

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HỒ CHÍ MINH

---

---

TS. NGUYỄN VĂN SỨC - Ths. HỒ THỊ YÊU LY

PHÂN TÍCH  
MÔI TRƯỜNG

(Lưu hành nội bộ)

TP. Hồ Chí Minh, 2006

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HỒ CHÍ MINH**

---

---

**TS. NGUYỄN VĂN SỨC - Ths. HỒ THỊ YÊU LY**

**PHÂN TÍCH  
MÔI TRƯỜNG**

**(Lưu hành nội bộ)**

**TP. Hồ Chí Minh, 2006**

## MỤC LỤC

NỘI DUNG	Trang
<b>Phân 1</b>	1
<b>CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC PHÂN TÍCH</b>	
<b>(phân tích định lượng)</b>	
<b>Chương I</b>	
<b>ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH</b>	
I.1. ĐỐI TƯỢNG, NHIỆM VỤ, NGUYÊN TẮC CỦA PHÂN TÍCH	2
<b>ĐỊNH LƯỢNG</b>	
I.1.1. Đối tượng, nhiệm vụ	
I.1.2. Nguyên tắc	3
I.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG	4
I.2.1. Phân loại theo lượng mẫu phân tích hay kỹ thuật phân tích	
I.2.2. Phân loại theo bản chất của phương pháp	5
<b>Chương II</b>	7
<b>PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRONG LƯỢNG</b>	
II.1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA PHÂN TÍCH TRONG LƯỢNG	
II.1.1. Bản chất của phương pháp phân tích trọng lượng	
II.1.2. Nguyên tắc của phương pháp	
II.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA	9
II.2.1. Sự tạo thành kết tủa	
II.2.1.1. Nhắc lại một số khái niệm	
II.2.1.2. Các giai đoạn của quá trình tạo thành kết tủa	11
II.2.2. Dung dịch keo	12
II.2.2.1. Đặc điểm của hạt keo	
II.2.2.2. Sự pepty hóa	14
II.2.3. Sự凝聚 bẩn	
II.2.3.1. Sự cộng kết	
II.2.3.2. Sự kết tủa theo	15
II.3. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN VÀ ĐIỀU KIỆN ĐỂ TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH THEO PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA	
II.3.1. Các thao tác cơ bản	
II.3.2. Điều kiện để tiến hành phân tích theo phương pháp kết tủa	18
II.3.2.1. Thuốc kết tủa	
II.3.2.2. Lượng chất phân tích	19

<i>II.3.2.3. Nồng độ thuốc thử</i>	
<i>II.3.3. Dạng kết tủa và dạng cân</i>	20
<i>II.3.3.1. Yêu cầu của dạng kết tủa</i>	
<i>II.3.3.2. Yêu cầu của dạng cân</i>	
<i>II.4. CÁC PHÉP TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG</i>	21
<i>II.4.1. Mẫu ở dạng rắn</i>	
<i>II.4.2. Mẫu ở dạng dung dịch</i>	22
<i>II.5. PHẠM VI ÁP DỤNG</i>	23
<i>II.6. ỨNG DỤNG</i>	
<i>II.6.1. Định độ ẩm, nước kết tinh, chất dễ bay hơi, độ tro và chất mất khi nung</i>	
<i>II.6.2. Định lượng bằng cách tạo tủa</i>	24
<i>II.7. BÀI TẬP</i>	25
<b>Chương III</b>	27
<b>CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH</b>	
<b>( PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CHUẨN ĐỘ )</b>	
<i>III.1. NGUYÊN TẮC VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM</i>	
<i>III.1.1. Nguyên tắc</i>	
<i>III.1.2. Các khái niệm</i>	
<i>III.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH</i>	28
<i>III.2.1. Phương pháp axit bazơ</i>	29
<i>III.2.2. Phương pháp oxy hóa khử</i>	
<i>III.2.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức</i>	
<i>III.2.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa</i>	
<i>III.3. MỘT SỐ PHÉP TÍNH CẦN THIẾT TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH</i>	30
<i>III.3.1. Đương lượng (D)</i>	
<i>III.3.2. Các cách biểu diễn nồng độ</i>	31
<i>III.3.3. Định luật đương lượng</i>	32
<b>Chương IV</b>	35
<b>PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT BAZƠ</b>	
<b>(Phương pháp trung hòa)</b>	
<i>IV.1. BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA</i>	
<i>IV.2. CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT BAZӨ</i>	
<i>IV.2.1. Khái niệm</i>	
<i>IV.2.2. Lý thuyết về sự đổi màu của chỉ thị</i>	36
<i>IV.2.3. Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị axit – bazơ</i>	37

IV.2.3. Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị axit – bazơ	38
IV.2.5. Nguyên tắc chọn chỉ thị	39
<b>IV.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG</b>	
IV.4. NGUYÊN TẮC XÂY DỰNG ĐƯỜNG ĐỊNH PHÂN AXIT-BAZƠ	40
<b>IV.5. CÁC TRƯỜNG HỢP ĐỊNH PHÂN</b>	
IV.5.1. Định phân dung dịch axit mạnh bằng bazơ mạnh hay ngược lại	
IV.5.1.1. Khảo sát đường định phân	41
IV.5.1.2. Chọn chất chỉ thị để xác định điểm tương đương	44
IV.5.1.3. Điều kiện định phân	
IV.5.1.4. Sai số chuẩn độ	45
IV.5.2. Định phân axit yếu bằng bazơ mạnh (hoặc ngược lại)	
IV.5.2.1. <i>Tính pH của dung dịch trong quá trình định phân</i>	
IV.5.2.2. Đường định phân	49
IV.5.2.3. <i>Chọn chất chỉ thị</i>	50
IV.5.3. Định phân bazơ yếu bằng axit mạnh (hay ngược lại)	
IV.5.3. 1. <i>Tính pH của DD trong quá trình chuẩn độ</i>	51
IV.5.4. Định phân đa axit, đa bazơ. Hỗn hợp axit, hỗn hợp bazơ	53
IV.5.4.1. <i>Định phân đa axit</i>	
IV.5.4.2. <i>Định phân đa bazơ</i>	55
IV.5.5. Chuẩn độ hỗn hợp các đơn axit và đơn bazơ	57
IV.5.5.1. <i>Chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu đơn chức</i>	
IV.5.5.2. <i>Hỗn hợp hai axit yếu đơn chức</i>	58
IV.5.6. Chuẩn độ hỗn hợp gồm axit mạnh đơn chức với axit đa chức và bazơ mạnh đơn chức với bazơ đa chức	
IV.5.6.1. <i>Chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh đơn chức và axit đa chức</i>	
IV.5.6.2. <i>Chuẩn độ hỗn hợp bazơ mạnh đơn chức với bazơ đa chức</i>	59
<b>IV.6. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT BAZƠ</b>	61
IV.6.1. Điều chế dung dịch tiêu chuẩn các axit bazơ	
IV.6.2. Các chất gốc (Còn gọi là chất khởi đầu)	62
<b>IV.7. BÀI TẬP</b>	
<b>Chương V</b>	65
<b>CHUẨN ĐỘ OXYHÓA – KHỦ</b>	
V.1. KHÁI QUÁT PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ÔXY HÓA – KHỦ	
V.2. CÁC PHẢN ỨNG DÙNG TRONG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA KHỦ	66
V.2.1. Phương pháp pemanganat	67

V.2.2. Phương pháp dicromat	
V.2.3. Phương pháp iôt	
<b>V.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG TRONG PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ KHỦ.</b>	
V.3.1. Không dùng chất chỉ thị từ ngoài vào	
V.3.2. Dùng chất chỉ thị từ ngoài đưa vào	68
V.3.2.1. Chất chỉ thị đặc biệt	
V.3.2.2. Chỉ thị bất thuận nghịch	
V.3.2.3. Chất chỉ thị oxy hoá khử	
V.4. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ CỦA PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA – KHỦ	70
V.4.2. Trường hợp có sự tham gia của môi trường	75
V.5. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỦ	76
V.5.1. Phương pháp pemanganat	77
V.5.2. Phương pháp dicromat	79
V.5.3. Phương pháp iôt	
V.6. BÀI TẬP	81
<b>Chương VI</b>	83
<b>PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC (COMPLEXON)</b>	
VI.1. PHỨC CHẤT	
VI.2. NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC	
VI.2.1. Phương Pháp Thuỷ Ngân	
VI.2.2. Phương Pháp Xyanua	84
VI.2.3. Phương Pháp Complexon	
VI.3. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ COMPLEXON	
VI.3.1. Khái niệm về complexon	
VI.3.1.1. Định nghĩa và cấu tạo của complexon	
VI.3.1.2. Sự tạo thành complexonát	86
VI.3.2. Định phân bằng complexon	87
VI.3.2.1. Cách xác định điểm tương đương	
VI.3.2.2. Các phương pháp chuẩn độ complexon	89
VI.3.2.3. Các cách chuẩn độ khác	90
<b>Chương VII</b>	92
<b>PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA</b>	
VII.1. BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA	
VII.2. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ	93
VII.2.1. Tính pAg và pCl trong quá trình định phân	
VII.2.2. Vẽ đường định phân và nhận xét	94

VII.3. CHUẨN ĐỘ HỒN HỢP	95
VII.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG	96
VII.4.1. Phương pháp Mohr	
VII.4.2. Phương pháp Volhand	97
VII.4.3. Phương pháp Fajans	98
VII.5. BÀI TẬP	99
<b>Chương VIII</b>	102

**SAI SỐ VÀ CÁCH XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG  
PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG**

VIII.1. Sai số trong phân tích định lượng	
VIII.1.1. Các loại sai số	
VIII.1.2. Độ tin cậy, Độ chính xác của các kết quả phân tích	103
VIII.2. CÁCH XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG	104
VIII.2.1. Một số đại lượng thống kê toán học	
VIII.2.2. Biên giới tin cậy	105
VIII.2.3. Loại trừ các kết quả sai	107
VIII.2.3. Đánh giá độ đúng đắn của phương pháp (sai số hệ thống)	
VIII.2.4. Cách biểu diễn kết quả phân tích	109
<b>PHẦN 2</b>	111

**GIỚI THIỆU CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH  
ĐỐI TƯỢNG MÔI TRƯỜNG**

**Chương I**

**NHỮNG YÊU CẦU CẦN THIẾT TRONG PHÂN TÍCH MÔI  
TRƯỜNG**

I.1. TÍNH ĐẠI DIỆN CỦA MẪU	
I.2. LƯU GIỮ MẪU	
I.3. CON ĐƯỜNG TỚI HẠN VÀ NHÓM TỚI HẠN	112
1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG	
1.5. LỰA CHỌN PHÒNG THÍ NGHIỆM HOẶC PHÂN TÍCH TẠI HIỆN TRƯỜNG	113
1.6. BẢO HÀNH CHẤT LƯỢNG PHÂN TÍCH	114
1.7. LỰA CHỌN PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THÍCH HỢP	115
1.8. CÁC TIÊU CHUẨN PHÒNG THÍ NGHIỆM	116

**Chương II**

**CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NƯỚC**

117

II.1. CƠ SỞ CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NƯỚC	
II.1.1. Lấy mẫu nước	119
II.2. XÁC ĐỊNH CHẤT LƯỢNG NƯỚC	121
II.2.1. Chất rắn lơ lửng	
II.2.2. Nhu cầu oxi và oxi hòa tan	122
II.2.3. Oxi hòa tan (DO)	
II.2.4. Nhu cầu oxi sinh hóa	124
II.2.5. Tổng cacbon hữu cơ	125
II.2.6. pH, độ axit và độ kiềm	126
II.2.7. Độ cứng của nước	127
II.2.8. Độ dẫn điện	128
II.3. CÁC KỸ THUẬT PHÂN TÍCH ION KIM LOẠI THÔNG THƯỜNG TRONG NƯỚC	129
II.3.1 Phân tích bằng quang phổ tử ngoại và khả kiến (UV-VIS)	
II.3.2. Quang phổ phát xạ (Quang kế ngọn lửa)	
II.3.3. Sắc ký ion	130
II.4. PHÂN TÍCH LƯỢNG VẾT CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC	132
II.4.1. Các chất ô nhiễm hữu cơ	
II.4.2. Lưu giữ mẫu	
II.4.3. Kỹ thuật tách chiết cho phân tích sắc ký	133
II.4.3.1. Chiết dung môi	134
II.4.3.2. Chiết pha - rắn	135
II.4.3.3. Phân tích dầu khoáng trống	
II.4.3.4. Sắc Ký Khí	137
II.4.3.5. Sắc ký lỏng	140
II.4.3.6. Phương pháp trắc quang	
II.4.4. Xác định vết ion kim loại	
II.4.4.1. Lưu giữ mẫu cho phân tích các ion kim loại	141
II.4.4.2. Xử lý sơ bộ	
II.4.4.3 Đo Phổ nguyên tử	143
II.4.4.4. Kỹ thuật Plasma ghép cảm ứng	147
II.4.4.5. Phổ phát xạ quang - plasma ghép cảm ứng (ICP – OES)	148
II.4.4.6. Khối phổ kế – plasma ghép cảm ứng (ICP – MS)	149
II.4.4.7. Phổ khả kiến	
II.4.4.8. Đo thế hòa tan anode	150
II.4.4.9. Sắc ký lỏng	151

<b>Chương III</b>	154
CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐẤT, CHẤT RĂN VÀ CHẤT THẢI	
III.1. CÁC MẪU VẬT ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT	
III.2. ĐẤT VÀ ĐẤT BỊ Ô NHIỄM	
III.3. CHẤT THẢI VÀ VỊ TRÍ CHÔN LẤP CHẤT THẢI	
III.4. TRẦM TÍCH VÀ BÙN CỐNG RĂNH	155
III.5. NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG TRONG PHÂN TÍCH CHẤT RĂN	
III.5.1. Lấy mẫu	
III.5.2. Xử lý trước mẫu	156
III.5.3. Chiết chất phân tích	157
III.5.4. Làm sạch mẫu	
III.6. PHÂN TÍCH CÁC MẪU SINH HỌC	
III.6.1 Lấy mẫu và lưu giữ mẫu thực vật	
III.6.2 Xử lý sơ bộ	158
III.6.2.1 <i>Rửa mẫu</i>	
III.6.2.2 <i>Sấy khô và làm đồng đều mẫu</i>	
III.6.2.3. <i>Kỹ thuật chiết đổi với chất nhiễm bẩn hữu cơ</i>	
III.6.2.4. <i>Kỹ thuật tro hóa và hòa tan mẫu để phân tích vết các kim loại</i>	159
III.7. NHỮNG XEM XÉT ĐẶC BIỆT KHI PHÂN TÍCH ĐẤT	160
III.7.1. Lấy mẫu và lưu giữ mẫu	
III.7.2. Xử lý sơ bộ mẫu đất	161
III.7.2.1. <i>Làm khô</i>	
III.7.2.2. <i>Nghiền</i>	
III.7.2.3. <i>Phân chia mẫu</i>	
III.7.2.4. <i>Chiết các chất nhiễm bẩn hữu cơ</i>	162
III.7.2.5. <i>Chiết các ion có lợi</i>	
III.7.2.6. <i>Nitơ trao đổi</i>	
III.7.2.7. <i>Kỹ thuật hòa tan để xác định tổng kim loại trong đất</i>	163
III.7.2.8. <i>Xác định pH của đất</i>	
III.8. NHỮNG XEM XÉT ĐẶC BIỆT CHO PHÂN TÍCH LIÊN QUAN ĐẾN CHẤT THẢI VÀ XỬ LÝ CHẤT THẢI BẰNG CHÔN LẤP	
III.8.1. Các dạng chất thải và xử lý chất thải	
III.8.2. Lấy mẫu và lưu giữ mẫu	165
III.8.3. Xử lý sơ bộ mẫu rắn và mẫu lỏng với hàm lượng chất rắn cao	166
III.8.3.1. <i>Thí nghiệm lượng lớn</i>	
III.8.3.2. <i>Chất hữu cơ bán bay hơi</i>	167

<i>III.8.3.3. Chất hữu cơ bay hơi</i>	
<i>III.8.3.4. Các kim loại</i>	
<i>III.8.4. Phân tích nước rỉ</i>	
<i>III.8.4.1. Hàm lượng vết chất hữu cơ</i>	168
<i>III.8.4.2. Các hợp chất đánh dấu</i>	
<i>III.8.4.3. Phân tích vết kim loại</i>	
<i>III.9. NHỮNG XEM XÉT ĐẶC BIỆT KHI PHÂN TÍCH TRẦM TÍCH, BÙN CỐNG THẢI</i>	169
<i>III.9.1. Lấy mẫu và lưu giữ mẫu</i>	
<i>III.9.2. Các kỹ thuật chiết đối với chất nhiễm bẩn hữu cơ</i>	
<i>III.9.3. Kỹ thuật hòa tan đối với vết kim loại</i>	170
<i>III.9.4. Phân tích bùn cống</i>	171
<i>III.9.4.1. Các kỹ thuật hòa tan và chiết mới</i>	
<b>Chương IV</b>	174
<b>CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHÔNG KHÍ – CÁC CHẤT KHÍ</b>	
<i>IV.1. THÀNH PHẦN KHÔNG KHÍ</i>	
<i>IV.1.1. Các đơn vị biểu diễn nồng độ chất khí trong không khí</i>	176
<i>IV.1.2. Xác định nồng độ chất ô nhiễm trong không khí</i>	177
<i>IV.1.2.1.1. Hấp thụ bằng chất rắn</i>	178
<i>IV.1.2.2. Giải hấp mẫu</i>	179
<i>IV.1.2.3. Phân tích sắc ký</i>	
<i>IV.2. XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TỰC THỜI</i>	181
<i>IV.2.1. Các thiết bị đo trực tiếp</i>	
<i>IV.2.1.1. Huỳnh quang và hóa huỳnh quang</i>	
<i>IV.2.1.2. Phổ Hồng Ngoại</i>	182
<b>Chương V</b>	184
<b>CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH BỤI TRONG KHÔNG KHÍ</b>	
<i>V.1. PHƯƠNG PHÁP LẤY MẪU</i>	185
<i>V.1.1. Thiết bị lấy mẫu thể tích lớn</i>	
<i>V.1.2. Thiết bị lấy mẫu cá nhân</i>	186
<i>V.1.3. Thiết bị va đập tầng</i>	
<i>V.1.4. Lấy bụi trong dòng khí chảy</i>	187
<i>V.1.4.1. Lấy mẫu Đẳng động lực</i>	
<i>V.1.4.2. Thiết kế lấy mẫu dây chuyền</i>	188
<i>V.1.4.3. Lấy mẫu PM10</i>	189
<i>V.1.4.4. Lấy mẫu lắng đọng axit</i>	

V.2.CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH LIÊN QUAN ĐẾN HÒA TAN MẪU	191
V.2.1. Phân tích trực tiếp các chất rắn	
V.2.1.1. Phương pháp huỳnh quang tia X	
V.2.1.2. Phát xạ tia X	192
V.2.1.3. Phân tích kích hoạt nôtron	193
<b>VI. TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	

*Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP. HCM*

# PHẦN 1

## CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC PHÂN TÍCH

### (PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG)

#### **Chương I**

#### **ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH**

Hóa học phân tích là môn khoa học nghiên cứu các phương pháp xác định **thành phần hóa học** của các chất.

Muốn xác định thành phần hóa học của một chất thường trải qua hai giai đoạn: Phân tích định tính và phân tích định lượng.

*Phân tích định tính (PTĐT) nhằm xác định sự hiện diện của các cấu tử (ion, nguyên tố, hay nhóm nguyên tố) trong mẫu phân tích và đồng thời đánh giá được sơ bộ hàm lượng của chúng: đa lượng, vi lượng hay ở dạng vết, ...*

*Phân tích định lượng (PTDL) dùng để xác định quan hệ định lượng giữa các thành phần của chất nghiên cứu. Tức là phép phân tích nhằm xác định chính xác thành phần định lượng của các cấu tử có trong mẫu phân tích. Phương pháp PTDL dựa trên phép đo các đặc tính hóa học, vật lý hoặc hóa lý của các chất hoặc của các phản ứng hóa học. Các phương pháp PTDL bao gồm phương pháp hóa học, phương pháp vật lý, phương pháp hóa lý.*

Từ khi ra đời (khoảng thế kỷ 16) đến nay, khi đã trở thành một ngành khoa học độc lập, hóa học phân tích đã đóng một vai trò quan trọng trong sự phát triển của ngành hóa học cũng như nhiều ngành khoa học khác.

Trong lĩnh vực hóa học: Hóa học phân tích đã giúp các nhà khoa học tìm ra những định luật hóa học cơ bản như định luật bảo toàn khối lượng, định luật thành phần không đổi, định luật tỷ lệ bội, ... giúp tìm ra các nguyên tố hóa học, xác định nguyên tử lượng của chúng, xác định công thức hóa học của các hợp chất hóa học.

Hóa học phân tích giúp các nhà địa chất tìm kiếm, phát hiện tài nguyên khoáng sản và từ đó đánh giá được tài nguyên, trữ lượng các loại mỏ quặng của đất nước.

Trong sản xuất, hóa học phân tích giúp kiểm tra sản xuất, kiểm tra nguyên vật liệu đưa vào nhà máy, kiểm tra bán thành phẩm trong quá trình sản xuất, kiểm tra thành phẩm để phân loại sản phẩm.

Hoá học phân tích giúp các nhà sinh học đánh giá việc sử dụng các chất dinh dưỡng, giúp các ngành y học, dược học xét nghiệm, giúp các nhà nông học xác định thành phần của đất, phân bón, từ đó tìm ra biện pháp cải tạo đất, tăng năng suất cây trồng.

Đặc biệt ngày nay, hóa học phân tích với sự hình thành và phát triển các phương pháp siêu vi lượng đang có nhiều đóng góp quan trọng trong các ngành kỹ thuật hiện đại như bán dẫn, điện tử, nguyên tử, xây dựng các phương pháp kiểm tra tự động các quá trình kỹ thuật...

Ngoài ý nghĩa trên, hóa học phân tích còn giúp chúng ta cung cấp và nắm vững kiến thức hóa học, rèn luyện cho chúng ta tác phong nghiên cứu, phương pháp tư duy khoa học.

Vai trò của hóa phân tích ngày càng cao cũng có nghĩa là các yêu cầu đối với ngành và người làm công tác phân tích ngày càng khắt khe hơn. Với ngành phân tích, phải luôn luôn phát triển hầu theo kịp đà phát triển của các ngành khác. Với người phân tích, do có sự tương quan giữa các ngành khoa học tự nhiên nên người phân tích phải có kiến thức về các môn toán, lý, hóa đại cương, hóa vô cơ, hóa hữu cơ, hóa lý và tin học để có thể nắm vững nguyên tắc của phương pháp và có thể đi sâu về phương pháp mới dựa trên các căn bản sẵn có. Ngoài ra, trong phần thực nghiệm, người phân tích cần có những đức tính như cẩn thận, kiên nhẫn, chính xác, sạch sẽ, trung thực và có khả năng phán đoán kết quả phân tích.

## I.1. ĐỐI TƯỢNG, NHIỆM VỤ, NGUYÊN TẮC CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

### I.1.1. Đối tượng, nhiệm vụ

Phần chủ yếu và quan trọng của hóa phân tích là PTDL. Tuy vậy trước khi tiến hành phân tích định lượng, nhất thiết phải biết thành phần định tính của đối tượng phân tích. Thông thường có thể biết chắc thành phần định tính của chất dựa vào nguồn lấy mẫu phân tích (ví dụ, một loại hợp kim nào đấy, hoặc một loại quặng xác định ...), vì vậy có thể tiến hành định lượng trực tiếp. Đối với đối tượng phân tích lạ thì phải bắt buộc xác định định tính trước khi tiến hành định lượng. Mặc khác, cũng cần thấy rằng những kết quả phân tích định tính ở một mức độ nào đó mang màu sắc định lượng và có thể định hướng cho người phân tích để ra những quy trình định lượng hợp lý. Ví dụ, cường độ màu của phức chất tạo thành, lượng kết tủa tách ra, cường độ vạch phổ trên kính ảnh...đều ít nhiều cho ta biết hàm lượng các cấu tử có trong đối tượng phân tích là nhiều, ít hay chỉ là vết. Những kết quả phân tích định tính cũng cung cấp những thông báo cần thiết về các nguyên tố phụ có thể có mặt trong chất phân tích, làm cản trở việc định lượng cấu tử chính và giúp ta chọn quy trình phân tích thích hợp.

Phân tích định lượng, thường được phân chia thành phân tích vô cơ và phân tích hữu cơ. Cả hai ngành đều có thể coi là cùng dựa trên những cơ sở lý thuyết như nhau hoặc ít ra thì cũng gần như nhau. Tuy vậy, để tiến hành phân tích vô cơ, phải có những chuẩn bị trước về kiến thức vô cơ, đại cương, để tiến hành phân tích hữu cơ, phải có sự chuẩn bị trước về kiến thức hóa hữu cơ, nhất là phân tích định tính hữu cơ. Những nguyên lý chung về hóa học phân tích được minh họa tốt bằng các

ví dụ vô cơ, vì vậy trong các giáo trình cơ sở về hóa phân tích định lượng thường lấy các ví dụ về hóa vô cơ.

### **PTDL cho phép xác định:**

- Công thức phân tử
- Hàm lượng hay nồng độ của chất cần xác định
- Hàm lượng của tất cả hay một vài nguyên tố hoặc ion.
- Hàm lượng của tất cả hay một vài cấu tử chủ yếu của hỗn hợp.
- Hàm lượng của các cấu tử, dạng vết, hoặc các vi tạp chất có trong các chất đặc biệt tinh khiết.
- Hàm lượng các gốc, các nhóm chức.
- Thành phần từng pha của hệ dị thể...

#### **I.1.2. Nguyên tắc**

Đa số các phương pháp định lượng đều dựa trên cơ sở các phản ứng hóa học, các định luật hóa học như định luật thành phần không đổi, định luật tác dụng khối lượng, quy tắc đương lượng ....Và lợi dụng các hiện tượng như kết tủa, tạo màu, đổi màu để xác định hàm lượng của chất nghiên cứu trong mẫu phân tích.

Như vậy: Nguyên tắc của một phép phân tích định lượng là dựa trên cơ sở dùng một trong các phương pháp phân tích để đo một trong các tính chất đặc trưng của cấu tử nghiên cứu có trong hệ, để xác định được hàm lượng của nó theo mục đích, yêu cầu đặt ra (hàm lượng hay nồng độ, thành phần phần trăm).

Có thể chia quá trình phân tích vô cơ thành những giai đoạn cơ bản sau:

1. Chọn mẫu đại biểu, tức là chọn một phần nhỏ chất tiêu biểu cho toàn bộ đối tượng phân tích. Ví dụ, khi tiến hành phân tích chỉ lấy vài phần mười gam, đại biểu cho hàng tấn vật liệu. Đây là điều khá phức tạp.

2. Chuyển chất phân tích vào dung dịch: Khi tiến hành phân tích bằng phương pháp hóa học, phải hòa tan hoàn toàn mẫu trong dung môi thích hợp và tiến hành phân tích trong dung dịch. Khi sử dụng một số phương pháp vật lý có thể không cần hòa tan mẫu, nhưng phải có một số động tác xử lý hóa học trước đối với mẫu.

3. Tách các cấu tử cản trở khi tiến hành phân tích các cấu tử chính. Ở đây phải dùng các phương pháp hóa học, hóa lý và cả phương pháp vật lý khi cần.

4. Tiến hành phân tích.

5. Tính kết quả phân tích: bao gồm đánh giá kết quả và độ chính xác của kết quả phân tích.

Ví dụ: khi cần xác định một cấu tử X trong mẫu phân tích nào đó, ta hòa tan mẫu bằng một dung môi thích hợp, sau đó dùng thuốc thử R để chuyển cấu tử X về một dạng mới (sản phẩm P.)



Ta có thể xác định X bằng cách định lượng P.

- Nếu phản ứng tạo ra kết tủa thì có thể tách riêng kết tủa để xử lý và tiến hành cân rồi căn cứ vào thành phần của P mà tính X.

