrolin})_2]^{2+}$ ($ox + 1e = kh$). Hãy tính sai số chuẩn độ. Cho $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$, $E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44V$, $E^{\circ}_{Indox/Indkh} = 1,11V$.

Giải:

Bước 1: Tính E_{kt} : ứng dụng biểu thức III-74. Khi dùng chuẩn độ dung dịch chuyển từ màu đỏ sang màu xanh hoặc màu xanh bền, tức ở 2 giá trị $E_{kt1} = 1,11 - 0,059 \approx 1,05$ và $E_{kt2} = 1,11 + 0,059 \approx 1,17$.

Bước 2: Tính E_{td} : ứng dụng biểu thức III- 53, thay số sẽ có:

$$E_{td} = (E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}) / 2 = (0,77 + 1,34) / 2 = 1,10$$

Bước 3: So sánh E_{kt} với E_{td} thấy $E_{kt1} < E_{td}$, như vậy, dư ion Fe^{2+} (mắc sai số -); $E_{kt2} > E_{td}$, như vậy, dư ion Ce^{4+} (mắc sai số +).

Bước 4: Tính sai số:

+ Tại $E_{kt1} = 1,05V$: Sử dụng biểu thức III- 52, thay số có:

$$E_{kt1} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg [V_{Ce^{4+}} \cdot N_{Ce^{4+}} / (V_{Fe^{2+}} \cdot N_{Fe^{2+}} - V_{Ce^{4+}} \cdot N_{Ce^{4+}})] \rightarrow 1,05 = 0,77 + 0,059 \lg [V_{Ce^{4+}} / (20 - V_{Ce^{4+}})] \rightarrow V_{Ce^{4+}} \approx 20 \text{ ml. Như vậy, } e\% \approx 0\%.$$

+ Tại $E_{kt2} = 1,17V$: Sử dụng biểu thức III- 54, thay số có:

$$E_{kt2} = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059 \lg[(V_{Ce^{4+}} \cdot N_{Ce^{4+}} - V_{Fe^{2+}} \cdot N_{Fe^{2+}}) / (V_{Fe^{2+}} \cdot N_{Fe^{2+}})]$$

$\rightarrow 1,17 = 1,44 + 0,059 \lg[(V_{Ce^{4+}} - 20)/20] \rightarrow V_{Ce^{4+}} \approx 20ml$. Như vậy $e\% \approx 0\%$.

Ví dụ 3: Lấy 50 ml dung dịch chứa Cl^- , cho vào đây 0,55 ml K_2CrO_4 0,1M và chuẩn độ xác định Cl^- bằng 5 ml $AgNO_3$ 0,01N. Hãy tính sai số chuẩn độ này! Cho $T_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $T_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Giải:

Bước 1: Tính pCl_{kt} :

$[CrO_4^{2-}] = (0,55 \cdot 10^{-1}) / (50 + 0,55 + 5) \approx 10^{-3} M$, suy ra: $[Ag^+]$ cần để kết tủa Ag_2CrO_4 là:

$$[Ag^+] = \{T_{Ag_2CrO_4} / [CrO_4^{2-}]\}^{1/2} \approx 10^{-4,5} M \rightarrow pAg = 4,5 \rightarrow pCl_{kt} \approx 5,5.$$

Bước 2: Tính pCl_{td} :

$$[Cl^-]_{td} = (T_{AgCl})^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-5} \rightarrow pCl = 4,88 = pAg$$

Bước 3: So sánh pCl_{kt} và pCl_{td} cho thấy $pCl_{kt} > pCl_{td}$, tức điểm kết thúc xảy ra sau điểm tương đương.

Bước 4: Tính sai số:

$pAg = -\lg[(V_{Ag^+} \cdot N_{Ag^+} - V_{Cl^-} \cdot N_{Cl^-}) / (V_{Ag^+} + V_{Cl^-})]$. Thay số có:

$$pAg = 4,5 = -\lg[(5 \cdot 0,01 - 50 \cdot N_{Cl^-}) / 55] \rightarrow N_{Cl^-} = 9,65 \cdot 10^{-4} N.$$

Sai số $e\%$ là:

$$e\% = 100 \cdot (V_{Ag^+} \cdot N_{Ag^+} - V_{Cl^-} \cdot N_{Cl^-}) / (V_{Cl^-} \cdot N_{Cl^-}) = 100 \cdot (5 \cdot 0,01 - 50 \cdot 9,65 \cdot 10^{-4}) / (50 \cdot 9,65 \cdot 10^{-4}) = 3,62\%$$

Câu hỏi ôn tập

1. Sai số phân tích là gì? Sự phân loại sai số và các cách biểu diễn sai số?
2. Lí thuyết về sai số? Ứng dụng lí thuyết này?
3. Độ đúng, độ chính xác, độ tin cậy của kết quả phân tích? Ứng dụng các tiêu chuẩn này trong việc xác định cách tiến hành phân tích?
4. Cách tính sai số hệ thống?