- Nếu phản ứng tạo ra phức chất có màu thì có thể so màu của nó bằng phương pháp trắc quang.

- Nếu là phản ứng oxy hóa khử thì có thể tiến hành đo thế điện cực để xác định lượng của cấu tử.

- Nếu là phản ứng axit bazơ thì ta dùng phương pháp chuẩn độ axit bazơ.

Như vậy, phân tích định lượng là tập hợp tất cả các phương pháp hóa học, hóa lý dùng để nghiên cứu xác định chính xác hàm lượng của các phần tử thành phần nằm trong mẫu phân tích.

## I.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Căn cứ vào tính chất của mẫu vật cần nghiên cứu, vào loại tính chất của phản ứng, các hiện tượng, các dấu hiệu về đặc tính hóa lý và căn cứ vào phương pháp tiến hành, khả năng máy móc và dụng cụ mà người ta chia phân tích định lượng thành nhiều loại, trong đó phổ biến nhất là cách phân loại dựa vào bản chất (hay đặc điểm) của phương pháp hoặc dựa vào hàm lượng của cấu tử trong mẫu phân tích.

### I.2.1. Phân loại theo lượng mẫu phân tích hay kỹ thuật phân tích

Tùy hàm lượng của cấu tử trong mẫu và tùy phương pháp phân tích, lượng mẫu phân tích cũng khác nhau. Ta phân biệt:

*Phân tích thô.*

Dùng dụng cụ cỡ 50 – 500ml và tách chất rắn khỏi chất lỏng bằng cách lọc. Lượng mẫu sử dụng thường từ 1 -100g hay 1 – 10ml.

*Phân tích bán vi lượng.*

Dùng dụng cụ < 50ml và tách chất rắn khỏi chất lỏng bằng cách ly tâm. Lượng mẫu sử dụng từ  $10^{-3}$  - 1g hay 0,1 – 1ml.

*Phân tích vi lượng.*

Dùng dụng cụ < 1ml và thường dùng cách quan sát dưới kính hiển vi hay phản ứng giọt... Lượng mẫu sử dụng từ  $10^{-6}$  -  $10^{-3}$ g hay  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  ml.

*Phân tích siêu vi lượng.*

Phân tích dưới kính hiển vi điện tử và môi trường đặc biệt với lượng mẫu sử dụng  $< 10^{-6}$ g hay  $< 10^{-3}$ ml.

Phân tích bán vi lượng ngày càng phát triển vì dùng ít mẫu, kỹ thuật tương đối đơn giản, có thể dùng trong phòng thí nghiệm hay nơi sản xuất. Phân tích vi lượng và siêu vi lượng đòi hỏi những điều kiện nghiêm ngặt hơn.

### **I.2.2. Phân loại theo bản chất của phương pháp**

Theo cách phân loại này có thể chia các phương pháp phân tích định lượng thành ba loại: các phương pháp hóa học, các phương pháp vật lý, các phương pháp hóa lý.

#### *Phương pháp hóa học*

Dựa chủ yếu trên việc áp dụng các phản ứng hóa học có liên quan đến cấu tử phân tích. Sự khác nhau giữa các phương pháp hóa học là do sự khác nhau về sự đo lượng thuốc thử hoặc sản phẩm tạo thành trong phản ứng. Chẳng hạn, để xác định hàm cấu tử M có trong chất phân tích, người ta cho nó tác dụng với một thuốc thử R. Phản ứng xảy ra hoàn toàn và theo quan hệ hợp thức  $M + nR = MR_n$ . Để xác định M có thể dùng dư thuốc thử R. Sau đó tách sản phẩm tạo thành thường ở dạng kết tủa ít tan. Dựa vào kết tủa thu được có thể tính được hàm lượng M trong chất phân tích. Phương pháp này dựa chủ yếu vào việc cân lượng sản phẩm phản ứng nên thường được gọi là phương pháp *phân tích khối lượng*.

Để xác định M cũng có thể cho một lượng chính xác thuốc thử R đủ tác dụng vừa hết với M. Thông thường người ta đo thể tích của dung dịch thuốc thử R có nồng độ chính xác đã biết, và từ đó tính được lượng cấu tử cần xác định M. Phương pháp phân tích như vậy được gọi là phương pháp *phân tích thể tích*.

Các phương pháp phân tích khối lượng và thể tích đã có từ lâu và là phương pháp cơ bản, được dùng đầu tiên trong phương pháp phân tích định lượng. Vì vậy đôi khi người ta gọi các phương pháp này là các phương pháp kinh điển.

Phương pháp này có ưu điểm nhanh, đơn giản và dễ ứng dụng rộng rãi mọi nơi. Phương pháp này phụ thuộc phần lớn vào các phản ứng hóa học nên sự chính xác chỉ ở mức độ nhất định.

#### *Phương pháp vật lý.*

Các phương pháp vật lý dựa trên việc đo một tính chất vật lý nào đó của các đối tượng phân tích mà không cần phải sử dụng các phản ứng hóa học (ví dụ độ hấp thụ ánh sáng, độ dẫn điện, điện thế,...). Tính chất này là hàm của nồng độ hay của khối lượng cấu tử cần xác định, vì vậy căn cứ vào kết quả đo có thể suy ra hàm lượng của cấu tử cần xác định. Ví dụ, cường độ màu của dung dịch  $K_2CrO_4$  tỷ lệ thuận với nồng độ của chất này trong dung dịch kiềm, vì vậy có thể đo độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch này ở một bước sóng xác định để suy ra nồng độ của chất

cần xác định. Phương pháp vật lý có một số ưu điểm so với phương pháp hóa học như có thể tách được các nguyên tố khó bị tách bởi phương pháp hóa học, dễ áp dụng cho các quá trình tự động hóa

#### *F*ương pháp hóa lý.

Fương pháp hóa lý là phương pháp phân tích dựa trên sự kết hợp giữa phương pháp vật lý và phương pháp hóa học, có nghĩa là phải sử dụng phản ứng hóa học để chuyển cấu tử phân tích thành dạng có tính chất vật lý thích hợp để có thể đo được. Chẳng hạn, để định lượng mangan tồn tại trong dung dịch dạng  $Mn^{2+}$ , phải tiến hành oxy hóa ion này thành ion  $MnO_4^-$  có màu tím đặc trưng. Bằng cách đo phô của ion  $MnO_4^-$  có thể suy ra nồng độ ion  $Mn^{2+}$ .

Mặc dù xuất hiện khá lâu sau các phương pháp phân tích hóa học, các phương pháp phân tích hóa lý lại được phát triển và hiện đại hóa rất nhanh, được sử dụng ngày càng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu khoa học và trong cả các phòng thí nghiệm nhà máy, xí nghiệp. Nguyên tắc chung của phương pháp là dùng biện pháp thích hợp tác động lên đối tượng nghiên cứu và ghi nhận sự thay đổi các tham số hóa lý của đối tượng nghiên cứu sau khi được tác động. Để quan sát và ghi nhận các tham số hóa lý đòi hỏi phải sử dụng các công cụ hoặc thiết bị khá tinh vi, phức tạp. Vì lý do này, các phương pháp phân tích vật lý và hóa lý thường được gọi là các phương pháp phân tích công cụ.

Ưu điểm của phương pháp này là nhanh, độ chính xác cao, lượng mẫu sử dụng ít, được dùng trong các phép phân tích lượng vết.

## Chương II

# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG

### II.1. ĐẶC ĐIỂM CHUNG CỦA PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG

#### II.1.1. Bản chất của phương pháp phân tích trọng lượng

Phân tích trọng lượng (hay còn được gọi là phương pháp khói lượng) là một trong những phương pháp quan trọng của phân tích định lượng. Nó đóng vai trò to lớn trong việc thiết lập các định luật thành phần không đổi, tỷ lệ bội số, định luật tuần hoàn....Phân tích trọng lượng được ứng dụng để xác định thành phần hóa học của những đối tượng tự nhiên và kỹ thuật, của các loại đất đá, nham thạch, các quặng, khoáng vật, kim loại, hợp kim, các silicat và các chất vô cơ, hữu cơ khác.

Phân tích trọng lượng là một phương pháp dựa trên sự đo chính xác khói lượng của chất cần xác định, hoặc của thành phần nó được tách ra ở dạng tinh khiết hóa học, hoặc dưới dạng hợp chất thích hợp (có thành phần không đổi, biết chính xác). Ưu điểm của phương pháp là có độ chính xác rất cao (có khả năng đạt tới 0,01%, thậm chí cao hơn nữa), tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này là thao tác phức tạp, tốn kém thời gian, điều này làm cho phương pháp bị hạn chế khi đưa vào sử dụng trong thực tế.

#### II.1.2. Nguyên tắc của phương pháp

Phân tích trọng lượng là phương pháp định lượng cấu tử X dựa trên phép đo khói lượng. Cơ sở của phương pháp này là dựa vào hai định luật: Định luật thành phần không đổi và qui tắc đúong lượng.

*Có thể chia tất cả phương pháp phân tích trọng lượng thành ba nhóm lớn: phương pháp tách, phương pháp chưng cất và phương pháp kết tủa.*

##### 1. Phương pháp tách

Nguyên tắc của phương pháp này là cấu tử cần xác định được tách ra từ chất phân tích dưới dạng tự do và được cân trên cân phân tích.

Ví dụ: Khi hòa tan một lượng cân chính xác hợp kim (có chứa vàng) bằng nước cưỡng thuỷ người ta thu được dung dịch có chứa các ion kim loại. Thêm  $H_2O_2$  vào dung dịch thu được,  $H_2O_2$  sẽ khử ion vàng đến vàng kim loại, trong khi các ion còn lại không bị ảnh hưởng. Tất cả vàng được tách ra khỏi dung dịch, sau đó lọc, rửa sạch rồi đem sấy hoặc nung để đuổi các tạp chất dễ bay hơi, để nguội và đem cân chính xác trên cân phân tích và cuối cùng tính toán hàm lượng vàng chứa trong mẫu.

Cũng có thể định lượng các kim loại bằng phương pháp điện phân.

## 2. Phương pháp chưng cất

Nguyên tắc của phương pháp này là người ta chưng cất một cách định lượng cấu tử cần xác định dưới dạng hợp chất bay hơi. Phần cần xác định được tách ra bằng cách đốt nóng chất phân tích tạo sản phẩm bay hơi.

Phương pháp này có thể tiến hành trực tiếp hoặc gián tiếp:

\* *Phương pháp trực tiếp*: chất bay hơi cần xác định được hấp thụ vào một chất hấp thụ thích hợp, dựa vào sự tăng khối lượng chất hấp thụ người ta tính được khối lượng chất cần xác định.

Ví dụ: Xác định lượng CO<sub>2</sub> trong đá vôi, bằng cách phân huỷ đá vôi với axit.

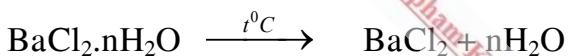


Mẫu này được phân huỷ trong thiết bị đặc biệt, kín để không cho thoát khí CO<sub>2</sub> ra ngoài. Dẫn toàn bộ CO<sub>2</sub> sục vào bình đựng hỗn hợp vôi xút (CaO + NaOH).

Bằng cách tính độ tăng của bình đựng (CaO + NaOH) ta tính được lượng CO<sub>2</sub>.

\* *Phương pháp gián tiếp*: Phương pháp này người ta xác định khối lượng của cặn còn lại sau khi cho bay hơi, từ đó suy ra khối lượng của chất đã bay hơi. Phương pháp này thường được dùng để xác định độ ẩm, xác định lượng nước kết tinh...

Ví dụ: Tính số phân tử H<sub>2</sub>O kết tinh trong BaCl<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O bằng cách sấy khô.



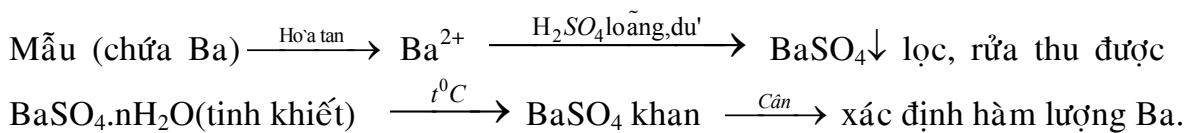
Sấy đến khối lượng không đổi ta sẽ tính được thành phần của H<sub>2</sub>O trong BaCl<sub>2</sub>

## 3. Phương pháp kết tủa

Nguyên tắc của phương pháp này là, người ta làm kết tủa cấu tử cần xác định bằng phương pháp hóa học dưới dạng hợp chất ít tan có thành phần xác định nghiêm ngặt.

Để xác định khối lượng của cấu tử M có trong đối tượng phân tích X, người ta tách M ra khỏi cấu tử khác dưới dạng hợp chất ít tan bằng một thuốc thử R thích hợp, tiến hành lọc, rửa, sấy hoặc nung kết tủa đến khối lượng không đổi. Rồi đem cân trên cân phân tích và tiến hành tính toán.

Ví dụ 1: Để xác định hàm lượng Ba có trong mẫu phân tích người ta xử lý như sau:



Ví dụ 2: Để xác định hàm lượng Fe trong mẫu thép

Mẫu thép (có chứa Fe)  $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\xrightarrow{\text{ddNH}_3 \text{ đkf}}$   $\text{Fe(OH)}_3 \downarrow$  lọc, rửa được  
 $\text{Fe(OH)}_3$  sạch  $\xrightarrow{t^0C}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cân và xác định được hàm lượng.

Phương pháp phân tích kết tủa đóng một vai trò quan trọng và có ứng dụng rộng rãi nhất. Các giai đoạn của quá trình phân tích bao gồm:

- Lấy lượng cân mẫu (cân chính xác trên cân phân tích) và chuyển vào dung dịch bằng dung môi thích hợp.
- Làm kết tủa cấu tử cần xác định bằng thuốc thử thích hợp.
- Lọc rửa kết tủa
- Sấy hoặc nung (nếu cần thiết) để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân.
- Cân sản phẩm ở dạng khô, nguội.
- Tính toán kết quả phân tích.

Trong các bước trên thì bước làm kết tủa chất cần phân tích đóng vai trò quan trọng nhất.

Sau đây ta chỉ nghiên cứu phương pháp chính là phương pháp kết tủa.

## **II.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA**

Như đã nói ở trên, trong các phương pháp của phân tích trọng lượng, phương pháp kết tủa là phương pháp quan trọng và có ứng dụng rộng rãi nhất. Vì vậy việc nắm vững phương pháp này, nghiên cứu kỹ đến các quá trình tạo thành kết tủa là khâu quan trọng nhất, quyết định độ chính xác của phép phân tích.

### **II.2.1. Sự tạo thành kết tủa**

#### **II.2.1. 1. Nhắc lại một số khái niệm**

*Chất điện ly mạnh ít tan:* Là những chất rất ít tan, nhưng tan bao nhiêu đều phân ly thành ion bấy nhiêu.

*Dung dịch bão hòa:* Là dung dịch trong đó quá trình hòa tan hoặc kết tủa đã đạt trạng thái cân bằng, chất tan không thể tan thêm được nữa (nếu tiến hành quá trình hòa tan), chất kết tủa không thể kết tủa thêm được nữa (nếu tiến hành kết tủa)

Trong dung dịch bão hòa chất điện ly mạnh ít tan dạng tổng quát  $A_mB_n$  có cân bằng:  $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$

Nói cách khác: dung dịch bão hòa là dung dịch trong đó có sự cân bằng giữa kết tủa và ion tan trong dung dịch.

*Tích số tan (T (iong/l)):* Ở nhiệt độ không đổi trong dung dịch bão hòa của một chất điện ly ít tan, tích số nồng độ của các ion của nó (với luỹ thừa bằng hệ số của ion trong phương trình điện ly) là một hằng số gọi là tích số tan.

Ví dụ:  $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$

$$T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = \text{const}$$

**Độ hoà tan (S mol/l):** Độ hoà tan của một chất là số phân tử chất đó có trong một lít dung dịch bão hòa. Nói cách khác: Nồng độ dung dịch bão hòa là độ hoà tan của chất tan. Độ hoà tan ký hiệu là  $S$ , đơn vị là  $\text{mol/l}$ .

**Quan hệ giữa độ tan và tích số tan:** Tích số tan là tích số ion trong dung dịch bão hòa. Độ hoà tan là số mol chất tan có trong một lít dung dịch bão hòa. Vậy  $T$  và  $S$  là hai đại lượng đặc trưng của dung dịch bão hòa, do đó nó có mối quan hệ với nhau. Có thể tính được  $S$  khi biết  $T$  và ngược lại. Ta sẽ lập biểu thức liên hệ giữa  $S$  và  $T$ .

Giả sử hợp chất khó tan  $A_mB_n$  có độ hoà tan là  $S \text{ mol/l}$ , có tích số tan là  $T_{A_mB_n} \text{ long/l}$ . Trong dung dịch bão hòa có cân bằng:



Theo phản ứng ta thấy:

1 mol  $A_mB_n$  hòa tan trong dung dịch sẽ có  $m$  ion  $A^{n+}$  và  $n$  ion  $B^{m-}$

$S$  mol  $A_mB_n$  hòa tan trong dung dịch sẽ có  $mS$  ion  $A^{n+}$  và  $nS$  ion  $B^{m-}$

Vậy nồng độ các ion trong dung dịch bão hòa

$$[A^{n+}] = mS; [B^{m-}] = nS$$

Ở nhiệt độ nhất định ta có:  $T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$

Thay nồng độ các ion vào:  $T_{A_mB_n} = [mS]^m [nS]^n = m^m n^n S^{m+n}$

$T_{A_mB_n} = m^m n^n S^{m+n}$  : phương trình này được sử dụng để tính  $T$  khi biết  $S$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m n^n}} : \text{Tính } S \text{ khi biết } T$$

Ví dụ 1: Tính độ hòa tan của  $Ag_2CrO_4$  biết  $T_{Ag_2CrO_4} = 4 \cdot 10^{-12}$

Trường hợp này  $m = 2, n = 1$

$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{T_{Ag_2CrO_4}}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-12}}{4}} = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Ví dụ 2: Tính tích số tan của  $Mg(OH)_2$  ở  $20^\circ C$  biết rằng ở nhiệt độ đó độ hòa tan của  $Mg(OH)_2$  là  $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$$T_{A_mB_n} = m^m n^n S^{m+n}$$

$$T_{Mg(OH)_2} = 1^2 \cdot 2^2 (1,44 \cdot 10^{-4})^3 = 4(1,44 \cdot 10^{-4})^3 = 12 \cdot 10^{-12} \text{ ion/l}$$

*Điều kiện để tạo thành kết tủa:* Điều kiện để tạo thành kết tủa của một chất điện ly mạnh ít tan là tích số nồng độ ion của chất đó trong dung dịch phải lớn hơn tích số tan.

Ví dụ 3: Trộn hai dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  0,1 M +  $NaCl$  0,1M theo tỷ lệ 1:1 về thể tích thì kết tủa  $PbCl_2$  có xuất hiện không? Biết  $T_{PbCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$  ion/l.

Giải: vì trộn hai thể tích bằng nhau nên thể tích tăng lên gấp đôi do đó nồng độ các chất giảm đi 2 lần.

$$[Pb(NO_3)_2] = 0,05 \text{ M} \rightarrow [Pb^{2+}] = 0,05 \text{ ion/l} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ ion/l}$$

$$[NaCl] = 0,05 \text{ M} \rightarrow [Cl^-] = 0,05 \text{ ion/l} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ ion/l}$$



$$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 0,05^3 = 1,25 \cdot 10^{-4} < 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ vậy không kết tủa.}$$

Ví dụ 4: tương tự như ví dụ 3, nhưng thay nồng độ  $NaCl$  là 1M

$$[Pb^{2+}] = 0,05 \text{ ion/l} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ ion/l}$$

$$[Cl^-] = 0,5 \text{ ion/l} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ ion/l}$$

$$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} (5 \cdot 10^{-1})^2 = 125 \cdot 10^{-4} > 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ vậy có kết tủa.}$$

### **II.2.1.2. Các giai đoạn của quá trình tạo thành kết tủa**

#### **1. Sự xuất hiện mầm kết tinh (sự tạo thành kết tủa sơ cấp).**

Quá trình kết tinh được đặc trưng bởi hai giai đoạn: Sự tạo mầm kết tinh và sự trưởng lớn của chúng. Tức là quá trình tạo hạt sơ cấp sang tạo hạt thứ cấp

*Điều kiện để xuất hiện mầm kết tinh*

- Phải có đủ số ion của cấu tử cần xác định của thuốc thử mới có thể xây dựng được mạng tinh thể của kết tủa

- Theo lý thuyết của Christiansen số ion có trong tâm kết tinh tối hạn của  $BaSO_4$ ,  $Ag_2CrO_4$  và  $CaF_2$  tương ứng bằng 8,6 và 9. Nhưng theo Johnson thì tâm kết tinh tối hạn của  $BaSO_4$  là 4. Như vậy các tác giả đã không thống nhất về số ion cần thiết cho sự tạo mầm kết tinh đối với một loại kết tủa. Tuy nhiên các tác giả đều thống nhất ý kiến là cần phải có đủ số ion để hình thành mầm kết tinh và giai đoạn này là giai đoạn cơ bản.

Thời điểm để tính giai đoạn này là từ khi bắt đầu cho thuốc thử vào dung dịch chứa thuốc thử cần xác định cho đến khi thấy vẫn đục. Giai đoạn này phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: số lượng mầm kết tinh, nồng độ của thuốc thử, tốc độ cho thuốc thử, sự khuấy trộn, nhiệt độ của dung dịch...

## 2. *Sự trưởng lớn* (sự tạo thành kết tủa thứ cấp).

Sau khi xuất hiện mầm kết tinh thì nồng độ của các ion xung quanh mầm kết tinh sẽ giảm xuống tạo nên sự chênh lệch nồng độ tại các vị trí trong dung dịch. Kết quả có sự khuếch tán các ion đến sát mầm kết tinh và chúng lại tác dụng với nhau để tạo thành kết tủa bám lên mầm kết tinh làm kết tủa lớn dần.

## 3. *Sự làm muối kết tủa*.

Là quá trình chuyển các hạt kết tủa có kích thước nhỏ sang kết tủa có kích thước lớn hơn. Quá trình này còn gọi là quá trình hoàn thiện các hạt tinh thể kết tủa.

Mặc dù đã có nhuều biện pháp để làm tăng độ lớn của các tinh thể nhưng vẫn tồn tại các hạt nhỏ, điều này sẽ không có lợi cho quá trình lọc kết tủa.

Có hai cách làm muối: hoặc là để kết tủa một thời gian nhằm mục đích có sự sắp xếp lại mạng tinh thể có cấu trúc bền vững hơn, hoặc làm muối bằng nhiệt tức là đun nóng dung dịch chứa kết tủa.

Thông thường người ta làm muối bằng thời gian, bởi vì phương pháp này thu được kết tủa chắc hạt hơn.

Lý thuyết về sự làm muối theo thời gian được giải thích như sau: trong dung dịch, độ tan kết tủa phụ thuộc vào kích thước của tinh thể kết tủa. Kích thước của các hạt kết tủa càng nhỏ thì độ tan của chúng càng lớn. Vì thế sau khi làm kết tủa, dung dịch sẽ không bão hòa với loại kết tủa có kích thước bé nhưng lại bão hòa với loại kết tủa có kích thước lớn. Kết quả là có sự xuất hiện kết tủa bám lên kết tủa có kích thước lớn làm cho kết tủa to dần và trở nên chắc hạt hơn. Quá trình này xảy ra tiếp tục làm dung dịch trở lại không bão hòa đối với kết tủa có kích thước bé dần đến những kết tủa có kích thước bé lại tan ra. Cuối cùng theo thời gian dung dịch không còn kết tủa có kích thước bé.

## II.2.2. Dung dịch keo

Khi lọc kết tủa cần phải giải quyết một số vấn đề đặt ra khá phức tạp, đó là cần phải làm đồng tụ hoặc làm kết tủa ở dạng bông một số hạt chất rắn ở dạng phân tán nhỏ, những hạt chất rắn này được gọi là những hạt keo. Ngoài hiện tượng này còn có hiện tượng pepti hóa trong quá trình rửa kết tủa.

### II.2.2.1. Đặc điểm của hạt keo

Dung dịch keo là dung dịch có chứa những kết tủa có kích thước bé phân tán và bền, những hạt keo này gây trở ngại rất lớn vì chúng không lọc được và dễ bị nhiễm bẩn. Sau đây là một số đặc điểm của dung dịch keo.

- Dung dịch keo có khả năng khuếch tán chất rắn.
- Kích thước của hạt keo rất nhỏ khoảng từ  $10^{-7}$  đến  $10^{-4}$  cm nhưng lại tập hợp một số lớn nguyên tử, phân tử (từ  $10^3$  –  $10^9$  tiểu phân).

- Hạt keo chuyển động không ngừng, hỗn loạn nhưng sự chuyển động đó không làm cho chúng đông tụ lại để làm kết tủa to hạt và lắng xuống.

Để hiểu rõ bản chất của dung dịch keo nhằm mục đích xử lý chúng trong quá trình phân tích trọng lượng, chúng ta cần phải nghiên cứu lý thuyết về dung dịch keo.

Trước hết cần phải nghiên cứu rằng: hệ keo tồn tại là do các tiểu phân mang điện đẩy nhau. Ví dụ: xét quá trình tạo kết tủa AgCl từ dung dịch  $\text{AgNO}_3$  với dung dịch NaCl. Khi có sự tạo thành hạt keo AgCl, hạt keo là hạt có khối lượng nên nó tồn tại năng lượng tự do dẫn đến có sự hấp thụ bề mặt, sự hấp thụ này xảy ra ưu tiên đối với ion đồng dạng của kết tủa.

Nếu ban đầu khi mới cho dung dịch NaCl vào dung dịch  $\text{AgNO}_3$  thì trong dung dịch đang dư  $\text{Ag}^+$  vì thế dung dịch keo ưu tiên hấp thụ ion  $\text{Ag}^+$  và tạo nên phân tử mang điện dương và nó sẽ hút những ion đối mang điện âm, kết tủa hình thành một lớp điện kép xung quanh hạt keo.

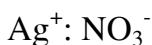


và biểu diễn gọn:



hạt keo      lớp điện kép

Nếu sau khi cho dư NaCl, thì trong lúc này dung dịch dư ion  $\text{Cl}^-$  dẫn đến hạt keo sẽ hút thụ ion  $\text{Cl}^-$  và mang điện âm, nó sẽ hút ion đối  $\text{Na}^+$  và tạo nên một lớp điện kép.



và biểu diễn gọn:



hạt keo      lớp điện kép

Như vậy trong cả hai trường hợp: khi có dư  $\text{Ag}^+$  và  $\text{Cl}^-$  hạt keo đều mang điện và bao bọc bởi một lớp ion cùng dấu và tạo ra tương tác đẩy. Từ đó ta thấy rằng: hạt keo là hạt có khối lượng và mang điện nên nó chịu ảnh hưởng của hai lực.

- Lực hút giữa các hạt có khối lượng.
- Lực đẩy của các hạt mang điện cùng dấu.
- Nếu khoảng cách giữa hai hạt keo giảm xuống thì lực hút sẽ thăng lực đẩy tức là hạt keo có khả năng đông tụ, đây là điều có lợi cho phân tích.

Bằng phương pháp phân tích trọng lượng, người ta có thể tính toán để có được khoảng cách cần thiết làm cho hạt keo đông tụ, bằng cách giảm chiều dày của lớp điện kép với việc tăng nồng độ của chất điện ly mạnh.

### **II.2.2.2. Sự pepty hóa**

Hiện tượng này thường thấy khi rửa một kết tủa ở dạng keo đã được đông tụ bằng nước cất thì dung dịch keo có khả năng tái tạo lại dạng keo ban đầu như khi chưa làm đông tụ, hiện tượng như vậy gọi là hiện tượng pepty hóa.

Nguyên nhân là do khi rửa kết tủa bằng nước đã làm cho nồng độ dung dịch chất điện ly mạnh giảm xuống ở bề mặt của hạt keo đông tụ kéo theo sự tăng khoảng cách và làm cho hệ keo đã đông tụ bị tách ra ở trạng thái của các hạt keo ban đầu.

Để ngăn cản hiện tượng pepty hóa người ta rửa kết tủa bằng dung dịch nước có pha chất điện ly mạnh, thường dùng các muối có mặt ion đồng dạng với kết tủa. Ví dụ rửa kết tủa AgCl bằng dung dịch nước có hòa tan NH<sub>4</sub>Cl ...

### **II.2.3. Sự nhiễm bẩn**

Vấn đề nhiễm bẩn kết tủa là một vấn đề gây trở ngại rất lớn cho quá trình phân tích trọng lượng. Sự nhiễm bẩn có rất nhiều nguyên nhân khách quan và chủ quan. Trong đó chúng ta nghiên cứu kỹ nguyên nhân khách quan dẫn đến sự nhiễm bẩn kết tủa. Để giải quyết vấn đề này cần phải có một hệ thống các định nghĩa rõ ràng chủ yếu dựa trên hiện tượng thực nghiệm, trong đó người ta phân biệt hai loại nhiễm bẩn lớn đó là sự cộng kết và sự kết tủa theo.

#### **II.2.3.1. Sự cộng kết**

Hiện tượng này xảy ra khi kết tủa chính và tạp chất cùng kết tủa đồng thời.

Hiện tượng cộng kết được chia làm hai loại:

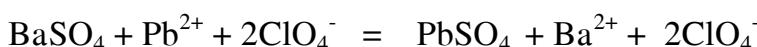
a) *Sự cộng kết do hấp thụ bề mặt*. Nguyên nhân của hiện tượng này do kết tủa có năng lượng tự do nên nó có khả năng hấp thụ chất “bẩn” lên bề mặt. Sự hấp thụ bề mặt này thường chia làm hai loại:

+ Sự hấp thụ các ion có chứa trong các dung dịch cùng tên với ion có trong thành phần của kết tủa. Nguyên nhân này là do các ion nằm trên bề mặt của kết tủa chưa được cân bằng về trường lực, nên chúng có khuynh hướng tác dụng với ion ngược dấu.

Ví dụ: Kết tủa BaSO<sub>4</sub> ưu tiên hấp thụ ion Ba<sup>2+</sup> nếu trong dung dịch có dư BaCl<sub>2</sub> và kết quả kết tủa sẽ tích điện và dẫn đến có sự tương tác tĩnh điện với ion đối dấu làm cho kết tủa đó bị nhiễm bẩn.

+ Sự hấp thụ trao đổi ion: là sự trao đổi giữa ion của lưỡi tinh thể với các ion lạ có trong dung dịch.

Chẳng hạn: khi lắc kết tủa BaSO<sub>4</sub> với dung dịch Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thì có thể xảy ra sự hấp thụ trao đổi ion Pb<sup>2+</sup> vào tảng rắn.



Sự hấp thụ này xảy ra do ion  $Pb^{2+}$  có khả năng tạo kết tủa  $PbSO_4$  tương tự như  $BaSO_4$ .

b) *Sự cộng kết do hấp thụ*: hiện tượng này xảy ra do các chất bẩn có thể thâm nhập vào bên trong kết tủa trong suốt quá trình làm kết tủa.

Hiện tượng này thường gặp theo hai cơ chế:

+ *Sự tạo thành dung dịch rắn*: là hiện tượng các ion của kết tủa có thể bị thay thế bởi các ion lạ cùng điện tích và kích thước giống nhau.

+ *Sự đoạt ion*: đó là quá trình lớn lên của kết tủa đã bao bọc vào bên trong tinh thể các ion khác.

#### **II.2.3.2. Sự kết tủa theo**

Còn có thể gọi là *sự kết tủa sau*. Là hiện tượng khi dung dịch chứa hai ion có thể bị kết tủa cùng với một thuốc thử, nhưng ion xảy ra với tốc độ nhanh và ion xảy ra với tốc độ chậm khi làm kết tủa riêng rẽ từng ion. Trong trường hợp cả hai ion cùng có mặt thì việc làm kết tủa chúng với một thuốc thử bao giờ cũng xảy ra hiện tượng kết tủa thứ nhất sẽ bị nhiễm bẩn bởi kết tủa thứ hai.

Từ những vấn đề lý thuyết nêu ở trên chúng ta có nhận xét rằng: Mọi quá trình xảy ra trong phương pháp phân tích trọng lượng đều là rất quan trọng. Đặc biệt một số khâu như làm kết tủa, rửa kết tủa và quan trọng là làm thế nào thu được kết tủa chắc hạt, sạch, dễ lọc... Để làm được điều đó cần phải nắm vững các lý thuyết như: chọn dung môi thích hợp, thuốc thử đặc trưng, nồng độ của dung dịch, pH thích hợp và điều đặc biệt là phải biết xử lý các hiện tượng như: tạo dung dịch keo, sự pepti hóa trong đó vấn đề nhiễm bẩn là một trong những khâu quan trọng vì nó ảnh hưởng đến kết quả của quá trình phân tích.

### **II.3. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN VÀ ĐIỀU KIỆN ĐỂ TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH THEO PHƯƠNG PHÁP KẾT TẨA**

#### **II.3.1. Các thao tác cơ bản**

Quá trình xác định một chất theo phương pháp kết tủa có thể chia thành các giai đoạn sau.

##### **1. Hòa tan (thường gọi là giai đoạn phá mẫu)**

Là một giai đoạn quan trọng, vì có hòa tan được tất cả chất rắn cần phân tích có trong mẫu hay không thì sau đó ta mới kết tủa nó hoàn toàn được.

Để hòa tan cần phải chọn dung môi thích hợp: như  $H_2O$ , acid, kiềm ...hoặc tan mẫu bằng cách cho tạo phức, hoặc dùng phản ứng oxi hóa khử để hòa tan mẫu.

Tóm lại phải tìm mọi cách để chuyển chất rắn thành dung dịch rồi dùng thuốc thử thích hợp để làm kết tủa cấu tử cần xác định.

## **2. Kết tủa.**

Là khâu quyết định đến kết quả của phép phân tích. Để có kết quả chính xác cần phải nghiên cứu để chọn các điều kiện tối ưu nhằm mục đích ngăn ngừa đến mức thấp nhất các hiện tượng như nhiễm bẩn, tạo dung dịch keo... làm ảnh hưởng đến kết quả phân tích

## **3. Lọc kết tủa.**

Thường lọc kết tủa qua giấy lọc không tàn hoặc qua phễu xốp. Giấy lọc không tàn là giấy lọc đã làm sạch hết phần lớn các chất vô cơ bằng cách rửa với HCl và HF. Khi cháy chúng chỉ để lại lượng tro không đáng kể, lượng này đã ghi ở vỏ bọc các giấy lọc không tàn. Giấy lọc không tàn có nhiều loại dày, mỏng khác nhau, ứng với kích thước của phần tử kết tủa cần lọc. Ví dụ, muốn lọc những kết tủa keo vô định hình rất khó lọc thì ta nên dùng giấy lọc mỏng nhất, nhảy nhanh như giấy băng đỏ hoặc đen. Muốn lọc đa số các kết tủa khác thì dùng giấy lọc loại trung bình (băng trắng) và muốn lọc những kết tủa rất bé hạt như BaSO<sub>4</sub> hoặc CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thì nên dùng loại giấy lọc dày nhất (băng xanh).

## **4. Rửa kết tủa.**

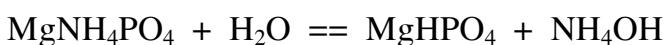
Mục đích rửa kết tủa là đuổi hết chất bẩn, kể cả dung dịch nước cái dính ở kết tủa, để làm sạch kết tủa đồng thời ngăn chặn các hiện tượng như sự pepti hóa, sự tạo thành dung dịch keo, người ta phải pha dung dịch rửa thích hợp đó là dung dịch nước có pha thêm các chất điện ly mạnh.

Thành phần nước rửa: có 4 trường hợp.

- Rửa bằng dung dịch thuốc kết tủa: chỉ có những trường hợp độ hòa tan của kết tủa là rất bé, ta mới có thể bỏ qua biện pháp này. Khi rửa kết tủa ta cần cho thêm vào nước rửa một ion của chất kết tủa, ví dụ dùng một dung dịch loãng của thuốc kết tủa để rửa. Vì tích số nồng độ của các ion là hằng số, nên khi tăng nồng độ của một ion trong dung dịch thì độ hòa tan của kết tủa sẽ giảm đi đến mức có thể bỏ qua được. Tất nhiên là chất kết tủa thêm vào đó (hoặc một chất điện giải nào khác có chứa ion của kết tủa) phải là một chất dễ bay hơi, để khi nung ta có thể đuổi nó ra hết khỏi kết tủa.

- Rửa bằng dung dịch chất điện giải: muốn ngăn ngừa hiện tượng hóa keo, ta không nên rửa kết tủa bằng nước cất, mà nên dùng một dung dịch loãng của chất điện giải nào đó. Lúc bấy giờ các ion bị hấp phụ trước sẽ được rửa sạch và kết tủa sẽ lại hấp phụ các ion của chất điện giải đã dùng để rửa: ở đây có sự hấp phụ thay thế, chất điện giải phải là chất dễ bay hơi ( axit dễ bay hơi hay muối amoni).

Rửa bằng các chất ngăn được kết tủa khỏi bị thuỷ phân: ví dụ kết tủa MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> là một chất có sản phẩm thuỷ phân là NH<sub>4</sub>OH:



Nên sẽ được rửa bằng một dung dịch amoniac loãng.

- Rửa bằng nước: trong những trường hợp kết tủa không bị mất do bị hòa tan, cũng không tạo được dung dịch keo và không bị thuỷ phân thì có thể dùng nước cất để rửa kết tủa. Trong đa số trường hợp, nước rửa cần phải đun nóng vì như vậy sẽ làm giảm được hệ số nhớt và các dung dịch nóng sẽ lọc được nhanh hơn.

Kỹ thuật rửa: trước hết rửa bằng cách l้าง và sau khi gần sạch ta mới rửa kết tủa trên giấy lọc. Cái lợi của kết tủa này là kết tủa dễ trộn lẫn với nước rửa và đồng thời các phần tử kết tủa lại không làm bít lỗ giấy lọc. Thường ta rửa bằng cách l้าง độ vài lần rồi mới chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc. Đây là lúc quan trọng nhất, nếu đánh mất một giọt chất lỏng là kết quả phân tích có thể bị sai.

### **5. Sấy và nung kết tủa**

Sau khi rửa, đậy phễu bằng một tờ giấy lọc để giữ cho kết tủa tránh bị bụi và tránh sự chuyển động của không khí, đặt phễu vào tủ sấy khoảng 20 -30 phút ở nhiệt độ khoảng  $90 - 105^{\circ}\text{C}$ . Sau đó đem nung trong chén sứ hoặc chén bạch kim đến trọng lượng không đổi.

Kỹ thuật nung: dùng đũa thuỷ tinh có đầu nhọn kéo giấy lọc ra khỏi phễu, gấp mép giấy lọc lại thế nào đó để kết tủa tản ra xung quanh giấy rồi đem bỏ vào chén nung, cho đỉnh nhọn quay lên trên và nung cho đến khi có khối lượng không đổi. Nếu dùng lò điện thì trước hết phải đốt giấy lọc ở đèn (hoặc ở bếp điện) và sau khi hết khói mới bỏ chén vào nung. Sau khi nung xong (khoảng 30 phút), cho chén và bình làm khô (bình hút ẩm) để chén khỏi hấp thụ hơi nước trong không khí và khởi tăng trọng lượng. Không nên đây bình ngay mà phải để sau vài phút rồi đây, vì nếu không thì khi chén nguội, trong bình sẽ có khoảng chân không và ta khó mở nắp bình.

Cần phải lọc rất cẩn thận cho hết nước rồi cho vào chén nung (đã được nung đến khối lượng không đổi), Mới đầu dùng nhiệt độ thấp để sấy cho khô rồi sau đó mới nâng nhiệt độ đến giá trị thích hợp.

### **6. Cân**

Trong phân tích người ta sử dụng hai loại cân đó là cân kỹ thuật và cân phân tích

*Cân kỹ thuật:* Là loại cân có độ chính xác không cao. Trong phân tích, cân kỹ thuật được dùng để cân những vật không cần chính xác cao, dùng để cân sơ bộ trước khi cân trên cân phân tích.

*Cân phân tích:* Là một dụng cụ vật lý chính xác đòi hỏi phải sử dụng một cách cẩn thận. Hiện nay có rất nhiều loại cân phân tích, mỗi một loại cân đều có những yêu cầu khác nhau khi sử dụng, vì vậy cần thực hiện đầy đủ các quy tắc khi sử dụng bất kỳ một loại cân phân tích nào. Trong giáo trình này chúng ta không đề cập đến cách sử dụng các loại cân phân tích mà chỉ lưu ý một số quy tắc chung đối với việc sử dụng cân phân tích:

- Trước hết mỗi lần cân phải kiểm tra tình trạng của cân.

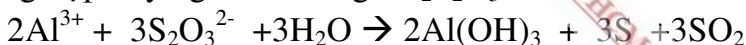
- Tuyệt đối không được đụng chạm vào cân khi cân ở trạng thái hoạt động.
- Không đưa vật cân có khối lượng vượt quá giới hạn cho phép.
- Không đặt lên đĩa cân những vật gây bẩn, ẩm, dễ hở, các chất lỏng, các chất dễ bay hơi...cần phải cân trong chén cân có nút nhám.
- Không cân những vật quá lạnh hoặc quá nóng.
- **Không dùng tay để lấy quả cân mà phải dùng cắp có mỏ bằng nhựa hay sừng.**

## II. 3.2. Điều kiện để tiến hành phân tích theo phương pháp kết tủa

### II.3.2.1. Thuốc kết tủa

Thuốc kết tủa dùng trong phân tích khối lượng có thể là thuốc thử hữu cơ hay vô cơ. Trong quá trình tạo kết tủa, hiện tượng cộng kết xảy ra rất mạnh. Trong số các ion bị cộng kết, có cả ion của thuốc kết tủa mà khi rửa cũng không sạch hoàn toàn được. Vì vậy cần chọn thuốc thử dễ bay hơi hoặc dễ bị phân hủy trong quá trình nung, sấy. Ví dụ, khi kết tủa  $\text{Fe}^{3+}$  dưới dạng  $\text{Fe(OH)}_3$  thì dùng  $\text{NH}_4\text{OH}$  chứ không dùng  $\text{NaOH}$  hay  $\text{KOH}$ , kết tủa  $\text{Ba}^{2+}$  thì dùng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  chứ không dùng  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hay  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}^+$  thì dùng  $\text{HCl}$  chứ không dùng  $\text{NaCl}$ . Nhưng nguyên tắc này không phải dùng lúc nào cũng được. Ví dụ kết tủa  $\text{Cu(OH)}_2$  người ta không dùng  $\text{NH}_4\text{OH}$ , bởi nếu thừa  $\text{NH}_4\text{OH}$  sẽ tạo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  mà phải dùng  $\text{KOH}$  hay  $\text{NaOH}$ . Trong trường hợp này phải rửa kết tủa cẩn thận.

Thuốc kết tủa càng có độ chọn lọc cao càng tốt. Vì như vậy sẽ tránh được hiện tượng các kết tủa khác cũng kết tủa theo kết tủa chính. Ví dụ, khi xác định ion  $\text{Al}^{3+}$  bằng  $\text{NH}_4\text{OH}$  và cân dưới dạng  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nếu có mặt  $\text{Fe}^{3+}$  thì cũng tạo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Do đó trong trường hợp này người ta dùng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .



Lọc và rửa kết tủa ( $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{S}$ ) rồi nung thì lưu huỳnh chảy hết còn  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ion  $\text{Fe}^{3+}$  trong trường hợp này không kết tủa mà bị khử thành  $\text{Fe}^{2+}$ .

Lượng thuốc kết tủa cũng đóng vai trò rất quan trọng trong phương pháp khối lượng. Thực tế cho thấy rằng, không tồn tại kết tủa nào mà lại hoàn toàn không tan trong nước. Do vậy, tích số tan luôn luôn lớn hơn không. Từ đó, ta thấy rằng không thể kết tủa được hoàn toàn bất kỳ một chất ít tan nào từ dung dịch. Trong phân tích định tính, người ta thấy rằng quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng ion cần xác định còn lại trong dung dịch ít đến mức mà không thể dùng phản ứng nào để nhận ra được. Tương tự như vậy, trong phương pháp phân tích khối lượng, quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng chất cần xác định còn lại trong dung dịch không vượt quá 0.0002g. Thông thường, đối với kết tủa có độ tan bé, chỉ cần lượng thuốc kết tủa tương đương với lượng tính theo phương trình phản ứng là đủ để thu được kết tủa hoàn toàn. Khi kết tủa có độ tan không đủ nhỏ, hoặc chất phân tích ở trong dung dịch khá loãng, để đảm bảo kết tủa hoàn toàn, ta cần tăng lượng thuốc kết tủa để làm giảm độ tan của kết tủa. Có

nhiều trường hợp, việc tăng lượng thuốc kết tủa không những không làm giảm tính tan mà trái lại làm tăng tính tan do hiệu ứng muối, sự tạo phức, muối axit tan, do kết tủa là lưỡng tính. . . Thường người ta dùng lượng thuốc thử dư gấp 1,5 lần lượng cần thiết tính theo phương trình phản ứng.

### **II.3.2.2. Lượng chất phân tích**

Lượng cân chất lấy để phân tích phải không quá nhỏ và quá lớn. Lượng cân quá lớn sẽ thu được quá nhiều chất kết tủa và gây khó khăn cho việc lọc, rửa, nung. Trái lại, lượng cân nhỏ thì dung dịch sau khi phá mẫu khá loãng và có thể khó tách hoàn toàn chất cần phân tích. Do đó, kết quả phân tích sẽ khó chính xác. Theo Tanamaep, lượng cân chất phân tích phải lấy thế nào để cho lượng cân kết quả phân tích vào khoảng 0,01 đương lượng gam đối với kết tủa tinh thể và 0,001 đương lượng gam đối với kết tủa vô định hình.

### **II.3.2.3. Nồng độ thuốc thử**

Đối với kết tủa là dạng tinh thể hay vô định hình ta có yêu cầu về nồng độ khác nhau.

*Kết tủa vô định hình:* với kết tủa vô định hình thì tốt nhất là kết tủa từ dung dịch đặc, nóng. Khi làm kết tủa vô định hình ta cần chú ý đến xu hướng dễ tạo thành dung dịch keo của chúng. Muốn làm đồng tụ keo thì người ta cho thêm chất điện ly nào đó có ion khác dấu với ion bị hấp phụ: các muối amoni hoặc các axit (nếu axit không làm tăng độ hòa tan của kết tủa). Sau khi kết tủa xong, để dễ lọc và giảm sự nhiễm bẩn do hấp phụ, ta pha loãng dung dịch gấp đôi bằng nước cất, nóng. Lúc này cân bằng hấp phụ sẽ bị phá và một phân ion bị hấp phụ sẽ lại rời bề mặt kết tủa để đi vào dung dịch. Kết tủa thu được sẽ chắc hạt, ít bị nhiễm bẩn. Sau khi làm kết tủa phải lọc và rửa ngay chứ không nên để lâu, nếu để lâu kết tủa sẽ đặc quánh lại không rửa sạch được. Ngoài ra khi làm kết tủa vô định hình ta thường dùng các dung dịch kiềm nên kết tủa sẽ nhiễm bẩn các chất khó bay hơi, ví dụ  $\text{SiO}_2$  từ thuỷ tinh lăn vào.

*Kết tủa tinh thể:* với kết tủa tinh thể, để có kết tủa lớn hạt ta phải làm giảm độ quá bão hòa của dung dịch bằng cách kết tủa từ dung dịch loãng. Để tăng độ tan  $S$  của lết tủa trong quá trình kết tủa, người ta tăng nhiệt độ hay thêm chất nào đó để làm tăng độ tan. Sau khi kết tủa xong, cần làm muối kết tủa bằng cách ngâm kết tủa trong nước cái một thời gian để thu được kết tủa lớn đồng đều, dễ lọc, dễ rửa.

## **II.3.3. Dạng kết tủa và dạng cân**

Để xác định hàm lượng của các cấu tử cần phải có kết tủa chứa thành phần chất nghiên cứu và đồng thời phải có dạng cân chính xác sau khi nung kết tủa. Tuy nhiên dạng kết tủa và dạng cân có thể có thành phần hóa học giống nhau, chỉ khác nhau ở sự có mặt của  $\text{H}_2\text{O}$ ,(ví dụ  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ), nhưng cũng có thể có thành phần khác nhau, ví dụ như khi xác định hàm lượng  $\text{Fe}^{3+}$  và  $\text{Al}^{3+}$  người ta cho muối của

chúng tác dụng với dung dịch NH<sub>4</sub>OH. Dạng kết tủa sẽ là Fe(OH)<sub>3</sub> và Al(OH)<sub>3</sub> còn dạng cát sẽ là Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nhưng điều cơ bản là cấu tử cần xác định vẫn tồn tại ở cả 2 dạng.

Sau đây là một số yêu cầu cơ bản đối với dạng kết tủa và dạng cát mà người phân tích cần phải nắm vững.

#### **II.3.3.1. Yêu cầu của dạng kết tủa**

- Kết tủa phải thực tế không tan hay nói chính xác hơn đó là kết tủa phải có độ tan bé nhất, thích ứng với yêu cầu của phép phân tích. Thực tế cho thấy rằng, đối với các kết tủa loại AB như BaSO<sub>4</sub>, AgCl . . . thì tích số tan phải bé hơn 10<sup>-8</sup> mới sử dụng được, còn tích số tan lớn hơn 10<sup>-8</sup> thì không sử dụng được. Thỏa mãn điều kiện này sẽ làm cho việc tách các ion hay chất cần xác định được hoàn toàn.

- Kết tủa phải có độ tinh khiết cao hoặc chỉ chứa những tạp chất có thể đuổi dễ dàng khi sấy và nung.

- Kết tủa tạo thành phải dễ xử lý tức là kết tủa có cấu tạo hạt sao cho dễ lọc, dễ rửa. Một số kết tủa hạt rất nhỏ như CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> . . . cũng không thuận tiện sử dụng trong phương pháp kết tủa. Kết tủa vô định hình và đặc biệt là loại đồng tụ như Al(OH)<sub>3</sub> có bề mặt tiếp xúc lớn nên hiện tượng cộng kết ở đây rất lớn, khó rửa và lọc rất chậm. Trong một số trường hợp, người ta có thể tạo điều kiện thích hợp để thu được kết tủa tinh thể hạt lớn.

- Chọn điều kiện tối ưu để tránh các hiện tượng gây cản trở trong quá trình phân tích.

- Kết tủa phải dễ dàng chuyển thành dạng cát khi sấy, nung.

#### **II.3.3.2. Yêu cầu của dạng cát**

- Có thành phần hóa học ứng đúng với công thức hóa học đã định trước, nếu không, kết tủa sẽ sai. Trong thực tế, có nhiều kết tủa khi chuyển sang dạng cát không ứng đúng với công thức hóa học đã định trước.

Ví dụ: khi nung Fe(OH)<sub>3</sub>

- Khi nung ở nhiệt độ 900-1000°C, kết tủa chuyển thành dạng cát có công thức Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Lượng sắt chiếm 70%

+ Khi nung ở nhiệt độ cao hơn 1000°C, một phần kết tủa chuyển thành Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Lượng sắt chiếm 72%.

+ Phải bền về phương diện hóa học nghĩa là không bị thay đổi trong quá trình thao tác (không bị phân hủy, không hút ẩm, không bị oxi hóa bởi không khí,

không bị bay hơi...). Ví dụ kết tủa CaO dễ dàng hấp thụ  $H_2O$  và  $CO_2$  trong không khí, thường người ta chuyển sang dạng  $CaSO_4$ .

- Tỷ lệ nguyên tố cần tìm trong dạng cân càng thấp càng tốt. Điều này nhằm mục đích giảm đến mức thấp nhất ảnh hưởng của các sai số trong quá trình thực nghiệm đến kết quả phân tích cuối cùng.

Ví dụ: khi định lượng crôm dưới dạng  $Cr_2O_3$  thì sai số do mất 1 mg chất rắn khi phân tích sẽ tương ứng với sự mất:

$$\frac{2Cr}{Cr_2O_3} \cdot 1 = \frac{2.52}{152} = 0,7mg$$

Nhưng nếu xác định crôm dưới dạng  $BaCrO_4$  thì khi mất 1 mg tương ứng mất

$$\frac{Cr}{BaCrO_4} \cdot 1 = \frac{52}{253,3} = 0.2mg$$

## II.4. CÁC PHÉP TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH TRỌNG LƯỢNG

Việc tính toán các kết quả phân tích dựa trên các dữ kiện đo được là một phần không thể tách rời của bất kỳ một phép định lượng nào. Vì vậy không chỉ tiến hành xác định cẩn thận mà cả việc tính toán chính xác là điều hết sức quan trọng.

### II.4.1. Mẫu ở dạng rắn

Cân a gam mẫu, bằng PPPT khối lượng thu được m(g) cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

a) Nếu dạng cân cũng là dạng cần tính hàm lượng:

$$\% X = \frac{m}{a} \cdot 100$$

Ví dụ 1: từ 0,3200 g mẫu đất, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được 0,1200g  $SiO_2$ :

$$\% SiO_2 = (0,1200 : 0,3200) \times 100 = 37,50\%$$

b) Nếu dạng cân khác dạng cần tính hàm lượng, sử dụng hệ số chuyển  $F$  để chuyển khối lượng dạng cân sang dạng cần tính:

$$F = \frac{M_{dạng_tính}}{M_{dạng_cân}} \times \text{hệ số thích hợp}$$

Hệ số chuyển là đại lượng cần phải nhân với khối lượng của dạng cân để được khối lượng của dạng cần xác định.

Ví dụ 2: Xác định hàm lượng Si trong mẫu đất ở ví dụ trên, với dạng cân là:  $SiO_2 = 0,1200g$  ta có

Hay

$$m_{Si} = F \cdot m_{SiO_2} = \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \cdot m_{SiO_2} = \frac{28,08}{60,08} \cdot 0,1200 = 0,561$$

$$\% Si = \frac{0,0561}{0,3200} \cdot 100 = 17,53\%$$

Ví dụ 2: Dạng cân Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, dạng tính Mg, MgO, MgCO<sub>3</sub>:

$$F_{Mg} = \frac{2M_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}}; F_{MgO} = \frac{2M_{MgO}}{M_{Mg_2P_2O_7}}; F_{MgCO_3} = \frac{2M_{MgCO_3}}{M_{Mg_2P_2O_7}}$$

Ví dụ 3: Dạng cân là Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dạng tính là Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

$$F_{Fe} = \frac{2M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}}; F_{Fe_3O_4} = \frac{2M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}}$$

2- Cân a(g) mẫu, hòa tan thành V(ml) dung dịch. Từ Vx(ml) dung dịch mẫu, bằng phương pháp khói lượng thu được m(g) cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

$$\% X = \frac{m}{a} \cdot 100 \cdot \frac{V}{V_x} \cdot F$$

#### II.4.2. Mẫu ở dạng dung dịch

1- Từ Vx (ml) mẫu, bằng phương pháp phân tích khói lượng thu được m(g) dạng cân:

$$Cx(g/l) = m \cdot F \cdot \frac{1000}{V_x}$$

2- Lấy V(ml) dung dịch mẫu đem pha loãng thành V<sub>1</sub>(ml) dung dịch. Lấy Vx(ml) DD đem phân tích khói lượng, thu được m(g) dạng cân:

$$Cx(g/l) = m \cdot F \cdot \frac{V_1}{V} \cdot \frac{1000}{V_x}$$

Nói chung phương pháp phân tích khói lượng cho kết quả khá tin cậy và chính xác khi xác định các cấu tử lượng lớn và trung bình. Đối với các phương pháp trọng lượng sai số thường dao động trong giới hạn từ 0,2 – 0,4 %.

Nhược điểm của phương pháp này là thời gian phân tích quá dài, không thích hợp khi cần phân tích nhanh.