Bài tập

1. Sau khi làm kết tủa 80mg ion Ca^{2+} bằng $(NH_4)_2C_2O_4$ tại $pH = 10$, kết tủa được rửa 5 lần mỗi lần 10ml nước. Hãy tính sai số phân tích ion Ca^{2+} do sự hoà tan của kết tủa khi rửa! Cho $T_{CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$. (Đáp số: -0,12%).
2. Tính sai số khi chuẩn độ 20 ml dung dịch CH_3COOH 0,1N bằng dung dịch $NaOH$ 0,1N với việc sử dụng phenolphtalein ($pK_a = 9$) làm chỉ thị điểm kết thúc chuẩn độ. Cho pK_a của $CH_3COOH = 4,76$. (Đáp số: tại $pH 8$: -4%, tại $pH 10$: +0,2%).
3. Tính sai số khi chuẩn độ 20 ml dung dịch HCl 0,1N bằng dung dịch $NaOH$ 0,1N khi kết thúc chuẩn độ ở: a) $pH = 4$; b) $pH = 10$. (Đáp số: -0,2%, +0,2%)
4. Chuẩn độ 20 ml dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch tiêu chuẩn Ce^{4+} 0,1N với chỉ thị benzidin ($ox + e = kh$) sẽ mắc sai số là bao nhiêu? Biết: $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$, $E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,44V$, $E^{\circ}_{Indox/Indkh} = 0,92$. (Đáp số: 1. 0,3%, 2. $\approx 0\%$)

5. Chuẩn độ 20 ml dung dịch NaCl 0,1N bằng dung dịch tiêu chuẩn AgNO₃ 0,1N với chỉ thị K₂CrO₄ có nồng độ trong dung dịch trước khi chuẩn độ là 0,1 M thì sẽ mắc sai số là bao nhiêu? Biết: $T_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $T_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$. (Đáp số: 0,02%)
6. Nếu chiết 100mmol chất X từ 200 ml dung dịch nước bằng 50ml dung môi hữu cơ thì sai số thu hồi chất X là bao nhiêu? Biết hằng số phân bố thực nghiệm $K' = 10$. (Đáp số: 28,6%).
7. Để kiểm tra phương pháp Kejdal xác định N đã cân 5 mẫu mỗi mẫu là 0,1320g (NH₄)₂SO₄ tinh khiết và đem phân tích. Kết quả thu được như sau: 0,0275g, 0,0279g, 0,0281g, 0,0277g, 0,0275g. Hãy tính sai số tuyệt đối, sai số tương đối của phương pháp! (Đáp số: d = 0,0026g, sai số% 0,93%).

Tài liệu tham khảo

- Alexcep V. N. (1971):** *Phân tích định lượng, tập I, II, III*. NXB Giáo dục, Hà Nội.
- Nguyễn Thạc Cát, Từ Vọng Nghi, Đào Hữu Vinh (1980):** *Cơ sở lý thuyết Hoá học phân tích*. NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội.
- Eckschlager K. (1971):** *Chyby chemických rozboru (tiếng Tiệp) (Sai số phân tích hoá học)*. NXB Tài liệu kỹ thuật, Praha.
- Trần Tứ Hiếu (1973):** *Giáo trình Hoá phân tích, tập I, II*. Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội.
- Holzbecher Z. và các tác giả (1968):** *Analytická chemie (tiếng Tiệp) (Hoá phân tích)*. NXB Tài liệu kỹ thuật, Praha.
- Lialikov Iu. X. (1974):** *Những phương pháp phân tích hoá lý (tiếng Nga)*. NXB Hoá học, Maxcova.
- Lurie Ju. (1975):** *Handbook of Analytical Chemistry*. Mir Publishers, Moscow.
- Murasova V. I., Tananaeva A. N., Khobiakova R. Ph. (1976):** *Phân tích định tính riêng (tiếng Nga)*. NXB Hoá học, Maxcova.
- Hồ Viết Quý (2001):** *Phân tích lý hoá*. NXB Giáo dục, Hà Nội.
- Nguyễn Trường Sơn, Hoàng Xuân Lạc (1991):** *Giáo trình Hoá vô cơ - phân tích*. NXB Đại học và giáo dục chuyên nghiệp, Hà Nội.
- Nguyễn Văn Tấu, Vũ Văn Soan (1990):** *Giáo trình Cơ sở lý thuyết Hoá học*. NXB Đại học và giáo dục chuyên nghiệp, Hà Nội.
- Phạm Ngọc Thuy, Phạm Hồng Anh (1996):** *Giáo trình Hoá phân tích*. Trường Đại học Nông nghiệp I.

Các bảng phụ lục

<i>Phụ lục 1: Tích số tan của một số kết tủa</i>					
<i>Tên hợp chất</i>	<i>Tích số tan (T)</i>	<i>-lgT</i>	<i>Tên hợp chất</i>	<i>Tích số tan (T)</i>	<i>-lgT</i>
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28	CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	11,09	Cu ₂ C ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,50
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95	FeCO ₃	$3,47 \cdot 10^{-11}$	10,46
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	6,70
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,3
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,50
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,00	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,89
AlPO ₄	$5,8 \cdot 10^{-19}$	18,24	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29	HgO	$3,0 \cdot 10^{-26}$	25,52
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96	HgS (đen)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93	HgS (đỏ)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,10

BaSO ₄	1,1.10 ⁻¹⁰	9,97	MgF ₂	6,5.10 ⁻⁹	8,19
CaCO ₃	4,8.10 ⁻⁹	8,32	MgNH ₄ PO ₄	2,5.10 ⁻¹³	12,60
CaC ₂ O ₄	2,3.10 ⁻⁹	8,64	Mg(OH) ₂	6,0.10 ⁻¹⁰	9,22
CaCrO ₄	7,1.10 ⁻⁴	3,15	Mg ₃ (PO ₄) ₂	1,0.10 ⁻¹³	13,00
CaF ₂	4,0.10 ⁻¹¹	10,40	MnCO ₃	1,8.10 ⁻¹¹	10,74
Ca(OH) ₂	5,5.10 ⁻⁶	5,26	MnC ₂ O ₄	5,0.10 ⁻⁶	5,30
Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0.10 ⁻²⁹	28,70	MnNH ₄ PO ₄	1,0.10 ⁻¹²	12,00
CaSO ₄	9,1.10 ⁻⁶	5,04	Mn(OH) ₂	1,9.10 ⁻¹³	12,72
CdCO ₃	5,2.10 ⁻¹²	11,30	MnS	2,5.10 ⁻¹⁰	9,60
CdC ₂ O ₄	1,5.10 ⁻⁸	7,80	NiCO ₃	1,3.10 ⁻⁷	6,87
Cd(OH) ₂	5,9.10 ⁻¹⁵	14,23	NiC ₂ O ₄	4,0.10 ⁻¹⁰	9,40
CdS	7,9.10 ⁻²⁷	26,10	Ni(OH) ₂	2,0.10 ⁻¹⁵	14,70
CoCO ₃	1,4.10 ⁻¹³	12,84	NiS α	3,2.10 ⁻¹⁹	18,50
CoC ₂ O ₄	6,3.10 ⁻⁸	7,20	NiS β	1,1.10 ⁻²⁴	24,00
Co(OH) ₂	2,0.10 ⁻¹⁵	14,80	PbCO ₃	7,4.10 ⁻¹⁴	13,13
CoS α	4,0.10 ⁻²¹	20,4	PbC ₂ O ₄	4,8.10 ⁻¹⁰	9,32
CoS β	2,0.10 ⁻²⁵	24,70	PbCl ₂	1,6.10 ⁻⁵	4,79
Cr(OH) ₃	6,3.10 ⁻³¹	30,20	PbCrO ₄	1,8.10 ⁻¹⁴	13,75
CrPO ₄ (tím)	1,0.10 ⁻¹⁷	17,00	Pb(OH) ₂	1,1.10 ⁻²⁰	19,96
CrPO ₄ (lục)	2,4.10 ⁻²³	22,62	PbS	2,5.10 ⁻²⁷	26,60

Phụ lục 1: Tích số tan của một số kết tủa (tiếp)