Vì vậy, phân tích trọng lượng chỉ dùng khi yêu cầu về độ chính xác cao mà không chú ý đến yếu tố thời gian.

### II.5. PHẠM VI ÁP DỤNG

Khi lượng chất phân tích đủ lớn thì phương pháp khói lượng là phương pháp tin cậy và chính xác. Phương pháp này cho phép xác định hầu hết các nguyên tố cần gấp trong thiên nhiên. Nhược điểm của phương pháp này là mất nhiều thời

gian, nhiều khi không đáp ứng được yêu cầu kiểm tra nhanh trong nghiên cứu và sản xuất. Tuy vậy vì có độ tin cậy cao và độ chính xác cao cho nên đến nay phương pháp này vẫn được coi là phương pháp trọng tài, để đánh giá tính đúng đắn của các kết quả phân tích theo các phương pháp khác nhau.

## **II.6. ỨNG DỤNG**

### **II.6.1. Định độ ẩm, nước kết tinh, chất dễ bay hơi, độ tro và chất mất khi nung**

Ngoài việc sử dụng PPPT khối lượng để xác định hàm lượng các khoáng sản trong các loại quặng, đất, đá... Người ta thường dùng PPPT khối lượng để xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh, Xác định chất bay hơi, định độ tro hay chất mất khi nung.

*Xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh.*

Nguyên tắc xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh là sấy mẫu ở nhiệt độ thích hợp ( $100-110^{\circ}\text{C}$  để xác định độ ẩm;  $120-200^{\circ}\text{C}$  nếu muốn xác định nước kết tinh) để đuổi nước ra khỏi mẫu cho đến khi phần còn lại của mẫu có khối lượng không đổi. Cách thực hiện như sau:

1 - Sấy chén ở nhiệt độ thích hợp đến khối lượng không đổi, cân được giá trị  $m_0(\text{g})$ .

2 - Cho lượng mẫu vào chén với khối lượng từ 1-10g, cân được khối lượng  $m_1(\text{g})$ :  $m_1 = m_0 + m_{\text{mẫu}}$

3 – Sấy chén và mẫu đến khối lượng không đổi, cân được khối lượng  $m_2(\text{g})$ :  
 $m_2 = m_0 + m'$  ( $m'$ : khối lượng mẫu khô, (g))

$$\hat{a} m = \frac{m_{\text{mẫu}} - m}{m_{\text{mẫu}}} \cdot 100 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

*Xác định chất bay hơi*

Thực hiện tương tự như cách xác định độ ẩm nhưng ở nhiệt độ cao. Ví dụ để xác định  $\text{CO}_2$  trong mẫu đá vôi, nung mẫu ở  $500-600^{\circ}\text{C}$  để đuổi  $\text{CO}_2$  đến khối lượng không đổi:

Khối lượng bì:  $m_0 (\text{g})$

Khối lượng bì + mẫu:  $m_1(\text{g}) = m_0 + m_{\text{mẫu}}$

Sau khi đuổi  $\text{CO}_2$  cân lại:  $m_2 (\text{g}) = m_0 + m'$

$$\% \text{CO}_2 = \frac{m_{\text{mẫu}} - m'}{m_{\text{mẫu}}} \cdot 100 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

### **Định độ tro hay chất mất khi nung (MKN)**

Thực hiện tương tự như cách xác định chất bay hơi nhưng ở nhiệt độ 600 – 800°C và độ tro hay chất MKN được tính trên mẫu đã sấy khô:

$$\% \text{ độ tro} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100; \% \text{ MKN} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

( $m_1 = m_0 + m$  mẫu với  $m$  mẫu đã sấy khô)

#### **II.6.2. Định lượng bằng cách tạo tủa**

Người ta có thể sử dụng thuốc thử vô cơ, hữu cơ hoặc dùng phương pháp tạo anion trong môi trường đồng tương để kết tủa các cấu tử cần xác định.

##### **Thuốc thử vô cơ**

Một số thuốc thử vô cơ thông dụng dùng để xác định các ion  $\text{Ag}^+$ , halogenur, kim loại kiềm thổ ...được nêu trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Một số thuốc thử vô cơ thông dụng

Ion xác định	Thuốc thử	Ghi chú
$\text{Ag}^+$	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	Thuốc thử dư có thể tạo phức(như: $\text{AgCl}_2^-$ ...) làm tan tủa
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	$\text{Ag}^+$	
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{NH}_4\text{OH}$	Kết tủa vô định hình, dễ nhiễm bẩn
$\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	Dễ bị hiện tượng nội cộng kết
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	

##### **Thuốc thử hữu cơ.**

Thuốc thử hữu cơ có thể được dùng trong PPPT khối lượng để định lượng các ion kim loại bằng cách tạo kết tủa thông thường, ví dụ kết tủa oxalat hoặc kết tủa natri tetraphenylbrom nhưng phổ biến nhất là tạo các hợp chất nội phức với các ion kim loại. Nhìn chung, thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo với các ion cần xác định các hợp chất có khối lượng phân tử lớn, làm tăng độ nhạy của phép xác định. Một số thuốc thử hữu cơ thông dụng được trình bày trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Một số thuốc thử hữu cơ thông dụng

<b>Ion xác định</b>	<b>Thuốc thử</b>
$\text{Ni}^{2+}$	Dimetylglyoxim
$\text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	8-hidroxyquinolin
$\text{Hg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	Anthranilic acid
$\text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ti}^{3+}$	Mercaptobenzothiazole

Tạo anion trong môi trường đồng tương

Phương pháp phân tích khối lượng sử dụng môi trường đồng tương được sử dụng ngày càng rộng rãi. Một số hóa chất thông dụng sử dụng cho phương pháp này được giới thiệu trong bảng 2.3

Bảng 2.3. Một số hóa chất thông dụng dùng để tạo môi trường đồng tương

<b>Ion xác định</b>	<b>Ion cần dùng</b>	<b>Hoá chất sử dụng</b>	<b>Phản ứng tạo anion</b>
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ga}^{3+}$	$\text{OH}^-$	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_4^+ + 2\text{HO}^-$
$\text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	Triethylphosphat	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Etyloxalat	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	Dimethylsulfat	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
$\text{La}^{2+}, \text{Pr}^{2+}$	$\text{CO}_3^{2-}$	Axit trichloroacetic	$\text{HC}_2\text{Cl}_3\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

## II.7.BÀI TẬP

1. Khi xác định phốt pho dưới  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  và dưới dạng  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  mà nếu ta làm mất đi cùng một lượng kết tủa thì ở trường hợp nào kết quả phân tích bị ảnh hưởng nhiều hơn? Thủ tính xem nếu mất 1 ml gam dạng cân thì kết quả sẽ ra sao.

2. Tại sao trong phân tích trọng lượng người ta lại làm kết tủa Canxi bằng  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  mà không dùng  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ? Làm kết tủa  $\text{Ag}^+$  bằng  $\text{NaCl}$  tốt hơn hay bằng  $\text{HCl}$  tốt hơn. Trong trường hợp nào sau đây thì sự mất mát khi rửa kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  là lớn nhất và trong trường hợp nào thì nhỏ nhất:

- a. 100 ml nước.
- b. 100 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1M.
- c. 500 ml nước.

**3.** Để xác định lượng  $\text{CaCO}_3$  trong đá vôi, người ta 0,4821 g mẫu, hoà tan vào dung dịch và kết tủa ion  $\text{Ca}^{2+}$  dưới dạng  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (canxi ôxalat). Sau khi lọc rửa và nung kết tủa đó thu được 0,261 g  $\text{CaO}$ . Tính hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  trong mẫu ? Biết  $\text{Ca} = 40$ ,  $\text{O} = 16$ ,  $\text{C} = 12$ .

**4.** Để xác định  $\text{MgO}$  trong ximăng. Người ta cân 1,8610 g mẫu, đem phân huỷ thành dung dịch, tách Ca và chế hoá thu được 250 ml, lấy 100ml kết tủa ion  $\text{Mg}^{2+}$  dưới dạng  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Sau khi lọc, rửa và nung kết tủa ta thu được 0,2516 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Tính hàm lượng  $\text{MgO}$  trong mẫu. Biết  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222,55$  g.  $\text{MgO} = 40,3$ g.

**5.** Để xác định Ni trong thép, người ta lấy 1,0860 g mẫu. Sau khi hoà tan hoàn toàn và chế hóa nó, đem kết tủa Ni dưới dạng  $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (đi metyl glyôximat), lọc rửa, sấy rồi đem nung kết tủa cân được 0,2136 g. Tính %Ni trong mẫu thép. Biết  $\text{Ni} = 59$ ,  $\text{C} = 12$ ,  $\text{O} = 16$ ,  $\text{N} = 14$ ,  $\text{H} = 1$ .

**6.** Người ta kết tủa  $\text{Fe}^{3+}$  bằng amiắc từ dung dịch  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  dưới dạng  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  và nung. Trọng lượng của kết tủa sau khi nung ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) là 0,3288g. Hãy viết các phương trình phản ứng xảy ra và tính:

- Hàm lượng  $\text{Fe}^{3+}$  trong dung dịch
- Hàm lượng  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  trong dung dịch

**7.** Để xác định lưu huỳnh trong gang người ta cân 5,904 g, sau đó hòa tan nó vào  $\text{HCl}$ , khí  $\text{H}_2\text{S}$  bay ra người ta cho hấp thu bằng dung dịch muối chứa ion  $\text{Cd}^{2+}$ , tiếp theo kết tủa  $\text{CdS}$  hoà tan bằng dung dịch dư  $\text{CuSO}_4$  thì thu được kết tủa  $\text{CuS}$ , đem nung và cân được 0,0732g  $\text{CuO}$ . Hãy tính hàm lượng % S trong gang.

**8.** Khi phân tích một mẫu  $\text{BaCl}_2$ . Người ta tìm thấy hàm lượng của Ba là 56,22%, của nước kết tinh là 14,73%. Tính TP% của Ba trong  $\text{BaCl}_2$  khan.

**9.** Khi phân tích 2 mẫu quặng chì người ta thu được kết quả như sau:

Mẫu 1: độ ẩm: 1,56%, %Pb = 24,02%

Mẫu 2: độ ẩm: 0,58%, %Pb = 24,26%

Tính hàm lượng % Pb trong mẫu khô và rút ra kết luận. (ĐS. 24,4%).

**10.** Trong đồng thau chỉ có đồng, thiếc và kẽm, đem phân tích 0,8325g đồng thau, thì thu được 0,6729 g kết tủa  $\text{CuSCN}$  và 0,0432g  $\text{SnO}_2$ . Hãy tính TP% của loại đồng thau này. (Sn: 118,71). Đs. %Cu = 42,23, %Sn = 4,0, %Zn = 53,77,

**11.** Tính hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong cao lanh, nếu lấy 1,0000 g mẫu đem phân huỷ chuyển thành dung dịch, sau khi tách silicat, kết tủa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bằng dung dịch  $\text{NH}_3$ , đem nung kết tủa đó cân được 0,1561g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Chương III

# CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

## ( PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CHUẨN ĐỘ )

### III.1. NGUYÊN TẮC VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM

#### III.1.1. Nguyên tắc

*Phương pháp phân tích định lượng dựa trên việc đo lượng thuốc thử cần dùng (thường tính theo thể tích) để phản ứng với một lượng đã cho của chất rắn cần xác định gọi là phương pháp phân tích thể tích hay còn gọi là phép chuẩn độ.*

Có thể biểu diễn quá trình phân tích thể tích như sau:

Để phân tích một chất A người ta chuyển nó vào dung dịch bằng một dung môi thích hợp (nước, axit, kiềm, chất oxy hóa khử...) sau đó, dùng pipet lấy chính xác một thể tích (ml) dung dịch thu được cho vào bình tam giác(erlen) và thêm dần thuốc thử R (thường được chứa trong buret) vào dung dịch cần phân tích. Quá trình trên được gọi là *sự định phân hay phép chuẩn độ*. Quá trình chuẩn độ sẽ chấm dứt khi có tín hiệu cho biết phản ứng đã kết thúc. Từ thể tích thuốc thử R ghi nhận được và thể tích của chất A ta dễ dàng xác định được hàm lượng hoặc nồng độ của chất A theo quy tắc đương lượng

Dung dịch A cần xác định hàm lượng hay nồng độ được gọi là dung dịch cần chuẩn. Dung dịch R đã biết nồng độ chính xác và được dùng để xác định nồng độ của dung dịch A được gọi là dung dịch tiêu chuẩn. Quá trình thêm dần thuốc thử R vào dung dịch cần chuẩn A gọi là quá trình chuẩn độ.

#### III.1.2. Các khái niệm

**Điểm tương đương:** là thời điểm tại đó thuốc thử R tác dụng vừa đủ với dung dịch cần chuẩn A. Có nghĩa là thời điểm mà A tác dụng với R tương đương về mặt hóa học. Như vậy, để phép chuẩn độ chính xác điều quan trọng là phải biết được lúc nào phản ứng giữa A và R xảy ra hoàn toàn, tức là biết được điểm tương đương. Tuy nhiên điểm tương đương hoàn toàn mang ý nghĩa lý thuyết, bởi vì trong thực tế rất khó biết được thời điểm này.

Việc sử dụng chất chỉ thị chỉ có thể xác định được thời điểm sát điểm tương đương.

*Trong phân tích thể tích, còn có thể xác định được điểm tương đương thông qua phép đo một số đại lượng hóa lý như điện thế, độ dẫn điện, mật độ dòng... Các phương pháp này được xếp vào nhóm PPPT dụng cụ.*

**Chỉ thị:** đa số là những chất cho vào dung dịch chuẩn độ để nhằm mục đích báo cho ta biết thời điểm dừng chuẩn độ. Chỉ thị sẽ phát tín hiệu bằng sự thay đổi màu sắc, trạng thái...của dung dịch. Tuy nhiên trong thực tế chỉ thị chỉ phát tín hiệu tại thời điểm sát trước và sau điểm tương đương.

**Điểm cuối chuẩn độ:** là thời điểm tại đó ta dừng chuẩn độ hay ngừng cho thuốc thử R. Việc dừng chuẩn độ là dựa vào sự phát tín hiệu của chỉ thị. Như đã nói ở trên chỉ thị phát tín hiệu có thể trước và sau điểm tương đương. Vì vậy, điểm cuối chuẩn độ có thể trước hoặc sau điểm tương, tức là phép chuẩn độ đã gấp phải sai số.

**Sai số chuẩn độ:** Vì điểm tương đương mang tính chất lý thuyết. Trong khi đó do chỉ thị phát tín hiệu không trùng với điểm tương đương nên điểm cuối chuẩn độ sẽ lệch so với điểm tương đương. Tức là số đương lượng gam của chất cần xác định chỉ xấp xỉ bằng số đương lượng gam của thuốc thử R ( $S_R \approx S_A$ ) như vậy phép chuẩn độ đã gấp phải sai số.

Biểu thức tính sai số được biểu diễn:  $V_{td}$

$$q\% = \frac{V_c - V_{td}}{V_{td}} \cdot 100$$

Trong đó: -  $V_{td}$ : Thể tích dung dịch chuẩn độ tại thời điểm tương đương.

-  $V_c$ : Thể tích dung dịch chuẩn độ tại thời điểm chỉ thị phát tín hiệu (tức là điểm cuối chuẩn độ).

Như vậy do  $V_c$  có thể tích lớn hơn hoặc bé hơn  $V_{td}$  nên sai số sẽ có giá trị dương hoặc âm.

Khi giá trị sai số dương tức là cho ta biết sai số gấp phải khi xác định lớn hơn so với lý thuyết, ngược lại khi sai số có giá trị âm tức là sai số gấp phải khi xác định bé hơn so với lý thuyết. Tùy vào yêu cầu của phép xác định mà sai số gấp phải có thể nằm trong phạm vi cho phép là  $\pm 0,1\%$  hoặc  $\pm 0,2\%$ .

**Đường cong chuẩn độ:** là đồ thị biểu diễn thể tích thuốc thử hay nồng độ thuốc thử, thông thường là biểu diễn sự phụ thuộc của thể tích thuốc thử cho vào và một đại lượng có liên quan đến nồng độ hay hàm lượng của chất nghiên cứu như pH (trong chuẩn độ axit bazơ); thế điện cực E (trong chuẩn độ oxyhóa-khử)...Dựa vào đường cong chuẩn độ cho phép ta chọn chỉ thị thích hợp để nhằm mục đích gấp sai số là nhỏ nhất.

**Bước nhảy chuẩn độ:** khi biểu diễn sự phụ thuộc của R theo A qua các đại lượng liên quan như đã nói ở phần đường cong chuẩn độ, ta sẽ thấy trên đồ thị xuất hiện một đoạn thẳng gần như song song với trực tung. Tại thời điểm đó ta thấy rằng: có sự thay đổi rất bé thể tích của thuốc thử R hay nồng độ thuốc thử R nhưng có sự thay đổi lớn (đột ngột) các giá trị liên quan đến chất phân tích A. Điểm tương đương bao giờ cũng nằm trong bước nhảy này, vì thế dựa vào bước nhảy cho phép chúng ta chọn chỉ thị một cách rộng rãi hơn nhưng vẫn bảo đảm tính chính xác bởi vì bước nhảy phụ thuộc vào sai số cho phép.

### **III.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH**

Cơ sở để phân loại các phương pháp phân tích thể tích là phản ứng hóa học xảy ra giữa chất xác định A với thuốc thử R thuộc loại phản ứng gì? Từ đó người ta chia phương pháp phân tích thể tích theo các loại phản ứng.

### **III.2.1. Phương pháp axit bazơ**

Là phương pháp dựa trên phản ứng trung hoà giữa axit và bazơ



Phương pháp axit bazơ cho phép xác định được lượng các axit (bằng phép đo kiềm) hoặc lượng các bazơ (bằng phép đo axit), ngoài ra nó còn cho phép giải quyết hàng loạt các vấn đề có liên quan đến phản ứng axit bazơ.

### **III.2.2. Phương pháp oxy hóa khử**

Phương pháp này được chia thành từng phương pháp khác nhau dựa trên các dung dịch tiêu chuẩn.

a. *Phương pháp pemanganat*: Là phương pháp dùng chất  $\text{KMnO}_4$  làm chất oxy hóa.

b. *Phương pháp đิ cromat*: Là phương pháp dùng chất  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  làm chất oxy hóa.

c. *Phương pháp Iốt*.

d. *Phương pháp Ceri*.

Ngoài ra còn có một số các phương pháp khác như: phương pháp bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ), phương pháp vanadi ( $\text{VO}_3^-$ )...

### **III.2.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức**

Là phương pháp chủ yếu nhằm định lượng các kim loại bằng thuốc thử là dạng axit amino polycacboxilic do tạo phức chất. Trong đó có thuốc thử quan trọng là êtylen diamin tetra axetic (EDTA).

### **III.2.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa**

Phương pháp này dựa trên sự tương tác của chất xác định A với thuốc thử R mà phản ứng xảy ra là phản ứng tạo hợp chất ít tan. Cần phải phân biệt phương pháp này với phương pháp phân tích trọng lượng, phương pháp này là phương pháp chuẩn độ kết tủa. Một trong những phương pháp quan trọng đó là phương pháp đo bạc tức là dùng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  làm thuốc thử để tạo kết tủa với các ion halogen và một số anion khác.

Dù xác định theo phương pháp nào thì cũng phải đáp ứng đầy đủ một số yêu cầu sau đây:

- Tốc độ phản ứng phải đủ lớn.
- Phản ứng phải xảy ra theo đúng hệ số tỷ lệ (hệ số hợp thức).
- Phải chọn được chỉ thị thích hợp để xác định điểm tương đương.

Đối với mỗi một phương pháp tùy thuộc vào nhiều yếu tố (dung dịch chuẩn, tốc độ phản ứng, các điều kiện ảnh hưởng ...) mà người ta sẽ chọn một trong ba phép chuẩn độ sau đây:

- + Chuẩn độ trực tiếp
- + Chuẩn độ gián tiếp

+ Chuẩn độ ngược

Nội dung của từng phương pháp sẽ được trình bày cụ thể khi xét đến từng phương pháp chuẩn độ.

### **III.3. MỘT SỐ PHÉP TÍNH CẦN THIẾT TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH**

#### **III.3.1. Đương lượng (D)**

**Đương lượng:** đương lượng của một nguyên tố hay một hợp chất là số phần khối lượng của nguyên tố hay hợp chất kết hợp hay thay thế vừa đủ với một đơn vị đương lượng (có giá trị bằng 1,008 phần khối lượng của H<sub>2</sub> hay 8 phần khối lượng của O<sub>2</sub>), hoặc một đương lượng của một nguyên tố hay hợp chất khác.

**Đương lượng của một nguyên tố:** Nguyên tố X (Khối lượng nguyên tử M<sub>X</sub>) trong các hợp chất sẽ có đương lượng gam D<sub>X</sub> = M<sub>X</sub> : n với n là hóa trị của X trong hợp chất. Ví dụ nguyên tố N có đương lượng D<sub>N</sub> bằng 14 : 1 trong N<sub>2</sub>O, bằng 14 : 2 trong NO, bằng 14 : 3 trong N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bằng 14 : 4 trong NO<sub>2</sub> và bằng 14 : 5 trong N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Đương lượng của một hợp chất:** hợp chất AB (phân tử lượng M<sub>AB</sub>) có đương lượng gam D<sub>AB</sub> = M<sub>AB</sub> : z với z là số đơn vị đương lượng (còn gọi là điện tích tác dụng) tham gia phản ứng, thay đổi theo từng phản ứng mà AB tham gia.

Điện tích tác dụng sẽ là: Một nguyên tử gam hoặc một ion gam hiđro hoặc một ion gam OH<sup>-</sup>, hoặc một nguyên tử gam hay ion gam hóa trị I, hoặc là số electron trao đổi, hoặc là số liên kết phối trí.

Để hiểu đúng đương lượng gam chúng ta xét đối với loại phản ứng AB tham gia như sau:

**AB là axit hay bazơ:** Điện tích tác dụng được tính theo H<sup>+</sup> hoặc OH<sup>-</sup>.

Ví dụ: HCl + NaOH = NaCl + H<sub>2</sub>O

Điện tích tác dụng: z = 1

Nên đương lượng D<sub>HCl</sub> = M<sub>HCl</sub>; D<sub>NaOH</sub> = M<sub>NaOH</sub>;

Trong các phản ứng



Ở phản ứng (1) đổi với H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> z = 1 → D<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = M = 98

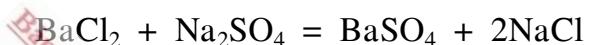
Ở phản ứng (2) đổi với H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> z = 2 → D<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = M : 2 = 49

Ở phản ứng (3) đổi với H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> z = 3 → D<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub> = M : 3 = 32,67

**AB là chất oxy hóa hay chất khử:** Điện tích tác dụng được tính bằng số electron trao đổi của một ion.

Phản ứng	$z$	$D_{AB}$	
$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	5	$D_{KmnO_4}$	$= M_{KmnO_4} : 5$
		$D_{MnCl_2}$	$= M_{MnCl_2} : 5$
$Cr_2O_7^{2-} + 6e = 2Cr^{3+}$	6	$D_{K_2Cr_2O_7}$	$= M : 6$
		$D_{CrCl_3}$	$= M : 3$
$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	2	$D_{Na_2S_4O_6}$	$= M : 2$
		$D_{Na_2S_2O_3}$	$= M : 1$
$Fe_2(SO_4)_2 + 2e = 2FeSO_4$	2	$D_{FeSO_4}$	$= M : 2$
		$D_{Fe_2(SO_4)_3}$	$= M : 2$

**AB là hợp chất ion hay muối:** Điện tích tác dụng được tính theo cation hoặc anion tác dụng.



Vì ion  $Ba^{2+}$  có điện tích (+2) và ion  $SO_4^{2-}$  có điện tích (-2) như vậy  $z = 2$  nên:  $D_{BaCl_2} = M : 2$  và  $D_{Na_2SO_4} = M : 2.0$

Đối với phản ứng tạo phức: Việc xác định điện tích tác dụng sẽ rất phức tạp và có nhiều mâu thuẫn, vì vậy trong đa số trường hợp người ta dùng nồng độ mol/l thay cho nồng độ đương lượng.

Như vậy đương lượng gam phụ thuộc vào phản ứng nên nồng độ đương lượng của một chất cũng thay đổi theo phản ứng. Do đó trong thực tế khi biểu diễn nồng độ các chất thì người ta dùng nồng độ mol và chỉ khi tính toán kết quả phân tích người ta mới chuyển sang nồng độ đương lượng.

Ngoài những loại nồng độ dung dịch thông thường như: nồng độ phần trăm (C%), nồng độ phân tử gam (nồng độ mol/L; C<sub>M</sub>), trong phân tích định lượng nói chung và phân tích thể tích nói riêng người ta thường sử dụng các loại nồng độ đặc trưng sau đây:

### III.3.2. Các cách biểu diễn nồng độ

Nồng độ là một đại lượng chỉ hàm lượng của một cấu tử (phân tử hay ion) trong dung dịch. Hay nói cách khác, nồng độ DD phụ thuộc vào lượng chất tan có trong một lượng dung môi xác định.

Nồng độ của DD thường được biểu diễn qua các đại lượng:

**m (g):** khối lượng chất tan (có phân tử khối M)

**q(g):** khối lượng dung môi

**V<sub>x</sub>(ml):** thể tích chất tan

**V(ml):** thể tích dung dịch nhận được khi hòa tan m(g) chất tan hay V<sub>x</sub>(ml) chất tan vào q(g) dung môi.

**d(g/ml):** khối lượng riêng của DD tạo bởi m(g) chất tan vào q(g) dung môi.

Trong phân tích, người ta thường biểu diễn nồng độ theo các cách sau đây:

**Nồng độ phần trăm:** có 3 cách biểu diễn nồng độ phần trăm:  
%(khối lượng/ khối lượng): biểu diễn số gam chất tan/100g DD.

$$C\% (KL/KL) = \frac{m}{m+q} \cdot 100$$

%(khối lượng/ thể tích): biểu diễn số gam chất tan/100ml DD.

$$C\% (kl/tt) = \frac{m}{V} \cdot 100$$

**Nồng độ phần triệu ppm (part per million):** biểu diễn khối lượng chất tan chứa trong  $10^6$  lần khối lượng mẫu có cùng đơn vị:

$$\begin{aligned} 1\text{ppm} &= 1 \text{ g chất tan} / 10^6 \text{ g hay } 1000 \text{ kg mẫu} \\ &= 1 \text{ mg chất tan} / 10^6 \text{ mg hay } 1000 \text{ kg mẫu} \end{aligned}$$

$$C(ppm) = \frac{m}{m+q} \cdot 10^6$$

Ngoài ppm, để biểu diễn nồng độ các DD loãng hơn, người ta còn sử dụng ppb (nồng độ phần tỷ), ppt (phần ngàn của tỷ).

**Nồng độ mol (mol/l):** biểu diễn số mol chất tan/1 lít DD.

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \quad (\text{nếu } V \text{ là lít})$$

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} \quad (\text{nếu } V \text{ là ml})$$

**Nồng độ đương lượng:** còn gọi là nồng độ nguyên chuẩn, ký hiệu  $C_N$ . Biểu diễn số đương lượng gam chất tan trong 1 lít DD.

Đây là nồng độ được sử dụng nhiều nhất trong hóa phân tích để tính toán.

$$C_N = \frac{m}{D} \cdot \frac{1000}{V}$$

*Quan hệ giữa nồng độ mol và nồng độ đương lượng được thể hiện như sau:*

Giả sử có m gam chất tan trong 1 lít dung dịch thì:

$$C_M = m : M \quad \text{và} \quad C_N = m : D$$

$$\text{Vì } D = M : z \text{ nên ta có } C_N = z \cdot (m : M) = z \cdot C_M$$

$$\text{Hay } C_M = C_N : z$$

### III.3.3. Định luật đương lượng

Trong một phản ứng hóa học tổng số đương lượng gam (S) của các chất phản ứng phải bằng nhau hoặc có thể phát biểu: Các chất tác dụng với nhau bằng những số đương lượng gam bằng nhau.