Tên hợp chất	Tích số tan (T)	-lgT	Tên hợp chất	Tích số tan (T)	-lgT
PbSO ₄	1,6.10 ⁻⁸	7,80	Zn(OH) ₂	7,1.10 ⁻¹⁸	17,15
PbClF	2,8.10 ⁻⁹	8,55	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1.10 ⁻³³	32,04
ZnCO ₃	1,4.10 ⁻¹¹	10,84	ZnS α	2,5.10 ⁻²²	21,60
ZnC ₂ O ₄	1,5.10 ⁻⁹	8,80	ZnS β	1,6.10 ⁻²⁴	23,80

Phụ lục 2: Hằng số axit, hằng số bazơ của một số axit, bazơ

Tên axit	K _a	pK _a
Axetic CH ₃ COOH	1,74.10 ⁻⁵	4,76
Benzoic C ₆ H ₅ COOH	6,2.10 ⁻⁵	4,21
Boric H ₃ BO ₃	K _{a1} 5,8.10 ⁻¹⁰	9,24
Cacbonic H ₂ CO ₃	K _{a1} 4,5.10 ⁻⁷ K _{a2} 4,8.10 ⁻¹¹	6,35 10,32
Cloaxetic Cl CH ₂ COOH	1,4.10 ⁻³	2,86
Etylendiamintetraaxetic (HOOCCH ₂) ₂ N-CH ₂ -CH ₂ - N(CH ₂ COOH) ₂	K _{a1} 1,0.10 ⁻² K _{a2} 2,1.10 ⁻³ K _{a3} 5,4.10 ⁻⁷	1,99 2,67 6,27

	$K_{a4} 1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
Focmic HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_{a1} 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_{a2} 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Photphoric H_3PO_4	$K_{a1} 7,6 \cdot 10^{-3}$ $K_{a2} 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_{a3} 4,2 \cdot 10^{-13}$	2,12 7,21 12,38
o- Phtalic $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$K_{a1} 1,1 \cdot 10^{-3}$ $K_{a2} 4,0 \cdot 10^{-6}$	2,95 5,40
Salixylic $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,95
Sunphuric H_2SO_4	$K_{a2} 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,94
Tartric $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$K_{a1} 9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_{a2} 4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Xitric $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	$K_{a1} 7,4 \cdot 10^{-4}$ $K_{a2} 1,8 \cdot 10^{-5}$ $K_{a3} 4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,76 6,40

Phụ lục 2: Hằng số axit, hằng số bazơ của một số axit, bazơ (tiếp)

Tên bazơ	K_b	pK_b
Amoni hidroxit NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38
Dimetylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Hidrazin N_2H_4	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01
Hidroxyamin NH_2OH	$9,6 \cdot 10^{-6}$	8,02
8-Hidroxychinolin $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,99
Piridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82

Phụ lục 3: Thế oxi hoá tiêu chuẩn của một số chất ở 25°C

Nguyên tố	Dạng oxi hoá	+ne	Dạng khử	E^0, V
Ag	Ag^+	+e	Ag	+0,7994
	AgBr	+e	$\text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,071
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	+e	$\text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29
	AgCl	+e	$\text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,224
	AgI	+e	$\text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
Al	Al^{3+}	+3e	Al	-1,66