Tổng quát:  $A + B = AB$

Số đương lượng gam A = số đương lượng gam B

Viết tắt:  $S_A = S_B$

**Dể tìm số đương lượng gam có thể tiến hành theo hai cách:**

- Nhâm nồng độ đương lượng với thể tích dung dịch tiêu thụ trong phản ứng.

$$\text{Số đương lượng gam chất A: } \frac{C_{N(A)} V_A}{1000}$$

$$\text{Số đương lượng gam chất B: } \frac{C_{N(B)} V_B}{1000}$$

- Chia số gam chất phản ứng cho đương lượng gam của nó

$$S_B = \frac{m_B}{D_B} \quad S_A = \frac{m_A}{D_A}$$

**Quy tắc đương lượng được viết:**

$$\frac{C_{N(A)} V_A}{1000} = \frac{C_{N(B)} V_B}{1000}$$

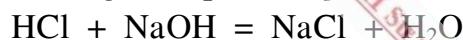
$$\text{Hay } C_{N(A)} \cdot V_{(A)} = C_{N(B)} \cdot V_{(B)}$$

$$\text{Hay } m(A) : D_A = C_{N(B)} \cdot V_{(B)}$$

$$\text{Hay } C_{N(A)} \cdot V_{(A)} = m(R) : D_R$$

Ví dụ 1: Để chuẩn độ 25,00 ml dung dịch HCl phải dùng hết 15,00 ml dung dịch NaOH 0,02 M. Tính nồng độ mol của dung dịch HCl.

Phương trình phản ứng chuẩn độ



$$\text{Quy tắc đương lượng: } S_{\text{HCl}} = S_{\text{NaOH}}$$

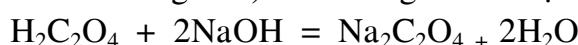
$$25 \cdot C_{N(\text{HCl})} = 15 \cdot C_{N(\text{NaOH})}$$

Vì trong phản ứng điện tích tác dung  $z = 1$  nên  $D = M$  tức là  $C_N = C_M$

$$\text{Nên: } C_{N(\text{HCl})} = (15 \cdot 0,02) : 25 = 0,012 \text{ N}$$

$$\text{Và } C_M = 0,012 \text{ M.}$$

Ví dụ 2: Hòa tan 6,300 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  thành 1 lít dung dịch. Lấy chính xác 25,00 ml dung dịch vừa pha đểem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH thì thấy hết 20 ml dung dịch NaOH. Tính nồng độ mol/L của dung dịch NaOH (biết sản phẩm phản ứng tạo muối trung hòa). Phản ứng chuẩn độ:



$$D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M : 2 = 126 : 2 = 63$$

$$S_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} (\text{trong } 25 \text{ ml}) = S_{\text{NaOH}}$$

$$\text{Hay } (6,3 \cdot 25) : (63 \cdot 1000) = (20 \cdot C_{N(\text{NaOH})}) : 1000$$

Suy ra:  $C_{N(\text{NaOH})} = 0,125 \text{ N}$  và  $C_M = 0,125 \text{ M}$

**Độ chuẩn:** ký hiệu T

Chia làm hai loại:

a. **Độ chuẩn chung:** còn gọi là độ chuẩn theo chất chuẩn, Ký hiệu  $T_R$ .

**Định nghĩa:** là số gam chất tan chứa trong một ml dung dịch

Ví dụ:  $T_{\text{HCl}} = 0,03640$  điều này có nghĩa là cứ 1ml dung dịch HCl chứa 0,03640 g HCl, như vậy  $T_R = m_R(g) : V(ml)$ .

**Ý nghĩa của độ chuẩn:** Khi xác định một chất A nếu biết độ chuẩn của thuốc thử R là  $T_R$  ta có thể dễ dàng chuyển đổi thành các loại nồng độ khác

$$C_M \text{ (mol/l)} = \frac{T_R}{M_R} \cdot 1000$$

Ví dụ ở trên

$$C_{M(HCl)} = \frac{0,03640}{36,5} \cdot 1000 = 0,978M$$

$$C_N = \frac{T_R}{D_R} \cdot 1000 \quad (\text{D}_R: \text{đương lượng gam})$$

**b. Độ chuẩn theo chất cần xác định.** Ký hiệu  $T_{R/A}$ .

**Định nghĩa:** là số gam chất A cần xác định phản ứng hóa học vừa đủ với 1 ml dung dịch chất chuẩn R.

**Ví dụ:**  $T_{AgNO_3/Cl}$ : độ chuẩn của  $AgNO_3$  dùng để xác định  $Cl^-$  thường được biểu diễn theo  $Cl^-$  tức là từ độ chuẩn cho ta biết 1ml dung dịch chuẩn độ tác dụng với bao nhiêu gam Clo.

Như vậy khi xác định Cl trong một mẫu phân tích giả sử đã dùng hết  $V$ ml dung dịch có  $T_{AgNO_3/Cl}$  thì có thể tính được khối lượng của Clo trong mẫu phân tích.

$$m_{Cl} = T_{AgNO_3/Cl} \cdot V(\text{ml})$$

Từ độ chuẩn theo chất chuẩn  $T_R$  và độ chuẩn theo chất cần xác định  $T_{R/A}$  có thể chuyển đổi qua lại vì có thể chuyển đổi sang các dạng nồng độ khác:

$$T_{R/A} = \frac{T_R \cdot D_A}{D_R}; C_{N(R)} = \frac{T_{R/A}}{D_A} \cdot 1000$$

$$\text{Hay } T_{R/A} = \frac{C_{N(R)} \cdot D_A}{1000}$$

## Chương IV

# PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT BAZO

## (PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA)

### IV.1. BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA

Một trong các phương pháp phân tích thể tích quan trọng là phương pháp chuẩn độ axit bazơ. Bản chất của phương pháp là dựa trên sự tương tác giữa các axit và bazơ. Phương trình hóa học xảy ra trong dung dịch là tương tác của ion  $H^+$  với ion  $OH^-$  tạo thành  $H_2O$ .



Phương pháp này cho phép xác định lượng (khối lượng, nồng độ) của các axit (bằng dung dịch kiềm chuẩn) hay các dung dịch kiềm (bằng dung dịch axit chuẩn) và các tương tác của các chất với axit hay với bazơ kiềm. Dung dịch chuẩn trong phương pháp này là các axit như:  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ... hay kiềm như  $NaOH$ ,  $KOH$ ... Các chất này không đáp ứng được các yêu cầu của chất gốc nên không phải là dung dịch chuẩn gốc. Do đó người ta chỉ chuẩn bị chúng với nồng độ gần đúng, sau đó xác định nồng độ chính xác của chúng bằng các dung dịch gốc khác. Ví dụ để xác định nồng độ của dung dịch axit ta dùng borat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) hay  $Na_2CO_3$  khan. Các chất này đáp ứng được các yêu cầu của chất gốc.

Về mặt lý thuyết khi nghiên cứu một phép chuẩn độ tức là nghiên cứu đầy đủ các khâu: chỉ thị cho phép chuẩn độ, xây dựng phương trình đường cong chuẩn độ để dựng đường cong và từ đó xây dựng phương trình tính sai số.

Như đã nói một vấn đề quan trọng trong phân tích thể tích là phải chọn chất chỉ thị thích hợp sao cho điểm kết thúc chuẩn độ càng gần sát điểm tương đương càng tốt. Để làm được điều đó cần nghiên cứu đầy đủ đặc tính của chất chỉ thị.

### IV.2. CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT BAZO

#### IV.2.1. Khái niệm

Chất chỉ thị trong phương pháp trung hòa là những chất mà màu của nó thay đổi cùng với sự thay đổi pH của dung dịch. Màu của chất chỉ thị thay đổi một khoảng giá trị pH hẹp, khoảng pH này phụ thuộc vào tính chất của chỉ thị chứ không phụ thuộc vào các chất phản ứng với nhau. Các yêu cầu đối với chỉ thị:

- Màu của chỉ thị phải khác rõ trong những giá trị pH gần nhau.
- Sự đổi màu của chất chỉ thị cần phải xảy ra rõ ràng trong một khoảng pH nhỏ.
- Màu của chất chỉ thị càng đậm càng tốt.
- Lượng kiềm hay axit thêm vào để làm thay đổi màu của chỉ thị càng ít càng tốt để khỏi ảnh hưởng kết quả định phân.

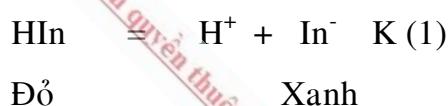
- Sự biến đổi màu phải thuận nghịch với sự biến đổi pH trong dung dịch trong quá trình chuẩn độ.

Do những yêu cầu trên nên đã hạn chế việc sử dụng chất chỉ thị axit bazơ, số chất chỉ thị sử dụng rộng rãi nhất hiện nay không quá 20. Hầu hết các chỉ thị là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu và màu của hai dạng axit và bazơ liên hợp của chất chỉ thị phải khác nhau. Việc lựa chọn đúng chất chỉ thị có ý nghĩa rất quan trọng trong phép định phân. Để lựa chọn chính xác chất chỉ thị thì phải biết rõ lý thuyết về chất chỉ thi.

#### **IV.2.2. Lý thuyết về sự đổi màu của chỉ thị**

*Thuyết ion:* theo thuyết này thì chất chỉ thị trong phương pháp trung hòa là những axit hay bazơ hữu cơ yếu có màu ở dạng phân tử khác màu với dạng ion.

Ví dụ quỳ dạng phân tử có màu đỏ, dạng ion có màu xanh, nó là một axit yếu; giả sử mọi chỉ thị axit dạng phân tử đều hiểu  $\text{HIn}$  và dạng ion của nó là  $\text{In}^-$  ta có sự phân ly của quỳ được biểu diễn như sau



Khi hoà tan vào trong nước thì dạng phân tử và dạng ion cùng tồn tại cho nên sẽ có màu tím, nếu thêm axit vào sẽ có màu đỏ, ngược lại thêm bazơ vào thì dung dịch sẽ có màu xanh. Loại chỉ thị cả hai dạng đều có màu người ta gọi là chỉ thị hai màu. Metyl dacam cũng là chỉ thị hai màu, trong môi trường axit có màu đỏ, trong môi trường bazơ có màu vàng, ở pH = 4 có màu hỗn hợp của hai dạng là màu đỏ da cam. Ngoài ra còn có chỉ thị một màu tức chỉ thị một trong các dạng có màu còn dạng kia không màu, như phenolphthalein trong môi trường axit không màu, trong môi trường bazơ có màu đỏ.

Tương tự như vậy người ta cũng giải thích cho các chỉ thị là những bazơ hữu cơ yếu bằng cách ký hiệu dạng phân tử là  $\text{InOH}$  và dạng ion là  $\text{In}^+$ . Trong dung dịch chúng phân ly theo phương trình:



Nếu thêm kiềm vào dung dịch trên thì cân bằng sẽ chuyển sang trái và dung dịch sẽ có màu dạng phân tử. Nếu thêm axit vào dung dịch trên thì cân bằng sẽ chuyển sang phải và dung dịch sẽ có màu dạng ion.

Tóm lại thuyết ion về chỉ thị rất đơn giản và giải thích một cách trực quan cơ chế của sự thay đổi màu sắc của chúng dưới ảnh hưởng của các ion  $H^+$  và  $OH^-$  tham gia vào dung dịch. Thuyết này cho phép giải thích định lượng, nhưng nó không cho một quan niệm đầy đủ về ảnh hưởng của cấu tạo các chất hữu cơ đối với màu sắc của chúng. Do đó xuất hiện thuyết thứ hai – Thuyết nhóm mang màu.

*Thuyết nhóm mang màu:* theo thuyết này thì màu của chất chỉ thị axit bazơ được quyết định bởi sự có mặt trong các phân tử của chúng, các nhóm nguyên tử

đặc biệt gọi là những “nhóm mang màu” ví dụ nhóm C = O, nhóm nitro O=N→ có thể chuyển thành nhóm nitrozo OH-N=; nhóm azo –N=N- biến đổi thành hydrazo –N=N-H; nhóm benzo (——) chuyển thành nhóm quinoid (=——).

Như vậy màu sắc của chỉ thị phụ thuộc không những vào sự phân ly (ion hóa) của các phân tử chất chỉ thị mà còn phụ thuộc vào cấu tạo của chúng và sự có mặt của các nhóm mang màu. Đây là cơ sở của quan niệm mới về thuyết mang màu của chỉ thị.

Theo thuyết này sự thay đổi pH của dung dịch xảy ra sự chuyển vị của các nguyên tử bên trong, dẫn tới sự thay đổi màu sắc của dung dịch và như vậy các chất chỉ thị có thể tồn tại ở hai dạng, dạng này có thể chuyển đổi sang dạng khác phụ thuộc vào đại lượng pH.

Từ những trình bày ở trên thì thuyết ion mang màu về chỉ thị là đúng đắn hơn cả. Theo thuyết này thì sự thay đổi màu của chất chỉ thị được gây nên bởi sự kết hợp hoặc tách các ion H<sup>+</sup> từ các phân tử của chúng kèm theo sự thay đổi cấu tạo phân tử, đây là sự thống nhất giữa hai thuyết hợp thành thuyết ion mang màu.

#### IV.2.3. Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị axit – bazơ

Khoảng pH mà tại đó chất chỉ thị đổi màu được gọi là khoảng pH chuyển màu của chỉ thị.

Sự thay đổi màu của dung dịch chất chỉ thị khi chuẩn độ, có liên quan tới sự tăng hoặc giảm nồng độ các ion H<sup>+</sup> hay OH<sup>-</sup>, tức là phụ thuộc hoàn toàn vào đại lượng pH của dung dịch chuẩn độ.

Ví dụ: nếu thêm 2-3 giọt chỉ thị metyl da cam vào dung dịch kiềm (NaOH, KOH) thì dung dịch có màu vàng. Khi thêm axit vào dung dịch này thì pH của dung dịch giảm xuống, bằng thực nghiệm người ta xác định được rằng: khi pH = 3,1 thì dung dịch có màu hồng đậm, ngược lại nếu thêm vào dung dịch (màu hồng đậm) một lượng kiềm từ từ khi đạt được giá trị pH bằng 4,4 dung dịch lại có màu vàng. Từ thực nghiệm đó có thể nhận xét được rằng: trong khoảng pH = 3,1 đến 4,4 có sự thay đổi màu của chỉ thị metyl dacam.

Bằng thí nghiệm tương tự với phenolphthalein ta thu được pH chuyển màu là 8 – 10.

Vậy khoảng giữa hai giá trị pH trong đó xảy ra sự thay đổi màu sắc của chỉ thị được gọi là sự chuyển màu.

Người ta có thể xác định khoảng chuyển màu của một chỉ thị dựa vào cân bằng phân ly của chỉ thị. Xét chỉ thị dạng HIn.



$$[H^+] = \frac{K \cdot [HIn]}{[In^-]} \quad (2)$$

Lấy logarit các số hạng ở hai vế của biểu thức (2)

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg \frac{[HIn]}{[In^-]}; \text{ đặt } p = -\lg$$

Ta có:  $pH = pK + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]}$

Chú ý: [ ]: là biểu diễn nồng độ cân bằng của hai dạng tức là chấp nhận hệ số hoạt độ  $f = 1$ . Vì  $K$  là hằng số phân ly và là giá trị không đổi đối với mỗi chỉ thị vì thế màu của chỉ thị sẽ phụ thuộc vào tỷ số nồng độ của hai dạng có màu  $In^-$  và  $HIn$ , và tỷ số này sẽ thay đổi theo pH.

Thực nghiệm cho thấy rằng khi hai dung dịch chứa hai dạng màu khác nhau thì mắt thường của chúng ta chỉ có thể phân biệt được hai dạng màu riêng biệt khi tỷ lệ nồng độ của dung dịch dạng này và dạng kia lớn hơn nhau gấp 10 lần. (Tuy nhiên giá trị này là giá trị lớn nhất cần có, trong một số trường hợp tùy thuộc màu của hai dạng mà tỷ số có thể nhỏ hơn)

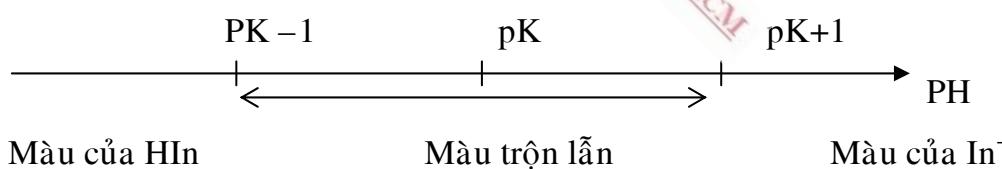
Trong khu vực  $\frac{[In^-]}{[HIn]} < 1/10 < 10$  thì mắt chúng ta có thể nhìn thấy màu

trung gian của cả hai dạng, như vậy khoảng pH chuyển màu sẽ là:

$$pK + \lg 1/10 < pH < pK + \lg 10$$

Hay  $pK - 1 < pH < pK + 1$ . Ví dụ đối với chỉ thị methyl dacam khoảng chuyển màu từ  $3,1 - 4,4$ , nghĩa là ở khoảng giá trị  $pH > 4,4$ , mắt chúng ta chỉ thấy màu vàng của dạng bazơ ( $In^-$ ) và ở  $pH < 3,1$  thì chỉ thấy màu đỏ của dạng axit ( $HIn$ ) và dĩ nhiên ở khoảng giữa hai giá trị đó chúng ta sẽ nhận thấy màu trung gian là dacam.

Vậy khoảng giá trị từ  $pK - 1$  đến  $pK + 1$  được gọi là khoảng chuyển màu của chỉ thị.



#### IV.2.4. Chỉ số chuẩn độ pT của chất chỉ thị

Trong khoảng màu của chỉ thị có một giá trị pH tại đó màu thay đổi rõ nhất, tại giá trị pH này chúng ta sẽ ngừng chuẩn độ vì vậy:

Giá trị pH tại đó phép chuẩn độ kết thúc đối với một chỉ thị được gọi là chỉ số chuẩn độ. Ký hiệu là pT ( $p = -\lg$ ).

Chỉ số chuẩn độ phụ thuộc vào chất chỉ thị và cũng phụ thuộc vào thứ tự chuẩn độ.

Chẳng hạn khi chuẩn độ axit HCl bằng dung dịch NaOH dùng phenolphthalein làm chỉ thị, thì màu của dung dịch sẽ chuyển từ không màu ( $pH \leq$

8) đến màu đỏ ( $\text{pH} \geq 10$ ), nhưng thực tế thì khi chuẩn độ đến  $\text{pH} = 9$ , chúng ta đã thấy rõ màu hồng và ngừng chuẩn độ. Trường hợp này  $\text{pT} = 9$ . Ngược lại khi chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung HCl cũng dùng chỉ thị là phenolphthalein, thì chuẩn độ từ màu đỏ ( $\text{pH} \geq 10$ ) sang màu vàng ( $\text{pH} \leq 8$ ) không thể dừng ở  $\text{pT} = 9$  vì từ màu đỏ sang màu hồng rất khó phân biệt, nên trường hợp này  $\text{pT} = 8$ .

Dưới đây là số liệu của một số chỉ thị axit bazơ có nhiều ứng dụng trong chuẩn độ được trình bày ở bảng 4.1.

Bảng 4.1. Một số chỉ thị axit bazơ quan trọng

Chỉ thị	Chuẩn độ axit bằng kiềm			Chuẩn độ bazơ bằng axit		
	Khoảng pH chuyển màu	Màu dừng chuẩn độ	pT	Khoảng pH chuyển màu	Màu dừng chuẩn độ	pT
Metyl dacam	3,1 - 4,4 (đỏ) (vàng)	Vàng	4,4	4,4 - 3,1 (vàng) (đỏ)	Vàng dacam	4
Metyl đỏ	4,4 - 6,2 (đỏ) (Vàng)	Vàng	6,0	6,2 - 4,4 (vàng) (đỏ)	Vàng dacam	5
Phê nol đỏ	6,0 - 8,0 (vàng) (đỏ)	Vàng dacam	7	8,0 - 6,0 (đỏ) (vàng)	Vàng	6
phenolph talein	8,0 - 10 (không màu) (đỏ)	hồng	9	10 - 8,0 (đỏ)(không màu)	Không màu	8

#### IV.2.5. Nguyên tắc chọn chỉ thị

- pH tương đương nằm trong khoảng chuyển màu của chỉ thị.
- Chỉ thị có pT trùng với pH tương đương hay gần sát với điểm tương đương.
- Chỉ thị có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy của phép chuẩn độ.
- Chỉ thị có pT nằm trong bước nhảy của phép chuẩn độ.

Như vậy là mức độ nghiêm ngặt của chỉ thị sẽ giảm dần theo thứ tự chọn từ trên xuống.

#### IV.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG

Khi định phân muốn xác định điểm tương đương phải dùng chất chỉ thị. Trong trường hợp lý tưởng, khi kết thúc định phân chất chỉ thị phải đổi màu đúng ở điểm tương đương nghĩa là pT của chỉ thị phải trùng với pH của dung dịch ở điểm tương đương. Nhưng thực tế pT không trùng với pH ở thời điểm tương đương, hoặc lớn hơn, hoặc nhỏ hơn. Do đó ta sẽ định phân thiếu hoặc thừa và sẽ dẫn đến sai số.

Như vậy để phép định phân đạt kết quả tốt nhất, sai số nằm trong phạm vi cho phép, người ta thường dùng hai phương pháp sau.

-Phương pháp vẽ đường định phân (đường cong chuẩn độ) hay là phương pháp đồ thị.

-Phương pháp tính sai số chỉ thị của phép chẩn độ.

Khi định phân có thể tiến hành trong dung môi nước hay không nước. Ở đây chúng ta nghiên cứu các trường hợp định phân trong dung môi nước.

Sau đây chúng ta sẽ nghiên cứu phương pháp dựng đường cong chuẩn độ.

#### **IV.4. NGUYÊN TẮC XÂY DỰNG ĐƯỜNG ĐỊNH PHÂN AXIT- BAZO**

Đối với mỗi phép chuẩn độ điều quan trọng nhất đó là chọn chỉ thị thích hợp. Để làm được điều đó cần phải xây dựng được đường cong chuẩn độ biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong dung dịch theo lượng dung dịch chuẩn cho vào khi chuẩn độ. Đường chuẩn độ có thể xây dựng theo tọa độ pH với P. Trong đó P là tỷ số giữa số đương lượng chất chuẩn với số đương lượng chất cần chuẩn. Nếu quy ước nồng độ thể tích của dung dịch chuẩn là C, V<sub>i</sub>. Nồng độ, thể tích của dung dịch cần chuẩn là C<sub>0</sub> và V<sub>0</sub> thì P = (C<sub>0</sub>V<sub>0</sub>)/(CV<sub>i</sub>). Tại điểm tương đương ta có CV<sub>td</sub> = C<sub>0</sub>V<sub>0</sub> nên P = 1. Trước điểm tương đương khi V<sub>i</sub> < V<sub>td</sub> nên P < 1. Sau điểm tương đương V<sub>i</sub> > V<sub>td</sub> nên P > 1. Sau đây, để đơn giản chúng ta xây dựng đường cong chuẩn độ phụ thuộc vào sự biến đổi của pH của DD chuẩn độ và lượng thuốc thử cho vào trong quá trình chuẩn độ.

Giả sử dung dịch chất nghiên cứu là axit hay bazơ và dung dịch chuẩn thuốc thử là bazơ hay axit có cùng một nồng độ xác định. Ví dụ, thường lấy C = 0,1 M và V = 100 ml. Sau đó ta sẽ tính được các giá trị pH của dung dịch ứng với các thời điểm định phân:

- Trước định phân: Khi chưa thêm thuốc thử.
- Trước điểm tương đương: giai đoạn đang định phân khi thêm thuốc thử chưa đủ một lượng tương đương - giả sử khi thêm 50%, 90%, 99,9% lượng cần thiết.
- Tại điểm tương đương: Khi thêm đúng 100% lượng thuốc thử cần thiết.
- Sau điểm tương đương: ở giai đoạn thêm thừa thuốc thử: 100,1%, 101%, 110%, 200% ...
- Nối các giá trị pH lại ta sẽ được một đường cong logarit.

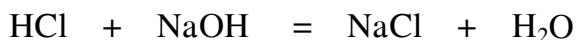
#### **IV.5. CÁC TRƯỜNG HỢP ĐỊNH PHÂN**

##### **IV.5.1. Định phân dung dịch axit mạnh bằng bazơ mạnh hay ngược lại**

Giả sử định phân 100 ml HCl bằng dung NaOH có cùng nồng độ 0,1M.

#### **IV.5.1.1. Khảo sát đường định phân**

Khi định phân dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH ta nhỏ dần dần dung dịch NaOH vào dung dịch HCl, phản ứng sẽ xảy ra như sau:



##### *a. Tính pH của dung dịch phân tích trong quá trình định phân*

- Để đơn giản phép tính ta giả thiết trong quá trình định phân thể tích của dung dịch phân tích không đổi (các trường hợp sau cũng giả thiết như thế)

- Vì HCl và NaOH là axit và bazơ mạnh nên  $\text{Cl}^-$  và  $\text{Na}^+$ .  $\text{H}_2\text{O}$  là bazơ và axit liên hợp rất yếu có thể coi như trung tính về phương diện axit – bazơ.

- *Trước định phân* : dung dịch phân tích là dung dịch axit mạnh, ta có:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-1} = 1$$

- *Trước điểm tương đương*: ở giai đoạn này ta chưa cho đủ lượng NaOH nên dung dịch lúc đó còn lại một lượng HCl chưa định phân, đồng thời có một lượng  $\text{Cl}^-$  và  $\text{Na}^+$ .  $\text{H}_2\text{O}$  được tạo thành. Bởi vậy pH của dung dịch được tính theo lượng HCl còn lại

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} \text{ (còn lại)}$$

+ Giả sử ta cho 90 ml dung dịch NaOH 0,1M vào 100ml HCl 0,1M. Như vậy ta đã trung hoà được 90% lượng HCl ban đầu. Vì không kể đến sự tăng thể tích nên ta có thể xem nồng độ HCl bây giờ còn lại là 10%

$$C_{\text{HCl}} \text{ (còn lại)} = (0,1 \times 10) : 100 = 10^{-2}\text{M}$$

$$\text{Vậy pH} = -\lg 10^{-2} = 2$$

+ Cũng vậy khi trung hoà 99% axit thì

$$\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3$$

**+ Khi trung hoà 99,9% axit thì pH = 4.**

- *Ở điểm tương đương*: khi cho đúng một lượng tương đương NaOH vào dung dịch HCl thì toàn bộ HCl bị trung hoà hết tạo thành dung dịch  $\text{Cl}^-$  và  $\text{Na}^+$ .  $\text{H}_2\text{O}$  khi đó dung dịch là trung tính. Vậy pH = 7.

- *Sau điểm tương đương*: ở giai đoạn này ta cho thừa NaOH và dung dịch phân tích lúc đó có dư NaOH khi đó pH của dung dịch được tính theo lượng NaOH dư, áp dụng công thức  $\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{NaOH}}$  (thừa). Giả sử ở thời điểm ta đã cho đến:

+ 100,1 ml NaOH tức là thừa ra 0,1 ml NaOH nghĩa là thừa ra 0,1% so với lượng cần thiết. Vì thể tích của dung dịch không đổi (100ml) nên nồng độ NaOH thừa sẽ là  $C_{\text{NaOH}} \text{ (thừa)} = (0,1 \cdot 0,1) : 100 = 10^{-4}\text{M}$ , pH = 10.

+ Nếu cho thừa ra 1% NaOH thì  $pH = 14 + \lg 10^{-3} = 11$ .

+ Nếu thừa 10% thì  $pH = 12$ .

Nếu kể đến sự pha loãng dung dịch trong quá trình định phân tức là thể tích dung dịch tăng lên thì giá trị pH tính có khác đi chút ít. Ở đây chúng ta không đi sâu thành lập công thức tính pH mà chỉ đưa ra công thức.

- Trước và tương đối xa điểm tương đương:

$$[H^+] = (1 - F) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$$

Trong đó  $F = CV : C_0 V_0$

$C_0 V_0$  : nồng độ và thể tích của dung dịch axit mạnh

$V, C$  : thể tích và nồng độ của bazơ thêm vào

$F$  : gọi là mức độ của axit đã được chuẩn độ.

- Tại điểm tương đương  $pH = 7$ .

- Sau và tương đối xa điểm tương đương:

-  $[OH^-] = [K_{H_2O}] : [H^+] = [(F - 1) . (C_0 V_0)] : (V_0 + V)$

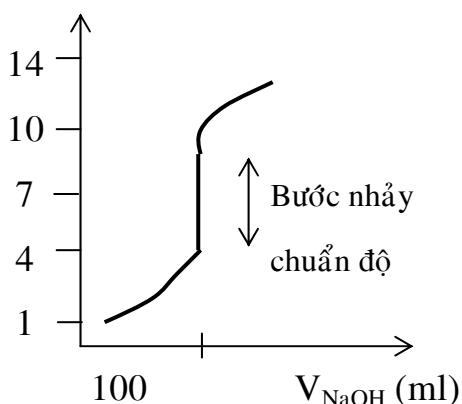
Có thể tóm tắt sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình định phân ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. Định phân 100 ml HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N

V NaOH thêm (ml)	Chất quyết định pH của dung dịch	pH	$pH^2$
0	HCl	1	1
50	-	1	1,48
90	-	2	2,28
99	-	3	3,30
99,9	-	4	4,3
100	-	7	7
100,1	NaOH	10	9,7
101	-	11	10,7
110	-	12	11,68
200	-	13	12,56

$pH^2$  là giá trị pH khi kể đến sự pha loãng.

b. Vẽ đường định phân: trực tung ta ghi giá trị của pH từ 0 đến 14, còn trực hoành ghi lượng NaOH thêm vào tính theo ml (hình 4.1).



Hình 4.1. Đường cong chuẩn độ dung dịch  $HCl\ 0,1M$ .

Nhận xét: nhìn vào đường định phân ta thấy:

- Điểm tương đương trùng với điểm trung tính ( $pH = 7$ ).

- Trong gần suốt quá trình định phân, từ lúc ban đầu cho đến khi đã trung hòa được 99.9% axit, pH của dung dịch chỉ thay đổi dần dần 3 đơn vị (từ 1 đến 4).

-Nhưng ở giai đoạn trung hòa hết 0,1%  $HCl$  còn lại cho đến khi thừa ra 0,1%  $NaOH$  nghĩa là khi ta thêm 0,2 ml  $NaOH$  (vài giọt) thì pH biến đổi 6 đơn vị (4 – 10). Khi đó nồng độ  $H^+$  giảm đi 1 triệu lần, khoảng pH biến đổi đột ngột đó gọi là bước nhảy chuẩn độ pH của đường định phân. Vậy bước nhảy của đường định phân là một khoảng giá trị pH trong đó pH thay đổi đột ngột ứng với khi thiếu và thừa một ít thuốc thử (trong trường hợp này thường là 0,1%) dùng để định phân.

- Từ thời điểm cho thừa 0,1 ml  $NaOH$  (thừa 0,1%) trở đi thì pH của dung dịch tăng dần dần như đoạn đầu của đường định phân.

- Trong thực tế người ta ít khi định phân 100 ml dung dịch mà thường là 10 hay 15 ml, như vậy bước nhảy xuất hiện khi thêm thừa 0,2 ml mà ít hơn, tức là 0,01 ml hay 0,03 ml  $NaOH$  tương ứng với 1 – 2 giọt dung dịch.

- Xuất hiện bước nhảy rất có lợi cho quá trình chuẩn độ. Vì từ phương trình cơ bản của chất chỉ thị  $pH = pK + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]}$  nếu pH thay đổi đột ngột lúc

thêm thừa 1 – 2 giọt dung dịch  $NaOH$  thì kéo theo tỷ số  $\frac{[In^-]}{[HIn]}$  thay đổi đột ngột và do đó màu của chỉ thị thay đổi rõ rệt. Nếu không có bước nhảy thì

màu của chỉ thị sẽ thay đổi chậm và từ từ đến mức không biết rõ thời điểm nào thì cần kết thúc định phân. Bước nhảy càng dài phép định phân càng chính xác.

#### **IV.5.1.2. Chọn chất chỉ thị để xác định điểm tương đương**

Như đã biết, dùng chất chỉ thị axit-bazơ để kết thúc định phân chỉ thị thay đổi màu rõ nhất, vậy rõ ràng khi đó pH của dung dịch bằng pT của chất chỉ thị. Nếu kết thúc định phân tại:

- Điểm tương đương thì  $pT = pH = 7$  là lý tưởng, kết quả chính xác 100%
- Đầu bước nhảy:  $pT = 4$  trong trường hợp này ta định phân hơi thiếu 0,1% thuốc thử, nghĩa là đã mắc sai số 0,1%.
- Cuối bước nhảy  $pT = 10$ , khi đó ta đã định phân thừa 0,1% thuốc thử mắc sai số +0,1%. Vậy kết thúc định phân trong khoảng 4 – 10 tức là trong khoảng đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất thì kết quả định phân chỉ mắc sai số tối đa là 0,1% (trong phạm vi sai số cho phép). Từ đó ta có quy tắc sau:

Để xác định điểm tương đương đạt độ chính xác (thông thường là 0,1%) cho phép ta chọn được chỉ thị axit-bazơ có pT nằm trong khoảng bước nhảy của phép định phân.

Trong trường hợp định HCl 0,1N bằng NaOH 0,1N có bước nhảy pH từ 4 đến 10 thì có thể dùng methyl dacam, methyl đỏ, phenolphthalein, quỳ v.v...để làm chất chỉ thị.

#### **IV.5.1.3. Điều kiện định phân**

Muốn xác định chính xác điểm tương đương thì phải có bước nhảy pH. Bước nhảy pH càng dài càng tốt vì sẽ chọn được nhiều chất chỉ thị và định phân sẽ dễ chính xác hơn.

- Nếu định phân dung dịch đặc hơn giả sử có nồng độ 1M thì bước nhảy pH sẽ dài hơn,  $pH = 3 - 11$ , trái lại nếu HCl loãng hơn, giả sử nồng độ 0,01M thì bước nhảy pH = 5 – 9, nồng độ 0,001M thì bước nhảy chuẩn độ pH = 6 – 8. Vậy rõ ràng nồng độ dung dịch càng loãng, bước nhảy pH càng ngắn và tất nhiên dung dịch loãng đến mức nào đó sẽ không có bước nhảy nữa. Ở đây ta có thể tìm được nồng độ giới hạn của dung dịch phân tích như sau:

Gọi a là nồng độ ban đầu, bảng biến thiên pH ở trên cho ta thấy rằng ở trước điểm tương đương khi còn 0,1% axit chưa định phân thì pH ít nhất phải nhỏ hơn pH ở thời điểm tương đương thì mới có bước nhảy, nghĩa là:

$$pH < 7 \text{ hay } \lg C_{HCl} (\text{còn lại}) < 7 \text{ hay } C_{HCl} (\text{còn lại}) > 10^{-7}$$

$$C_{HCl} (\text{còn lại}) = (a \cdot 0,1) : 100 > 10^{-7} \text{ hay } a > 10^{-4}$$

Vậy muốn định phân được axit mạnh bằng bazơ mạnh với độ chính xác 0,1% thì dung dịch phải có nồng độ ban đầu  $C > 10^{-4}M$ .

Nồng độ thường dùng nhất là 0,1M vì nếu dùng dung dịch đặc hơn thì bước nhảy dài nhưng kết quả định phân lại mắc sai số tuyệt đối lớn.

#### **IV.5.1.4. Sai số chuẩn độ**

Do việc dùng chất chỉ thị để xác định điểm tương đương như trên đã trình bày khó có thể làm trùng điểm kết thúc định phân với điểm tương đương và vì vậy ta thường mắc số chuẩn độ. Theo trên ta thừa nhận phép chuẩn độ mắc sai số +0,1%. Sau đây ta nêu cách tính chính xác hơn.

Theo định nghĩa sai số chuẩn độ được biểu diễn bằng hiệu giữa thể tích thuốc thử ứng với thời điểm kết thúc định phân ( $V$ ) và thể tích thuốc thử ứng với thời điểm tương đương ( $V'$ ) chia cho  $V'$ .

$$\text{Sai số : } q = (V - V') : V'$$

Ví dụ: dùng methyl đỏ để chuẩn độ 50 ml 0,1N HCl bằng dung dịch NaOH 0,1N. Sai số chuẩn độ sẽ là bao nhiêu nếu pH ở điểm kết thúc định phân là 5?

Ta tính  $V'$  bằng biểu thức sau:

$$[H^+] = 0,1 \cdot [(50 - V') : (50 + V')]$$

Vì  $V' \approx 50$  nên mău số  $\approx 100$  ta có:

$$[H^+] = [(50 - V') : 100] \cdot 0,1 = (50 - V') : 1000 \text{ hay } 1000[H^+] = 50 - V'$$

Do đó:  $V' = 50 - 10^3[H^+]$ ; ở đây  $[H^+] = 10^{-5}$  (điểm kết thúc định phân) nên  $V' = 50 - 10^{-2} = 49,99$ . Vậy sai số chuẩn độ  $q = (V' - 50) : 50 = -0,02\%$ .

#### **IV.5.2. Định phân axit yếu bằng bazơ mạnh** (hoặc ngược lại)

Axit yếu như  $CH_3COOH$ ,  $C_6H_5COOH$ ,  $NH_4^+(NH_4Cl)$  ...Giả sử ta định phân 100 ml dung dịch  $CH_3COOH$  0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

##### **IV.5.2.1. Tính pH của dung dịch trong quá trình định phân**

1. Trước khi định phân.

Vì  $CH_3COOH$  là axit yếu có  $pK_a = 4,75$ , nên trong trường hợp này khi tính pH không nên coi nồng độ  $H^+$  bằng nồng độ chung của axit trong DD, vì đa số axit ở dạng phân tử không phân ly, chỉ có một phần không đáng kể phân ly thành ion  $H^+$  và  $CH_3COO^-$ .

Vì vậy muốn tính pH phải dựa vào phương trình phân ly của axit tương ứng, nghĩa là:

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a = 10^{-4,75} \quad (4.1)$$

Đầu tiên, một phần nhỏ axit axetic trong DD phân ly theo phương trình:



Theo phương trình này cho thấy tổng dung dịch, mỗi ion  $H^+$  được tạo thành đồng thời với một ion  $CH_3COO^-$ , do đó nồng độ của chúng bằng nhau, cho nên:

$$[CH_3COO^-] = [H^+]$$

Vì độ phân ly của axit rất bé nên có thể chấp nhận:

$$[CH_3COOH] \approx C_{\text{axit}}$$

( $C_{\text{axit}}$  là nồng độ chung của axit trong DD),  $C_{\text{axit}} = 0,1M$

Từ phương trình (4.1), chúng ta có:

$$[H^+]^2 = K_a \cdot C_{\text{axit}}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_{\text{axit}}} \quad \text{lấy}$$

$$\text{Hay } -\lg[H^+] = -\frac{1}{2} (\lg K_a + \lg C_{\text{axit}})$$

$$\text{Hay } pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg C_{\text{axit}})$$

Ở đây  $pK_a = -\lg K_a$  là chỉ số chất chì thi.

Thay các số liệu vào phương trình tính pH ta được:

$$pH = \frac{1}{2} (4,75 - \log 10^{-1}) = 2,875.$$

## 2. Trước điểm tương đương



Ở giai đoạn này chỉ có một phần  $CH_3COOH$  bị định phân thành  $CH_3COO^-$  và một phần axit chưa định phân còn lại trong dung dịch, bởi vậy ta được một dung dịch hỗn hợp gồm axit tự do và muối của nó ( $CH_3COOH$  và  $CH_3COONa$ ). Để tính pH của các DD, ta giải phương trình hằng số phân ly của axit axetic đối với  $[H^+]$ . Ta có:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (4.2)$$

Tuy nhiên,  $CH_3COOH$  là một axit yếu, trong DD nó tồn tại chủ yếu dưới dạng phân tử không phân ly. Vì vậy có thể chấp nhận nồng độ của  $CH_3COOH$  bằng nồng độ chung của axit trong DD và xem như sai số không đáng kể:  $[CH_3COOH] \approx C_{\text{axit}}$ .

Mặt khác, vì muối  $CH_3COONa$  phân ly hoàn toàn, còn axit axetic phân ly rất ít nên hầu hết anion  $CH_3COO^-$  có trong DD đều do muối phân ly.



Do đó có thể coi nồng độ của anion này bằng nồng độ chung của muối:

$$[CH_3COO^-] \approx C_m$$

Thay  $C_{\text{axit}}$ ,  $C_m$  vào phương trình trên ta có:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{axit}}{C_m} \quad (4.3)$$

Dùng công thức (4.3) này ta tính được pH tại các điểm trung gian của quá trình chuẩn độ. Trước hết ta tính pH lúc đã chuẩn độ hết 50% axit axetic (nghĩa là mới thêm vào DD một nửa lượng kiềm cần thiết: 50 ml kiềm trên 100 ml axit) khi chuẩn độ.

$$pH = pK_a - \lg \frac{50.0,1}{100} : \frac{50.0,1}{100} = 4,75$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{50.0,1}{100} : \frac{50.0,1}{100} = 4,75$$

Như vậy, tại thời điểm khi một nửa lượng axit đã được chuẩn độ thì pH của DD bằng pKa.

Bước nhảy trên đường cong chuẩn độ có một ý nghĩa thực tế rất quan trọng. Thông thường bước nhảy nằm trong khoảng các giá trị của pH ứng với các thời điểm khi còn dư 0,1 ml axit tự do chưa được chuẩn độ đến khi cho dư 0,1 ml kiềm. Do đó ở đầu bước nhảy khi định phân được 99,9% axit, theo phản ứng (4.1) thì sẽ tạo ra được một lượng  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $C_m$ ) tương ứng bằng 99,9% so với lượng  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ban đầu. Bởi vậy tại điểm này:

$C_m = (0,1 \cdot 99,9) : 100$  (N) và còn lại 0,1% axit chưa định phân.

Vậy  $C_A = (0,1 \cdot 0,1) : 100$  (N), ta được:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_m}{C_A} = 4,75 + \lg \frac{0,1 \cdot 99,9}{100} : \frac{0,1 \cdot 0,1}{100} = 4,75 + \lg 10^3 = 7,75$$

Tại điểm tương đương.

Ta được một dung dịch chứa muối  $\text{CH}_3\text{COONa}$  là muối của axit cho nên một phần muối này sẽ thuỷ phân theo phương trình.



Áp dụng định luật tác dụng khói lượng cho phản ứng thuận nghịch này ta có:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

$$\text{Hay: } \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{thph} \quad (4.4)$$

Ở đây tích số  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  là một hằng số và được gọi là hằng số thuỷ phân và được ký hiệu bằng  $K_{thph}$ .

Có thể tính dễ dàng giá trị của đại lượng này từ tích số ion của nước  $K_{H_2O}$  và hằng số phân ly của axit axetic  $K_a$ .

Từ biểu thức về  $K_{H_2O}$  ta có:

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot 10^{-14}}{[CH_3COO^-][H^+]} = K_{thph}$$

Phân số  $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]}$  chính là số nghịch đảo của  $K_a$  và bằng  $1/K_a$ . Vì vậy có thể viết:  $K_{thph} = \frac{10^{-14}}{K_a}$  hay  $\frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{10^{-14}}{K_a}$  (4.5)

Theo phương trình ion của sự thuỷ phân ta có  $[CH_3COOH] = [OH^-]$

Mặt khác  $CH_3COOH$  lại rất ít phân ly, do đó có thể chấp nhận

$$[CH_3COO^-] \approx C_m.$$

Thay các đại lượng này vào phương trình (4.5) ta có:

$$\frac{[OH^-]^2}{C_m} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

$$\frac{[OH^-]^2}{C_m} = \frac{10^{-14}}{K_a} \quad \text{hay} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_m}{K_a}} \quad (4.6)$$

Lấy logarit của phương trình (4.5) và đổi dấu ta được:

$$-\lg[OH^-] = 7 + \frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg C_m \quad \text{và} \quad pOH = 7 - \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C_m$$

$$\text{Hay } pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \lg C_m) \quad (4.7)$$

Công thức (4.7) được dùng để tính pH tại điểm tương đương khi chuẩn độ DD axit yếu bằng DD bazơ mạnh.

Và ta có  $pH = 7 + \frac{1}{2}(4,75 + \lg 10^{-1}) = 8,37$ .

#### 4. Sau điểm tương đương (điểm cuối chuẩn độ)

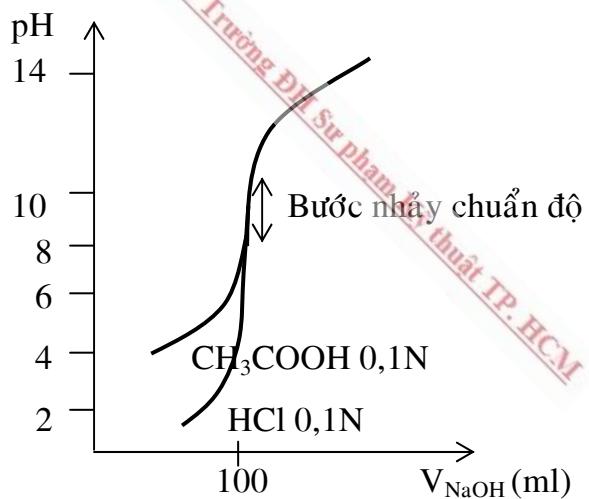
Là giai đoạn định phân cho thừa một lượng NaOH. Lượng NaOH dư này tồn tại trong DD cùng với lượng muối  $CH_3COONa$  được tạo thành trong phản ứng. DD  $CH_3COONa$  cho phản ứng kiềm, do đó càng làm tăng tác dụng của NaOH nghĩa là làm tăng pH. Thực tế thì pH tăng lên không đáng kể và có thể bỏ qua sự thuỷ phân của  $CH_3COONa$ . Vì vậy pH trong DD do lượng dư NaOH quyết định. NaOH là bazơ mạnh nên nồng độ các ion  $OH^-$  có thể coi như bằng nồng độ chung của NaOH và  $pH = 14 + \lg C_{NaOH}$ . Tại điểm cuối bước nhảy, lượng NaOH dư bằng 0,1 ml DD 0,1 N. Hay:

$C_{NaOH}$  (thừa) =  $(0,1 \cdot 0,1) : 100 = 10^{-4}$  N,  $pOH = 4$  hay  $pH = 14 - 4 = 10$ . Ta có thể tóm tắt ở bảng 4.3.

Bảng 4.3. pH của DD trong quá trình định phân  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1M

NaOH thêm vào(ml)	Chất quyết định của dung dịch	Công thức tính pH	$\frac{C_m}{C_A}$	pH
0	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1N	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_A - \lg C_A)$		2,875
90	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{pH} = \text{pK}_A + \lg(C_m/C_A)$	9:1	5,75
99	-	-	99:1	6,75
99,9	-	-	999:1	7,75
100	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1N	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_A + \lg C_m)$		8,87
100,1	NaOH 0,0001N	$\text{PH} = 14 + \lg C_{\text{NaOH}}$		10
101	NaOH 0,001N	-		11
110	NaOH 0,01N	-		12

#### IV.5.2.2. Đường định phân



Hình 4.2. Đường cong chuẩn độ DD  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Từ đồ thị ta thấy rằng:

- Điểm tương đương không trùng với điểm trung tính mà nằm trong miền kiềm.
- Ở gần điểm tương đương cũng có bước nhảy nhưng ngắn hơn nhiều (7,75 – 10) so với trường hợp định phân axit mạnh HCl. Sở dĩ như vậy vì  $\text{CH}_3\text{COOH}$  là axit yếu nên  $[\text{H}^+]$  của nó nhỏ hơn  $[\text{H}^+]$  của HCl có cùng độ với  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Từ nhận xét trên ta thấy rõ ràng bước nhảy pH của đường định phân axit dài hay ngắn phụ thuộc vào mức độ mạnh hay yếu của axit mà ta định phân nghĩa là phụ thuộc vào hằng số axit  $K_A$ .  $K_A$  càng lớn bước nhảy pH càng dài.  $K_A$  càng nhỏ bước nhảy càng ngắn và tất nhiên  $K_A$  nhỏ đến mức độ nào đó thì không có bước nhảy. Vậy ta thử

tìm giá trị giới hạn của  $K_A$  trong điều kiện định phân axit có  $C_A = 0,1\text{N}$  với mức độ chính xác  $\pm 0,1\%$ .

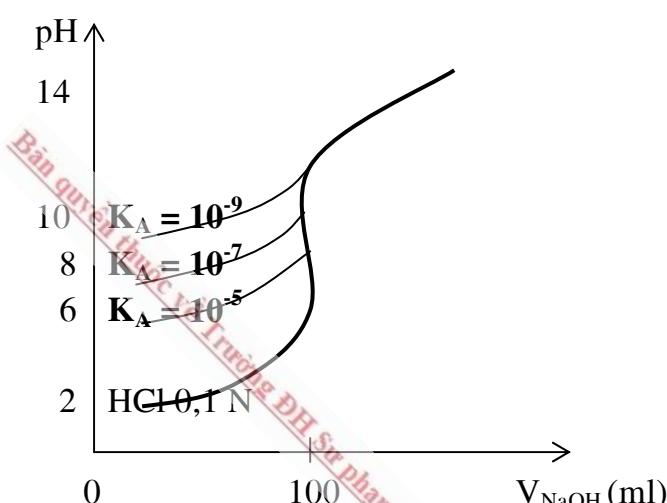
- Muốn có bước nhảy pH trên đường định phân thì pH ở đầu bước nhảy rõ ràng phải không trùng với pH ở cuối bước nhảy và phải nhỏ hơn.

pH ở đầu bước nhảy như đã tính ở trên là:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \lg C_m/C_A = \text{p}K_A + \lg 99,9/0,1 \approx \text{p}K_A + 3$$

Còn pH ở cuối bước nhảy là 10. Vậy rõ ràng khi  $\text{pH} = \text{p}K_A + 3 < 10$  hay  $\text{p}K_A < 7$  hay  $K_A > 10^{-7}$ .

Kết luận: ta có thể định phân được axit yếu 0,1N bằng axit mạnh 0,1N với độ chính xác  $\pm 0,1\%$  chỉ khi  $K_A > 10^{-7}$  (hình 4.3).



Hình 4.3. Đường cong chuẩn độ DD axit yếu với  $\text{p}K_A$  khác nhau

- Trong thực tế người ta có thể tăng cường độ axit bằng cách cho thêm chất nào đó có khả năng tạo phức với axit yếu, ví dụ như  $\text{H}_3\text{BO}_3$  là axit rất yếu có  $K_A = 5,8 \cdot 10^{-10}$  không thể định phân trực tiếp bằng bazơ mạnh được. Nếu cho thêm glycerin vào, nó sẽ tạo phức với  $\text{H}_3\text{BO}_3$  và như vậy  $\text{H}_3\text{BO}_3$  trở nên mạnh và có thể định phân trực tiếp với chỉ thị phenolphthalein.

#### IV.5.2.3. Chọn chất chỉ thị.

Trong trường hợp này ta có thể chọn được những chất chỉ thị axit - bazơ nào mà có  $7,75 \leq \text{p}T \leq 1$  và phenolphthalein là chất chỉ thị thích hợp nhất trong số 4 chất chỉ thị thường dùng.

#### IV.5.3. Định phân bazơ yếu bằng axit mạnh (hay ngược lại)

Bazơ yếu có thể là  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , v.v...

Giả sử định phân 100 ml dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K = 4,75$ ) bằng dung dịch  $\text{HCl}$  có nồng độ 0,1N.

#### **IV.5.3. 1. Tính pH của DD trong quá trình chuẩn độ**

##### **1. Trước khi chuẩn độ.**

DD chỉ có NH<sub>4</sub>OH là một bazơ yếu, pH của DD được tính theo phương trình:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Vì {NH<sub>4</sub><sup>+</sup>} = [OH<sup>-</sup>] và coi như NH<sub>4</sub>OH ≈ C<sub>b</sub>, cho nên có thể viết:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\lg C_b \quad (1)$$

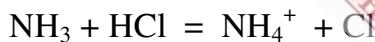
từ đó ta có:

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + \lg C_b)$$

$$\text{Hay } \mathbf{pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \lg C_B)} \quad (4.8)$$

##### **2. Trước điểm tương đương.**

Tại các thời điểm trước điểm tương đương (các điểm trung gian của quá trình chuẩn độ). Cách lập luận tương tự, ta cũng có trong quá trình chuẩn độ, ngoài lượng bazơ tự do chưa chuẩn độ (NH<sub>4</sub>OH) còn có muối NH<sub>4</sub>Cl được tạo thành trong phản ứng theo phương trình sau:



$$\text{Và vì vậy ta cũng có } pOH = pK_b + \lg C_b / C_m$$

$$\text{Nên } pH = 14 - pK_b + \lg C_b / C_m$$

$$\text{Hay } \mathbf{pH = pK_A + \lg (C_B / C_m)} \quad (4.9)$$

**3. Tại điểm tương đương:** Muối tạo thành trong DD sẽ bị thuỷ phân theo phương trình:



Từ phương trình hằng số thuỷ phân:

$$\frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = K_a$$

Ta cũng tính được:  $\mathbf{pH = \frac{1}{2}(pK_A - \lg C_m)}$  (4.10)

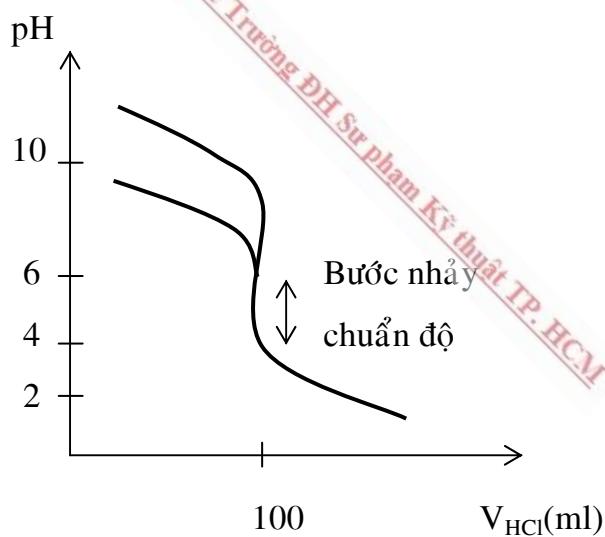
**4. Sau điểm tương đương.** Tương tự ta cũng có pH phụ thuộc vào lượng dư DD axit HCl.

Hay  $\mathbf{pH = -\lg C_{HCl}}$

pH tại các điểm của đường cong chuẩn độ được ghi trong bảng 4.4, còn đường cong chuẩn độ thì trên hình 4.4.

Bảng 4.4. pH của DD trong quá trình chuẩn độ  $NH_3$

HCl thêm	Chất q/định pH của dung dịch	$C_B/C_m$	Công thức tính pH	pH
0	$NH_3$ 0,1N		$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_A + \lg C_B)$	11,13
90	$NH_3 + NH_4^+$	1 : 9	$pH = pK_A + \lg(C_B/C_m)$	8,3
99	-	1 : 99	-	7,25
99,9	-	1 : 999	-	6,24
100	$NH_4^+$ 0,1N		$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \lg C_m)$	5,12
100,1	HCl 0,0001N		$pH = -\lg C_{HCl}$	4
101	HCl 0,001N		-	3
110	HCl 0,01N		-	2
200	HCl 0,1N		-	1



Hình 4.4. đường cong chuẩn độ dung dịch  $NH_3$

Nhận xét:

- Điểm tương đương không trùng với điểm trung tính mà nằm trong miền axit (hình 4.5).
- Ở gần điểm tương đương có bước nhảy pH: 6,24 – 4 ngắn hơn trường hợp định phân NaOH bằng HCl nguyên nhân là do  $NH_3$  là bazơ yếu.
- Rõ ràng đường định phân bazơ yếu có bước nhảy càng dài khi  $K_B$  càng lớn tức là  $K_A$  càng nhỏ và  $K_B$  càng bé  $K_A$  càng lớn thì bước nhảy càng ngắn.