	AlF_6^{3-}	+3e	$\text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
Ba	Ba^{2+}	+2e	Ba	-2,90
Br	Br_2	+2e	2Br^-	+1,087
Ca	Ca^{2+}	+2e	Ca	-2,87
Cd	Cd^{2+}	+2e	Cd	-0,402
	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	+2e	$\text{Cd} + 4\text{CN}^-$	--1,09
	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	+2e	$\text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
Ce	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$	+1e	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	+1,44
Cl	Cl_2	+2e	2Cl^-	+1,359
Co	Co^{2+}	+2e	Co	-0,28
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+2e	$\text{Co} + 6\text{NH}_3$	-0,42
Cr	Cr^{3+}	+3e	Cr	-0,41
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+6e	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
Cu	Cu^{2+}	+2e	Cu	+0,337
	Cu^{2+}	+e	Cu^+	+0,153
	Cu^+	+e	Cu	+0,521
	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	+2e	$\text{Cu} + 4\text{CN}^-$	-0,43
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	+2e	$\text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07
F	F_2	+2e	2F^-	+0,287
Phụ lục 3: Thế oxi hoá tiêu chuẩn của một số chất ở 25°C (tiếp)				
Nguyên tố	Dạng oxi hoá	+ne	Dạng khử	E°, V
Fe	Fe^{3+}	+e	Fe^{2+}	+0,771
	Fe^{3+}	+3e	Fe	-0,036
	Fe^{2+}	+2e	Fe	-0,440
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	+e	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,356
H	2H^+	+2e	H_2	0,0000
Hg	2Hg^{2+}	+2e	Hg_2^{2+}	+0,907
	Hg^{2+}	+2e	Hg	+0,850
	Hg_2^{2+}	+2e	2Hg	+0,792
	Hg_2Cl_2	+2e	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,2680
	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	+2e	$\text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
I	I_2	+2e	2I^-	+0,536
	I^{3-}	+2e	3I^-	+0,545
K	K^+	+e	K	-2,925
Mg	Mg^{2+}	+2e	Mg	-2,37
Mn	Mn^{2+}	+2e	Mn	-1,19
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5e	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
N	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+e	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+3e	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	+8e	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
Na	Na^+	+e	Na	-2,713
Ni	Ni^{2+}	+2e	Ni	-0,23
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+2e	$\text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0,49

O	$O_2 + 4H^+$	+4e	$2H_2O$	+1,229
	$O_2 + 2H^+$	+2e	H_2O_2	+0,682
	$O_2 + 2H_2O$	+2e	$4OH^-$	+0,401
	$H_2O_2 + 2H^+$	+2e	$2H_2O$	+1,77
	$O_3 + H_2O$	+2e	$O_2 + 2OH^-$	+1,24
Pb	Pb^{2+}	+2e	Pb	-0,126
	$PbBr_2$	+2e	$Pb + 2Br^-$	-0,274
	$PbCl_2$	+2e	$Pb + 2Cl^-$	-0,266
	PbI_2	+2e	$Pb + 2I^-$	-0,0,346
S	S	+2e	S^{2-}	-0,48
	$S + 2H^+$	+2e	H_2S	+0,14
	$S_4O_6^{2-}$	+2e	$2S_2O_3^{2-}$	+0,09
	$SO_4^{2-} + 8H^+$	+6e	$S + 4H_2O$	+0,36
	$SO_4^{2-} + 4H_2O$	+6e	$S + 8OH^-$	-0,75
	$SO_4^{2-} + 10H^+$	+8e	$H_2S + 4H_2O$	+0,31
Sn	Sn^{2+}	+2e	Sn	-0,14
	Sn^{4+}	+e	Sn^{2+}	+0,15

Phụ lục 3: Thế oxi hoá tiêu chuẩn của một số chất ở 25°C (tiếp)

Nguyên tố	Dạng oxi hoá	+ne	Dạng khử	E^0, V
Zn	Zn^{2+}	+2e	Zn	-0,763
	$Zn(CN)_4^{2-}$	+2e	$Zn + 4CN^-$	--1,26
	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	+2e	$Zn + 4NH_3$	-1,04

Phụ lục 4: Bước sóng ánh sáng và màu của chúng

Bước sóng ánh sáng (nm)	Màu sắc ánh sáng bị hấp thụ	ánh sáng bổ sung
400 – 450	Tím	Vàng lục
450 – 480	Xanh	Vàng
480 – 490	Xanh lục	Da cam
490 – 500	Lục xanh	Đỏ
500 – 560	Lục	Đỏ gạch
560 – 575	Vàng lục	Tím
575 - 590	Vàng	Xanh
590 - 625	Da cam	Xanh lục
625 - 750	Đỏ	Lục xanh

Chú thích: ánh sáng bị hấp thụ + ánh sáng bổ sung = ánh sáng trắng

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG NGHIỆP HÀ NỘI

NGUYỄN TRƯỜNG SƠN (Chủ biên)
NGUYỄN THỊ HỒNG LINH, BÙI THẾ VĨNH

GIÁO TRÌNH
HOÁ PHÂN TÍCH

NHÀ XUẤT BẢN NÔNG NGHIỆP

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG NGHIỆP HÀ NỘI

NGUYỄN TRƯỜNG SƠN (Chủ biên)
NGUYỄN THỊ HỒNG LINH, BÙI THẾ VĨNH

GIÁO TRÌNH

HOÁ PHÂN TÍCH

**NHÀ XUẤT BẢN NÔNG NGHIỆP
HÀ NỘI - 2007**