Cũng tương tự như trên ta chứng minh được rằng  $K_B > 10^{-7}$  nghĩa là  $K_A < 10^{-7}$  thì trên đường định phân mới có bước nhảy pH.

Chất chỉ thị có thể dùng những chất nào có  $4 \leq pT \leq 6,24$ .

Trường hợp định phân axit yếu bằng bazơ yếu hay ngược lại thì trên đường định phân không có bước nhảy pH nên không chọn được chỉ thị axit-bazơ để xác định điểm tương đương được chính xác, do đó ta không thể định phân axit yếu bằng bazơ yếu chính xác được.

Vậy muốn định phân chính xác axit hay bazơ theo phương pháp trung hòa bằng chất chỉ thị axit bazơ thì một trong hai chất tác dụng phải là axit hay bazơ mạnh.

#### **IV.5.4. Định phân đa axit, đa bazơ. Hỗn hợp axit, hỗn hợp bazơ**

##### **IV.5.4.1. Định phân đa axit**

###### **1. Điều kiện định phân đa axit**

Các axit đa chức có nhiều nấc phân ly khác nhau ứng với các hằng số phân ly khác nhau, vì vậy mà khi chuẩn độ axit đa chức, phép chuẩn độ có thể tiến hành từng nấc riêng lẻ hoặc không thể chuẩn độ riêng, điều này phụ thuộc vào các hằng số phân ly từng nấc của axit. Axit đa chức có thể được coi như là hỗn hợp nhiều axit đơn chức và vì vậy điều kiện để có thể chuẩn độ riêng từng nấc là các hằng số phân ly của từng nấc hơn kém nhau  $10^4$  lần. Nghĩa là:

Trong đó:  $K_i$  là hằng số phân ly nấc thứ i của đa axit

$$\frac{K_i}{K_{i+1}} \geq 4$$

Xét trường hợp cụ thể: ví dụ định phân 100ml  $H_3PO_4$  0,1N bằng dung dịch  $NaOH$  0,1N. Trong dung dịch:



$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-2,23}}{10^{-7,23}} = 10^5; \quad \frac{K_2}{K_3} = \frac{10^{-7,23}}{10^{-12,32}} = 10^{5,1}$$

Cả hai tỷ số đều lớn hơn  $10^4$  vì vậy có thể chuẩn độ riêng nấc 1 và nấc 2. Đối với nấc thứ 3 do  $K_3$  quá bé không thoả mãn điều kiện  $K_A > 10^{-8}$  nên không thể chuẩn độ đến nấc thứ 3 đối với  $H_3PO_4$  vì không thể xuất hiện bước nhảy.

2. Tính pH của dung dịch trong quá trình định phân.

+ **Trước định phân:** ta có dung dịch đa axit. Vì  $K_1 >> K_2 >> K_3$  và  $K_1 \cdot C >> W$  nên  $pH_0$  được tính dựa vào nắc phân ly thứ nhất của  $H_3PO_4$ .

Có thể tích gần đúng theo công thức của axit yếu.

$$pH_0 = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg C_A) = \frac{1}{2}(2,23 - \lg 10^{-1}) = 1,62.$$

+ **Tại điểm tương đương I:** ta đạt tới điểm tương đương thứ nhất khi đã tiêu thụ hết một mol NaOH, ứng với sự tạo thành muối axit  $NaH_2PO_4$ .

$$pH_I = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,23 + 7,23}{2} = 4,73$$

+ **Tại điểm tương đương II:** ta đạt tới điểm tương đương thứ hai khi đã tiêu thụ hết hai mol NaOH, ứng với sự tạo thành muối axit  $Na_2HPO_4$ .

$$pH_{II} = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,23 + 12,32}{2} = 9,78.$$

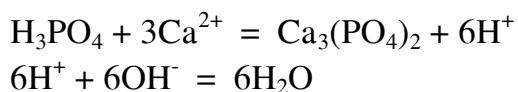
+ **Tại điểm tương đương III:** ta đạt tới điểm tương đương thứ ba khi đã tiêu thụ hết ba mol NaOH, ứng với sự tạo thành muối trung tính  $Na_3PO_4$ .

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_3 + \lg C_m) = 12,6$$

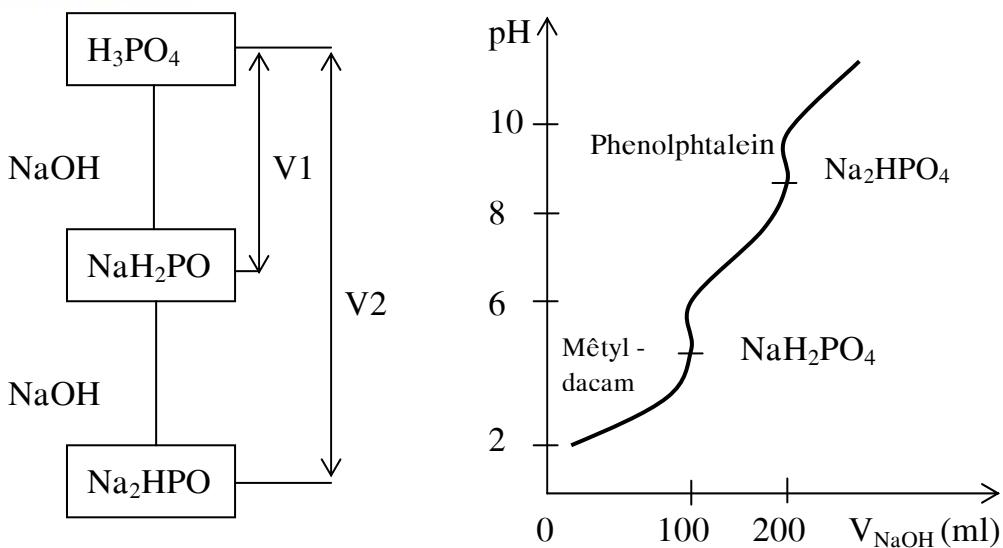
Như vậy đa axit phân ly cho  $n$  nắc và khi định phân cho  $n$  điểm tương đương. Trong đó  $n - 1$  điểm tương đương của các dung dịch lưỡng tính, điểm tương đương cuối cùng là của dung dịch đa bazơ, có  $K_A$  quá bé  $K_A < 10^{-8}$  nên sẽ không có bước nhảy.

Như vậy tại điểm tương đương thứ I với giá trị  $pH_I = 4,73$  có thể chọn chỉ thị là methyl dacam (3,1 – 4,4) chuẩn độ từ màu đỏ sang màu vàng ( $pT = 4,4$ ). Tại điểm tương đương thứ II,  $pH_{II} = 9,78$  có thể chọn chỉ thị là phenolphthalein (9,4 - 10,6) chuẩn độ đến màu hồng (hồng đỏ) ( $pT = 9$ ). Không thể định phân trực tiếp  $H_3PO_4$  đến nắc thứ 3 vì không có bước nhảy pH. Đường định phân có hình dáng như hình vẽ 6.

Trong thực tế có thể định phân  $H_3PO_4$  đến nắc thứ 3 bằng cách gián tiếp như sau: Cho  $CaCl_2$  tác dụng với  $H_3PO_4$ , một lượng tương đương HCl được giải phóng ra và người ta định phân lượng HCl đó bằng NaOH.



Có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ  $H_3PO_4$  bằng dung dịch NaOH theo sơ đồ sau và dựng đường cong chuẩn độ theo các giá trị  $pH_0$ ,  $pH_I$ ,  $pH_{II}$ .

Hình 4.5. Đường cong chuẩn độ DD  $H_3PO_4$ 

### 3. Nhận xét:

- Tại điểm tương đương I: Thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn là  $V_I$  tương ứng với  $D_{H_3PO_4} = M$ .
- Tại điểm tương đương II: Thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn là  $V_{II}$  tương ứng với  $D_{H_3PO_4} = M/2$ .
- Về mặt lý thuyết thì  $V_{II} = 2V_I$ . Tuy nhiên do chỉ thị methyl dacam và phenolphthalein có giá trị pT không trùng với pH tương đương vì vậy trong thực tế giá trị  $V_{II} \approx 2V_I$  tức là ta có sai số.

#### IV.5.4.2. Định phân đa bazơ

Các bazơ đa chức trong đa số các trường hợp hầu hết là muối trung hòa được tạo ra từ các cation của bazơ mạnh với anion gốc axit đa chức như  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ...

Việc chuẩn độ các bazơ đa chức bằng axit mạnh đơn chức diễn ra ngược lại với quá trình chuẩn độ axit bằng kiềm. Vì vậy khả năng chuẩn độ riêng từng nấc cũng phụ thuộc vào tỷ số các hằng số  $K_b$  (với  $K_b = W \cdot K_a^{-1}$ ) và như vậy thực chất cũng là tỷ số giữa các hằng số phân ly kế tiếp của axit liên hợp. Tương tự ta cũng có điều kiện để chuẩn riêng từng nấc đối với đa bazơ là:

$$\frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{W K_{a2}^{-1}}{W K_{a1}^{-1}} \geq 10^4$$

Xét trường hợp chuẩn độ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bằng dung dịch  $\text{HCl}$  như vậy trong dung dịch ion  $\text{CO}_3^{2-}$  đóng vai trò là một bazơ đa chức là gốc axit yếu  $\text{H}_2\text{CO}_3$  với  $pK_{a1}$ (viết gọn  $pK_1$ ) = 6,35 và  $pK_{a2}$ (viết gọn  $pK_2$ ) = 10,33.

$$\text{So sánh ta có } \frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{WK_2^{-1}}{WK_1^{-1}} = \frac{10^{-14} \cdot 10^{10,33}}{10^{-14} \cdot 10^{6,35}} = 10^4$$

Như vậy có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng nấc đối với  $\text{CO}_3^{2-}$

### 1. Tính pH của dung dịch trong quá trình định phân.

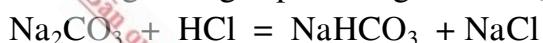
Quá trình chuẩn độ được tính theo 3 thời điểm pH khác nhau đó là  $\text{pH}_0$ ,  $\text{pH}_I$  và  $\text{pH}_{II}$ .

+ Trước định phân: để tính  $\text{pH}_0$  ta dựa vào sự có mặt của ion  $\text{CO}_3^{2-}$

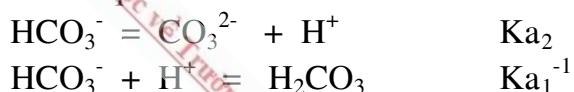


với giả thiết  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ N}$  ta có  $\text{pH}_0 = 14 - \frac{1}{2}(pK_{b1} - \lg C_b) = 11,67$

+ Ở điểm tương đương I: phản ứng chuẩn độ tại điểm tương đương thứ I.



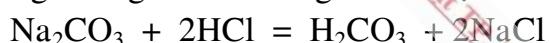
Thành phần dung dịch tại điểm tương đương thứ nhất là  $\text{NaHCO}_3$  nên việc tính  $\text{pH}_I$  cũng dựa vào các quá trình:



$\text{pH}_I$  được tính dựa vào biểu thức:

$$\text{pH}_I = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6,35 + 10,33}{2} = 8,34$$

+ Ở điểm tương đương II: Phản ứng chuẩn độ đến điểm thứ II.



Tại điểm tương đương thứ II, thành phần của hệ tồn tại  $\text{H}_2\text{CO}_3$  nên  $\text{pH}_{II}$  được tính dựa vào  $\text{H}_2\text{CO}_3$  với nồng độ được tính bằng  $C_0/3$ . Đến đây cần phải so sánh  $C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  với độ tan  $L_{\text{CO}_2}$ . Việc tính  $\text{pH}_{II}$  đơn giản dựa vào biểu thức:

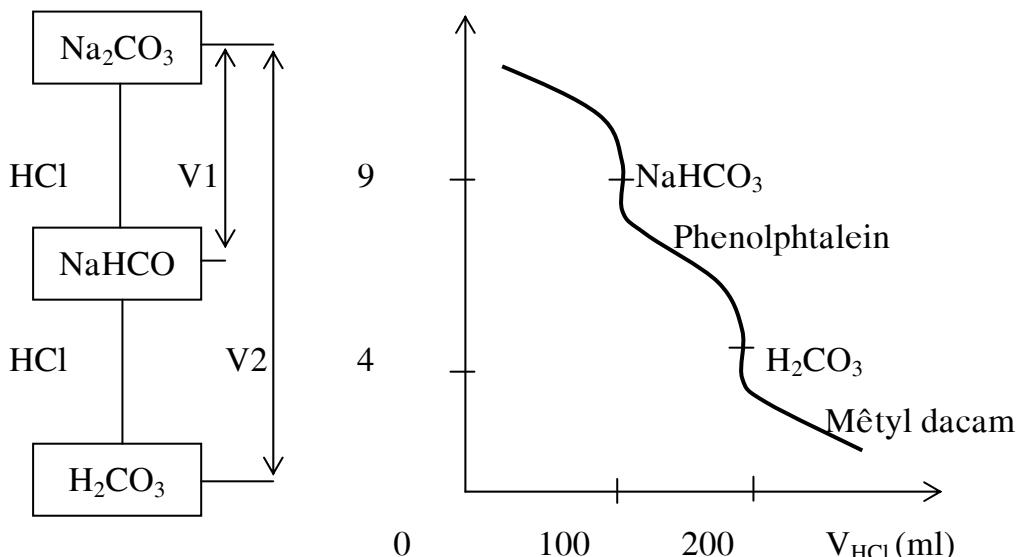
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \frac{C_0}{3}}$$

tính toán ta thu được giá trị  $\text{pH}_{II} = 3,91$ .

Như vậy tại điểm tương đương thứ I với  $\text{pH}_I = 8,34$  có thể chọn phenolphthalein làm chỉ thị chuẩn độ từ màu đỏ sang không màu  $\text{pT} = 8$ .

Tại điểm tương đương thứ hai với  $\text{pH}_{II} = 3,91$  chỉ thị chọn là mêtyl dacam ( $\text{pT} = 4$ ).

Có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bằng dung dịch  $\text{HCl}$  theo sơ đồ và có thể dựng đường cong theo các giá trị  $\text{pH}_0$ ,  $\text{pH}_I$ ,  $\text{pH}_{II}$  (Hình 4.6)



Hình 4.6. Đường cong chuẩn độ DD  $Na_2CO_3$

### b. Nhận xét

- Tại điểm tương đương thứ nhất thể tích dung dịch HCl tiêu tốn là  $V_I$  ứng với  $D_{Na_2CO_3} = M$  và chỉ thị là phenolphthalein.

- Tại điểm tương đương thứ II thể tích dung dịch HCl tiêu tốn là  $V_{II}$  ứng với  $D_{Na_2CO_3} = M/2$  và chỉ thị là methyl dacam.

- Về mặt lý thuyết ta cũng có  $V_{II} = 2V_I$ . Tuy nhiên trong thực tế  $V_{II} \approx 2V_I$  vì khi tiến hành chuẩn độ chỉ thị phát tín hiệu (pT) không trùng với pH tại các điểm tương đương.

- Trong trường hợp khi các nồng độ phân ly không thỏa mãn điều kiện hơn kém nhau  $10^4$  lần thì phải chọn tỷ lệ nào thỏa mãn tức là phép chuẩn độ chỉ có thể tiến hành được đến nồng độ có tỷ lệ thỏa mãn.

## IV.5.5. CHUẨN ĐỘ HỖN HỢP CÁC ĐƠN AXIT VÀ ĐƠN BAZO

### IV.5.5.1. Chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh và axit yếu đơn chất

Trường hợp này, phép chuẩn độ riêng từng axit hay chung cho cả 2 axit phụ thuộc vào mức độ mạnh, yếu của axit đơn chất.

- Khi hằng số phân ly của axit yếu đủ lớn, thì mới đầu khi cho dung dịch kiềm vào, chủ yếu axit mạnh bị trung hòa trước bởi sự có mặt của lượng lớn ion  $H^+$  do axit mạnh phân ly làm hạn chế quá trình phân ly của axit yếu, nhưng do K của axit yếu đủ lớn nên khi  $H^+$  của axit mạnh chưa bị trung hòa hết thì  $H^+$  của axit yếu đã bị trung hòa. Như vậy không thể tiến hành chuẩn độ riêng (cho nên không thể chuẩn độ riêng hỗn hợp các axit mạnh hoặc bazơ mạnh). Phép chuẩn độ này là

chuẩn độ tổng số axit trong hỗn hợp. pH tại điểm tương đương được tính dựa vào cân bằng thuỷ phân của gốc axit yếu.

- Trong trường hợp khi K của axit yếu không lớn nhưng phải thoả mãn điều kiện  $C \cdot K > 10^{-8}$  thì có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng axit, tức là trên đường cong sẽ xuất hiện hai bước nhảy chuẩn độ. Tại điểm tương đương thứ nhất  $pH_{td1}$  được tính dựa vào cân bằng phân ly của axit mạnh.

- Điểm tương đương thứ hai được tính dựa vào cân bằng thuỷ phân gốc axit của axit yếu

Việc xây dựng đường cong chuẩn độ trong trường hợp này là khá rắc rối, bởi vì trong dung dịch tại các điểm tương đương đồng thời có mặt của nhiều quá trình, việc tổ hợp sẽ đưa đến nhiều phương trình bậc cao.

#### **IV.5.5.2. Hỗn hợp hai axit yếu đơn chức**

Xét trường hợp chuẩn độ hỗn hợp gồm HA có nồng độ  $C_{0A}$  và HB có nồng độ  $C_{0B}$  chuẩn độ bằng dung dịch NaOH có nồng độ  $C_M$ .

Với hỗn hợp này, tuỳ thuộc vào hằng số phân ly  $K_a$  của 2 axit mà phép chuẩn độ có thể tiến hành riêng từng axit hoặc phải chuẩn độ chung.

Điều kiện để có chuẩn độ riêng từng axit  $K_{HA}/K_{HB}$  hơn kém nhau  $10^4$  lần. Chỉ khi thoả mãn điều kiện này trên đường cong chuẩn độ mới xuất hiện hai bước nhảy để chọn chỉ thị.

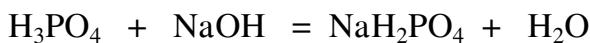
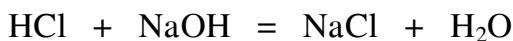
Tuy nhiên như đã nêu dù phép chuẩn độ tiến hành chung hay riêng từng axit thì việc xây dựng đường cong chuẩn độ cũng là rất phức tạp.

#### **IV.5.6. Chuẩn độ hỗn hợp gồm axit mạnh đơn chức với axit đa chức và bazơ mạnh đơn chức với bazơ đa chức**

##### **IV.5.6.1. Chuẩn độ hỗn hợp axit mạnh đơn chức và axit đa chức**

Vì hỗn hợp này thường gặp khi hằng số phân ly nấc thứ nhất của axit đa chức là đủ lớn nên không thể chuẩn độ riêng axit mạnh đơn chức, vì vậy phép chuẩn độ trước hết là chuẩn độ axit mạnh đơn chức và nấc thứ nhất của axit đa chức. Sau đó mới tiếp tục chuẩn độ nấc thứ hai. Tuy nhiên điều này chỉ thoả mãn khi tỷ lệ các hằng số phân ly axit của axit đa chức phải hơn kém nhau  $10^4$  lần. Xét chuẩn độ hỗn hợp gồm HCl và  $H_3PO_4$ . Do  $K_1 = 10^{-2.23}$  đủ mạnh nên phép chuẩn độ trước hết được tiến hành đối với HCl và nấc thứ nhất của  $H_3PO_4$ .

- Tại điểm tương đương thứ I:

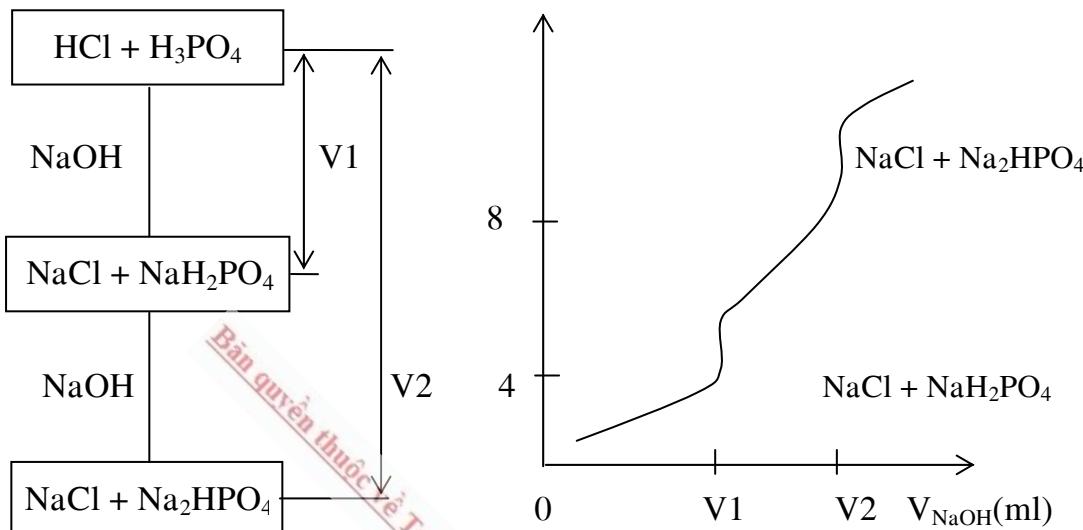


$pH_I$  được tính dựa vào sự có mặt của  $H_2PO_4^-$  và vì vậy hoàn toàn giống với chuẩn độ riêng  $H_3PO_4$  tức là:

- Tại điểm tương đương thứ II: hoàn toàn giống như nấc thứ 2 của chuẩn độ riêng  $H_3PO_4$

$$pH_{II} = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = 9,78 \text{ và chỉ thị được chọn là phenolphthalein.}$$

Có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ hỗn hợp  $HCl + H_3PO_4$  bằng sơ đồ và đường cong được vẽ như hình 4.7.



Hình 4.7. Đường cong chuẩn độ hỗn hợp  $HCl + H_3PO_4$

Nhận xét:

- Tại điểm tương đương thứ I thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn là  $V_I$ , thể tích này đã dùng để chuẩn độ  $HCl$  và nấc thứ nhất của  $H_3PO_4$ .

- Tại điểm tương đương thứ II thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn là  $V_{II}$ , thể tích này dùng để chuẩn độ  $HCl$  và 2 nấc của  $H_3PO_4$ .

Trường hợp này bao giờ ta cũng có  $V_{II} < 2V_I$  và

$$V_{NaOH} \text{ chuẩn độ riêng } HCl = 2V_I - V_{II}$$

$$V_{NaOH} \text{ chuẩn độ một nấc } H_3PO_4 = V_{II} - V_I$$

Việc xác định khối lượng hay nồng độ của  $HCl$  và  $H_3PO_4$  căn cứ vào việc đo thể tích  $V_I$  và  $V_{II}$ . Lưu ý khi tính thể tích dung dịch NaOH chuẩn độ 1 nấc  $H_3PO_4$  (tức là  $V_{II} - V_I$ ) thì  $D_{H_3PO_4} = M_{H_3PO_4}$

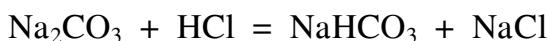
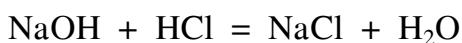
#### IV.5.6.2. Chuẩn độ hỗn hợp bazơ mạnh đơn chức với bazơ đa chức

Đối với trường hợp này cũng tương tự như đã xét đối với hỗn hợp axit mạnh đơn chức và axit đa chức. Tức là thường gấp  $K_{b1}$  đủ lớn nên không thể chuẩn độ riêng bazơ mạnh khỏi bazơ đa chức mà phép chuẩn độ tiến hành trước hết là chuẩn độ bazơ mạnh đơn chức với nấc thứ nhất của bazơ đa chức. Phép chuẩn độ tiếp theo là chuẩn độ đến nấc thứ hai của bazơ đa chức.

Xét trường hợp chuẩn độ hỗn hợp gồm NaOH và  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Do  $K_{b1} = \text{WKA}_2^{-1} = 10^{-14} \cdot 10^{10.33} = 10^{-3.67}$  cũng đủ lớn nên không thể chuẩn độ riêng NaOH. Vì  $\text{Ka}_1/\text{Ka}_2$  đổi với axit liên hợp cũng thoả mãn điều kiện chuẩn độ riêng nên phép chuẩn độ hỗn hợp này bao gồm hai điểm tương đương.

- Điểm tương đương thứ nhất phép chuẩn độ gồm:



- Tại điểm tương đương I ta có  $\text{pH}_I$  được tính dựa vào sự tồn tại của  $\text{NaHCO}_3$  và vì thế có thể tính:

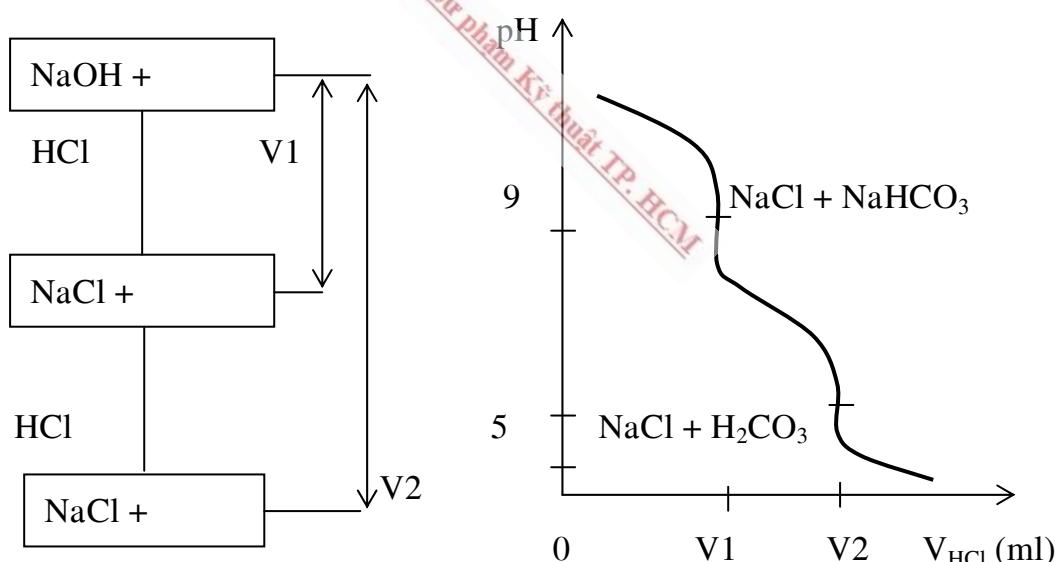
$$\text{pH}_I = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = 8,34 \text{ chỉ thị được chọn là phenolphthalein.}$$

- Tại điểm tương đương II, phản ứng chuẩn độ sau.



và  $\text{pH}_{II}$  cũng được tính xấp xỉ bằng 4 và chỉ thị được chọn là methyl dacam.

Có thể biểu diễn sơ đồ phép chuẩn độ và dạng đường cong như hình 4.8.



Hình 4.8. Đường cong chuẩn độ hỗn hợp  $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Nhận xét:

- Tại điểm tương đương thứ I thể tích HCl tiêu tốn là  $V_I$ , thể tích này dùng để chuẩn độ NaOH và một nắc của  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

- Tại điểm tương đương thứ II thể tích HCl tiêu tốn là  $V_{II}$ , thể tích này dùng để chuẩn độ NaOH và 2 nắc của  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vì vậy  $V_{II} < 2V_I$ .

- Thể tích chuẩn độ riêng  $\text{NaOH} = 2V_I - V_{II}$

- Thể tích chuẩn độ riêng 1 nấc  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = V_{II} - V_I$

Việc tính hàm lượng hay nồng độ của từng cấu tử phải căn cứ vào thể tích dung dịch  $\text{HCl}$  tiêu tốn dành riêng cho từng cấu tử đó.

Kết luận chung đối với hỗn hợp axit mạnh và axit đa chức cũng tương tự như bazơ mạnh và bazơ đa chức.

Hỗn hợp ở hai trường hợp này được xem như là hỗn hợp của các axit đơn chức và các bazơ đơn chức có hằng số phân ly  $K_a$  và  $K_b$  khác nhau.

Trong đa số trường hợp thường gặp phép chuẩn độ thứ nhất tức là ứng với điểm  $\text{pH}_I$  được tiến hành bởi chất mạnh và 1 nấc của chất đa chức còn phép chuẩn độ tiếp theo là phép chuẩn độ thêm một nấc thứ hai.

Khi cần xác định riêng từng cấu tử cần phải tiến hành cả hai nấc và tính thể tích tiêu tốn đối với mỗi chất.

Việc đánh giá sai số trong trường hợp này là khá rắc rối và mang tính chất lý thuyết.

## **IV.6. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT BAZƠ**

Nói chung phép chuẩn độ axit bazơ rất cần thiết cho bất kỳ một phương pháp phân tích nào trong hóa học, bởi vì phải nói rằng khi tiến hành một nghiên cứu nào theo lĩnh vực hóa học, đều không thể không xác định nồng độ các dung dịch axit, bazơ mà trong nhiều lĩnh vực khoa học có liên quan đến hoá học.

### **IV.6.1. Điều chế dung dịch tiêu chuẩn các axit bazơ**

- Tất cả các axit bazơ mạnh không bao giờ có thể pha chế nồng độ chính xác đi từ lượng cân hay đi từ thể tích của dung dịch đậm đặc, bởi vì bản thân các axit bazơ mạnh đều bị ảnh hưởng của nhiều yếu tố dẫn đến hàm lượng và nồng độ ban đầu thay đổi trong quá trình bảo quản. Vì thế chỉ có thể dựa vào phép chuẩn độ axit bazơ để xác định lại chính xác nồng độ của các chất đó. Nguyên tắc của một phép chuẩn độ là:

- Nếu axit và bazơ ban đầu là chất lỏng thì ta phải đo khối lượng riêng, từ đó dựa vào bảng tra cứu để xác định nồng độ. Tiếp đó là tính toán để có thể lấy thể tích cần thiết dung dịch ban đầu và đem pha loãng để được một thể tích cần thiết với nồng độ gần đúng. Cuối cùng tiến hành một phép chuẩn độ axit bazơ để có nồng độ chính xác, đương nhiên phải dựa vào một chất chuẩn axit hay bazơ.

- Nếu axit, bazơ là những chất rắn (không tinh khiết) thì có thể tính toán lượng cân cần thiết để hòa tan vào nước được một dung dịch có nồng độ gần đúng rồi đem tiến hành chuẩn độ axit bazơ.

#### **IV.6.2. Các chất gốc (Còn gọi là chất khởi đầu)**

Những chất này cần phải thoả mãn một số yêu cầu sau:

- Có độ tinh khiết cao.
- Không bị phân huỷ hay bị thay đổi thành phần trong quá trình bảo quản.
- Có khối lượng phân tử càng lớn càng tốt.
- Có khối lượng ứng đúng với công thức phân tử.
- Phản ứng phải xảy ra đúng theo hệ số tỷ lệ.

Người ta có thể dùng các chất sau đây làm chất gốc để xác định axit:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  khan;  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Các chất gốc để xác định dung dịch kiềm:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ;  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ....

Đối với các chất gốc, nồng độ tiêu chuẩn của chúng được pha chế đi từ lượng cân chính xác pha bằng nước trong một thể tích chính xác.

#### **IV.7. BÀI TẬP**

1. Nồng độ  $C_N$ ,  $C_M$  của dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  là bao nhiêu? nếu dung dịch có  $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005122$  g/ml. Biết  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tham gia phản ứng như sau:



2. Định phân 15 ml dung dịch  $\text{HCl}$  tốn 3 ml dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH} = 0,0175$  g/ml. Tính nồng độ chất cần xác định ra  $C_N$ ,  $C_M$ , T, T thuốc thử/ chất cần xác định.

3. Có bao nhiêu gam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  chứa trong dung dịch nếu trung hòa dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  này tốn mất 20 ml  $\text{NaOH}$  có  $T_{\text{NaOH}} = 0,004614$  g/ml.

4. Định phân 10 ml dung dịch  $\text{HCl}$  tốn 0,04 g  $\text{NaOH}$ . Tính nồng độ chất cần xác định ra  $C_N$ ,  $C_M$ , T. Biết  $d_{\text{HCl}} = 1,1$  g/ml.

5. Người ta kết tủa Brom từ dung dịch  $\text{NaBr}$  dưới dạng  $\text{AgBr}$ . Sau khi sấy nung trọng lượng kết tủa được 0,2510g. Hãy tính hàm lượng  $\text{NaBr}$  trong dung dịch.

6. Cần gao nhiêu gam  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nếu như hoà tan nó trong bình định mức 250 ml và nước cất đến vạch định mức. Dùng pipet lấy 25 ml để chuẩn độ thì tốn hết 20,20 ml dung dịch  $\text{HCl}$  0,101 N.

7. Định phân 15 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  có  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_a = 4,7$  tốn 3 ml  $\text{NaOH}$  0,05M, coi V là hằng số.

a. Hãy tính nồng độ chất cần xác định ra  $C_N$ ,  $C_M$ , T, T thuốc thử/ chất cần xác định.

b. Tính pH trước lúc định phân và tại điểm tương đương.

**8.** Để trung hòa hết 21,4 ml dung dịch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  cần 20 ml dung dịch  $\text{HCl}$  0,2215 N và để trung hòa hết 22,55 ml dd  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  trên cần 25 ml dd  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Tính nồng độ  $C_N$  của dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**9.** Để xác định hàm lượng của dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  trong một loại axit đặc bán trên thị trường, người ta cân vào chén cân có nắp 4 gam axit đó, dùng bình định mức và nước cất hòa tan lượng cân thành 200 ml dung dịch và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn  $\text{NaOH}$  0,5 M. Kết quả trung bình sau ba lần chuẩn độ là 32,70 ml  $\text{NaOH}$ . Tính hàm lượng (theo % khối lượng của  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

**10.** Chuẩn độ 50 ml hỗn hợp  $\text{NaOH}$   $1 \cdot 10^{-3}$ M và  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $2 \cdot 10^{-3}$ M bằng dung dịch  $\text{HCl}$   $5 \cdot 10^{-3}$ M. Tính pH của dung dịch sau khi đã thêm:

- 49,95 ml  $\text{HCl}$

- 50,03 ml  $\text{HCl}$

**11.** Tính sai số khi chuẩn độ 50 ml  $\text{HCl}$  0,05M bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,01 M nếu chuẩn độ đến xuất hiện màu vàng của mêtyl dacam ( $pT = 4,4$ ).

**12.** Chuẩn độ dung dịch  $\text{HCl}$  0,1M bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  cùng nồng độ. Tính sai số chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ đổi màu từ màu hồng sang vàng của chỉ thị mêtyl đỏ ( $pT = 6$ ).

**13.** Thêm 20 ml dung dịch  $\text{HCl}$  0,01M vào 100 ml  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  chuẩn độ hỗn hợp thu được bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,02M dùng phenolphthalein làm chỉ thị thì phải dùng hết 8ml dd  $\text{NaOH}$ . Tính chính xác nồng độ của  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

**14.** Thêm 40 ml  $\text{HCl}$  vào 50 ml dung dịch  $\text{NaOH}$  thì pH thu được bằng 10. Nếu thêm tiếp 5 ml nữa thì  $pH = 3$ . Tính nồng độ  $\text{HCl}$  và  $\text{NaOH}$ ,

**15.** Thêm 40 ml dung dịch  $\text{HCl}$  0,01M vào 100ml dd  $\text{NaOH}$  thì pH thu được bằng 10. Tính số ml dung dịch  $\text{HCl}$  0,01 M phải cho vào dung dịch  $\text{NaOH}$  ở trên để pH của dung dịch thu được bằng 4.

**16.** Chuẩn độ 25 ml dung dịch  $\text{HCOOH}$  0,05M bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1M. Tính pH của dung dịch trước khi chuẩn độ và sau khi đã thêm: 10 ml; 12,5 ml; 13 ml dd  $\text{NaOH}$ .

**17.** Nếu thêm 25 ml dung dịch  $\text{NaOH}$  0,1N vào 50 ml dung dịch HA thì pH của dung dịch thu được bằng 4,76. Nếu chuẩn độ 25 ml dung dịch axit trên đến  $pH = 10$  thì phải dùng 50,1 ml  $\text{NaOH}$ . Tính nồng độ và sai số của dung dịch HA.

**18.** Chuẩn độ 400ml  $\text{NH}_3$  với  $\text{HCl}$  0,25N để đạt đến điểm đương đương cần 40 ml  $\text{HCl}$ . Tính pH của dung dịch trước khi chuẩn độ một nửa và tại điểm tương đương. Có thể dùng chỉ thị gì cho phép chuẩn độ trên và tính sai số chuẩn độ.

**19.** Để trung hòa 0,5 g hỗn hợp  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  và  $\text{K}_2\text{CO}_3$  tới  $\text{CO}_2$  cần 39,5 ml dung dịch  $\text{HCl}$  0,2N. Xác định %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  trong hỗn hợp. Biết rằng trong hỗn hợp đó không chứa các chất khác nữa.

**20.** Trung hòa 0,2 g axit hữu cơ ở thể rắn cần 31,7 ml dung dịch  $\text{KOH}$  0,1N. Tính đương lượng của axit đó và xác định đó là chất gì.

**21.** Để xác định N trong bột ăn. Người ta cân 0,8880 g bột và chế hóa nó bằng  $H_2SO_4$  đặc (khi đó biến thành  $NH_4HSO_4$ ). Cho kiềm vào để tách  $NH_3$  ra và lượng  $NH_3$  thoát ra được cho vào 20 ml dung dịch  $HCl$  có  $THCl/NH_3 = 0,003$ . Tính % của N trong bột. Biết rằng định phân lượng axit dư tốn mất 5,50 ml dung dịch  $NaOH$  0,1962N.

**22.** Tính sai số chuẩn độ khi dùng mêtyl dacam có  $pT = 4$ , chuẩn độ dung dịch  $HCl$  0,1M bằng dung dịch chuẩn  $NaOH$  0,1M.

**23.** Để chuẩn độ các dung dịch  $HCl$  có nồng độ sau đây:

a/ 1M, b/ 0,1M, c/0,01M, d/ 0,001M bằng dung dịch  $NaOH$  cùng nồng độ, với sai số không vượt quá 0,2%, thì cần chọn chất nào trong những chất chỉ thị sau đây: mêtyl dacam  $pT = 4$ ; mêtyl đỏ  $pT = 5$ ; bromphenol đỏ  $pT = 6,5$ ; đỏ trung tính  $pT= 7$  và phênlôphthalêin  $pT = 9$  làm chỉ thị.

**24.** Tính sai số chỉ thị khi dùng phênlôphthalêin  $pT = 9$  và mêtyl đỏ  $pT = 5$  làm chỉ thị khi chuẩn độ dung dịch  $NaOH$  0,1M bằng dung dịch  $HCl$  cùng nồng độ.

## Chương V

# CHUẨN ĐỘ OXYHÓA – KHỦ

### V.1. KHÁI QUÁT PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ÔXY HÓA – KHỦ

Các phương pháp oxy hóa khử là phương pháp thể tích, phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình chuẩn độ là phản ứng oxy hóa khử. Tức là phản ứng có kèm theo sự trao đổi electron. Các dung dịch chuẩn ở đây có thể là các dung dịch chất oxy hoá như  $KMnO_4$ ,  $I_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Ce(SO_4)_2$ ,  $KBrO_3$ ,  $NH_4VO_3$ , ... các chất khử như  $TiCl_3$ ,  $VSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $SnCl_2$  ... Trong quá trình chuẩn độ theo phương pháp oxy hóa khử ta quan sát được sự thay đổi thế oxy hóa khử của các hệ tác dụng tương hỗ nhau. Mỗi quan hệ định lượng giữa thế oxy hóa khử của hệ với nồng độ (hoạt độ) của các chất phản ứng được biểu diễn theo phương trình (gọi là phương trình Nernst):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}}$$

Ở đây  $E_0$ : Thế oxy hóa tiêu chuẩn của cặp đã cho.

R: Hằng số khí (bằng 8,314 jun/mol.độ)

T: nhiệt độ tuyệt đối.

F: số faraday (96500 culong)

n: số electron bị mất đi hoặc thu vào.

$a_{ox}$ ,  $a_{kh}$ : hoạt độ của hai dạng oxy hóa và khử.

Trong hoa phân tích, DD thường dùng có nồng độ nhỏ nên hệ số hoạt độ gần bằng 1, do đó có thể thay hoạt độ bằng nồng độ.

Nếu thay các giá trị hằng số và đổi logarit tự nhiên thành logarit thập phân thì ở nhiệt độ  $25^{\circ}C$  ta có:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

Nếu tỷ số nồng độ (hay hoạt độ) của chất oxy hóa và chất khử thay đổi sẽ thay đổi theo giá trị thế oxy hóa khử của hệ. Sự thay đổi thế oxy hóa khử có thể đưa đến sự thay đổi chiều của phản ứng oxy hóa khử.

Chú ý:

- Nếu trong phương trình ion electron của mỗi cặp, hệ số dạng oxy hóa và dạng khử khác 1, thì trong phương trình Nernst hoạt độ (hay nồng độ) các dạng có số mũ bằng hệ số tương ứng.

Ví dụ:  $BR_2 + 2E = 2BR^-$

$$E = E_{Br_2/2Br}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}$$

- Nếu một trong hai dạng là chất rắn không tan trong nước thì hoạt độ (hay nồng độ) dạng đó bằng 1.

- Nếu chất oxy hóa là anion có chứa oxy thì quá trình trao đổi electron có sự tham gia của  $H^+$ .



Trong trường hợp này, E phụ thuộc vào cả nồng độ của ion  $H^+$ , phương trình Nernst có dạng:

$$E = E_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E_{\frac{MnO_4^-}{Mn^{2+}}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

- Nếu các dạng oxy hóa khử là chất khí ít tan trong nước thì trong phương trình Nernst phải thay nồng độ dạng đó bằng áp suất riêng phần (p).

Ví dụ:



$$E = E_{\frac{Cl_2}{2Cl^-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

## V.2. CÁC PHẢN ỨNG DÙNG TRONG PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ KHỬ

Trong thực tế số các phản ứng oxy hóa khử là rất phong phú nhưng do tính phức tạp của phản ứng oxy hóa – khử mà số phản ứng được sử dụng trong phân tích thể tích tương đối hạn chế. Bởi vì các phản ứng đó phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Phản ứng xảy ra theo chiều hướng định trước, không có phản ứng phụ.
- Phản ứng phải thực tế hoàn toàn.
- Phản ứng xảy ra phải theo đúng hệ số tỷ lệ.
- Tốc độ phản ứng xảy ra phải đủ nhanh.
- Phản ứng xảy ra phải có khả năng xác định được điểm tương đương.

Mặc dù các phản ứng oxy hóa khử được chọn trong phương pháp phân tích thể tích phải thỏa mãn các điều kiện trên, nhưng trong thực tế phản ứng oxy hóa khử bao giờ cũng rất phức tạp, vì phản ứng phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Vì thế trong quá trình chuẩn độ cần phải nghiên cứu để chọn được các điều kiện tối ưu. Trong mỗi chất như thế liên quan đến một số chất khử và chất oxy hóa đặc trưng được dùng làm dung dịch chuẩn và người ta lấy các dung dịch chuẩn đó để đặt tên cho phương pháp.

### V.2.1. Phương pháp pemanganat

Phương pháp này dựa trên tác dụng oxy hóa của dung dịch  $\text{KMnO}_4$ . Phương pháp này cho phép xác định nhiều chất khử vô cơ và hữu cơ hoặc có thể xác định các chất oxy hóa bằng phương pháp gián tiếp.

Phương pháp pemanganat, dùng  $\text{KMnO}_4$  làm chất chuẩn, thường thực hiện không cần chỉ thị.



### V.2.2. Phương pháp dicromat

Phương pháp này dùng dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  làm dung dịch tiêu chuẩn để oxy hóa các chất khử và kể cả các chất oxy hóa.



Nói chung phương pháp này gần giống với phương pháp pemanganat nhưng nó có một số ưu điểm: dung dịch tiêu chuẩn có thể được pha chế từ lượng cân chính xác, dung dịch sau khi pha chế bền theo thời gian, có thể tiến hành chuẩn độ trong môi trường  $\text{HCl}$  trong khi không thể thực hiện đối với phương pháp pemanganat. Nhược điểm của phương pháp này là do tính chất oxy hóa của  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  yếu hơn  $\text{KMnO}_4$  nên tốc độ phản ứng xảy ra có phần chậm hơn và chỉ thị phải đưa từ ngoài vào.

### V.2.3. Phương pháp iôt

Là phương pháp sử dụng dung dịch  $\text{I}_2$  (thực chất là  $\text{I}_3^-$ ) hoặc dung dịch  $\text{I}^-$  làm dung dịch chuẩn để tiến hành chuẩn độ trực tiếp hay gián tiếp các chất khử và chất oxy hóa. Trong phương pháp này có một chất hỗ trợ quan trọng là natri thiosulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), chỉ thị dùng trong phương pháp này là hồ tinh bột.



Ngoài ba phương pháp nêu trên còn có các phương pháp khác như phương pháp xeri (dùng dung dịch  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  làm chất oxy hóa, phương pháp bromat, phương pháp vanadat...).

## V.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG TRONG PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ KHỬ.

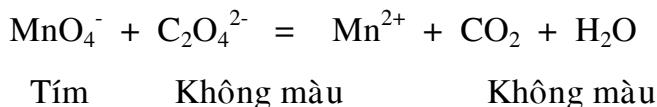
Để xác định điểm tương đương trong chuẩn độ oxy hóa khử, người ta thường dùng các loại chất chỉ thị sau đây.

### V.3.1. Không dùng chất chỉ thị từ ngoài vào

Chỉ thị là bản thân chất oxy hóa hoặc chất khử vì một dạng của nó có màu khác với dạng liên hợp một cách rõ rệt, và ta sẽ kết thúc định phân khi dung dịch đổi màu.

Ví dụ: trong phép chuẩn độ các chất khử với dung dịch kalipemanganat thường không dùng chỉ thị, vì chính lượng dư rất ít của ion  $\text{MnO}_4^-$  sau điểm tương

đương đã làm cho cả dung dịch có màu tím hồng rõ rệt. Loại phản ứng này người ta gọi là phản ứng tự chỉ thị.



### V.3.2. Dùng chất chỉ thị từ ngoài đưa vào

#### V.3.2.1. Chất chỉ thị đặc biệt

Chất chỉ thị này đặc biệt phản ứng chọn lọc với một dạng nào đó của cặp oxy hóa khử và gây ra sự đổi màu khi lượng thuốc thử thừa ra một ít trong quá trình định phân. Tuy nhiên số chất chỉ thị thuộc loại này không nhiều.

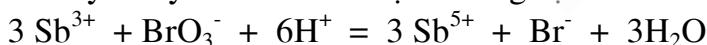
Ví dụ: trong phương pháp iôt, HTB là chất chỉ thị để nhận ra iôt khi có một lượng nhỏ iôt trong dung dịch, do nó tạo được phức với  $\text{I}_2$  và có màu xanh, hoặc dung dịch sẽ mất màu xanh khi iôt bị tác dụng hết.

Chẳng hạn khi định phân dung dịch iôt bằng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  có hồ tinh bột làm chỉ thị:  $\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . Đến điểm tương đương vừa hết iôt thì dung dịch mất màu xanh.

- Hay ion  $\text{SCN}^-$  là chỉ thị trong phép chuẩn độ Fe, vì chỉ thị này tạo được với  $\text{Fe}^{3+}$  phức màu đỏ.

#### V.3.2.2. Chỉ thị bất thuận nghịch

Loại chỉ thị này có đặc tính là 2 dạng oxy hóa – khử của nó có màu khác nhau nhưng không biến đổi thuận nghịch được. Ví dụ: methyl dacam hay methyl đỏ trong môi trường axit có màu đỏ, Khi bị oxy hóa chúng sẽ chuyển thành oxy hóa không màu, nhưng dạng oxy hóa này không thể bị khử để trở lại dạng khử ban đầu được. Giả sử ta định phân dung dịch  $\text{Sb}^{3+}$  bằng dung dịch  $\text{KBrO}_3$  trong môi trường axit có methyl dacam hay methyl đỏ làm chỉ thị và dung dịch sẽ có màu đỏ.



Nếu cho thừa 1 – 2 giọt  $\text{KBrO}_3$  có phản ứng tiếp theo:



Lúc đó  $\text{Br}_2$  được tạo ra sẽ oxy hóa methyl dacam hay methyl đỏ tạo thành một hợp chất không màu, ta kết thúc định phân.

#### V.3.2.3. Chất chỉ thị oxy hóa khử

Loại chỉ thị này bản thân chúng nó là chất oxy hóa khử và màu dạng oxy hóa khác màu của dạng khử. Màu của hai dạng thay đổi phụ thuộc vào thế của chất chỉ thị và thế của hệ chuẩn độ. Loại này rất quan trọng vì số lượng của chúng rất lớn và phạm vi sử dụng quá rộng. Ta có thể biểu diễn tổng quát loại chỉ thị oxy hóa khử này dưới dạng Inox (chỉ thị dạng oxy hóa) và phản ứng oxy hóa khử của chỉ thị là phản ứng thuận nghịch:



Inox có màu khác với màu dạng Ink. Màu của dung dịch chuẩn độ khi có chỉ thị oxy hóa khử phụ thuộc tỉ số nồng độ của hai dạng [Inox]/[Inkh] mà tỷ số này phụ thuộc vào phương trình Nec:

$$E = E_{In}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Inox]}{[Inkh]}$$

Nếu cường độ màu của hai dạng xấp xỉ nhau thì thực tế khoảng chuyển màu của chất chỉ thị nằm trong khu vực có tỷ số nồng độ Inox:Inkh giao động từ 1/10 đến 10 tức là trong phạm vi đó mắt thường chúng ta rất khó phân biệt. Như vậy:

$$\frac{1}{10} \leq \frac{[Inox]}{[Inkh]} \leq 10$$

$$E_{Mn(III)/Mn(II)}^0 \pm \frac{0,059}{2} \leq E_{I_2/2I}^0$$

Từ đó khoảng thế của chỉ thi được tính:

$$E = E_{In}^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Hay khoảng giới hạn  $E^0 - 0,059/n \leq E \leq E^0 + 0,059/n$  gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thi oxy hóa khử.

Vậy khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxy hóa khử là khoảng giá trị điện thế E mà trong khoảng đó khi E của DD thay đổi thì màu của chất chỉ thị thay đổi (mắt ta có thể nhận thấy được).

Vì giá trị  $\pm 0,059/n$  rất nhỏ nên khoảng đổi màu thực tế dao động rất gần với  $E^0$  của chất chỉ thị, cho nên thường người ta chỉ quan tâm đến giá trị  $E^0$  của chỉ thị.

Ví dụ: Chỉ thị diphenylamin là chất chỉ thị oxy hóa khử

$$\text{Inox} + 2\text{e}^- = \text{Inkh} \quad E^0 = 0,76\text{V}$$

- Khoảng màu sê là:  $0,76 \pm \frac{0,059}{2}$ . Điều đó có nghĩa là khi E > 0,79 dung dịch có màu tím. Điều kiện để chọn chỉ thị oxy hóa khử cho phép chuẩn độ oxy hóa khử là:

- Khoảng thế chuyển màu của chỉ thị nằm trong bước nhảy thế
  - Hoặc ít nhất một dang màu của chỉ thi phải nằm trong bước nhảy thế

Bảng 5.1. Một số chất chỉ thị oxy hóa khử

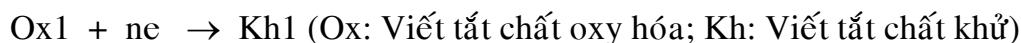
Chỉ thị	Màu dạng Ox	Màu dạng kh	E <sup>0</sup> khi [H <sup>+</sup> ]=1
Diphenyl amin	Xanh tím	Không màu	+ 0,76
Axit diphenyl-azosunphônic	Đỏ tím	--	+ 0,84
Tranilic	Đỏ tím	--	+ 1,08
Phêrôin	Xanh nhạt	Đỏ	+ 1,06
Axit o,o'diphenyl-amin dicacbonic	Xanh tím	Không màu	+ 1,26

Chất chỉ thị oxy hóa khử thường có nhược điểm là khi pH của DD thay đổi, thì giá trị E thay đổi và chỉ thị sẽ đổi màu. Một khác sự thay đổi màu ở một số chỉ thị xảy ra chậm và thường là tạo nên những hợp chất trung gian.

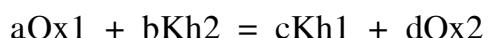
#### V.4. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ CỦA PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA – KHỬ

Khi chuẩn độ theo phương pháp oxy hóa khử nồng độ của các chất hoặc các ion tham gia phản ứng luôn biến đổi. Do đó, trong quá trình chuẩn độ, thế của dung dịch (E) cũng phải biến đổi, giống như pH của DD trong phương pháp trung hòa. Nếu biểu diễn các giá trị thế oxy hóa khử của DD ứng với các thời điểm khác nhau trong quá trình chuẩn độ lên đồ thị ta sẽ nhận được đường cong chuẩn độ giống với đường cong nhận được trong phương pháp trung hòa.

Khi cho một thể tích xác định dung dịch chuẩn của chất oxy hóa hoặc khử vào dung dịch cần chuẩn độ (chứa chất khử hoặc chất oxy hóa), thì xảy ra phản ứng oxy hóa khử. Phản ứng này làm thay đổi nồng độ của các chất phản ứng sao cho khi cân bằng, thế oxy hóa của hai cặp oxy hóa – khử trở nên bằng nhau tại mọi thời điểm của đường cong. Để tính thế tại các thời điểm chuẩn độ có thể sử dụng phương trình Nernst áp dụng cho các hệ oxy hóa khử bất kỳ tham gia phản ứng chuẩn độ.



Phản ứng có thể viết tổng quát



Như vậy trong quá trình chuẩn độ, trong dung dịch luôn tồn tại hai cặp oxy hóa khử liên hợp  $\text{Ox}_1/\text{Kh}_1$  và  $\text{Ox}_2/\text{Kh}_2$ . Việc xây dựng đường cong chuẩn độ trong phương pháp oxy hóa khử cũng được chia thành ba vùng:

- Vùng trước điểm tương đương.
- Vùng tại điểm tương đương.
- Vùng sau điểm tương đương.

Ngoại trừ điểm đầu khi chưa chuẩn độ, trong dung dịch chỉ tồn tại một cặp oxy hóa khử của dung dịch cần xác định, còn ở mọi thời điểm của phép chuẩn độ trong dung dịch đều tồn tại hai cặp oxy hóa khử: một của chất phân tích, một của thuốc thử.

Tuy nhiên:

\* Trước điểm tương đương: do nồng độ chất phân tích còn dư so với nồng độ của thuốc thử, vì vậy cặp oxy hóa khử của chất phân tích là cặp điện hoạt (tức là việc tính thế tại thời điểm này dựa vào cặp của oxy hóa khử của chất phân tích).

\* Tại điểm tương đương: khi mà cả nồng độ của chất phân tích và thuốc thử đều rất bé, việc tính thế dựa vào sự tổ hợp các biểu thức tính thế cho cả hai cặp oxy hóa khử của thuốc thử và của chất phân tích. Giá trị này là giá trị lý thuyết, bởi vì ở thời điểm này cả hai cặp đều là không điện hoạt và thế ở đây là thế “hỗn hợp”.

\* Sau điểm tương đương: khi nồng độ của chất phân tích là vô cùng bé và lúc này đã cho dư thuốc thử do đó thế điện cực được tính theo cặp oxy hóa của thuốc thử.

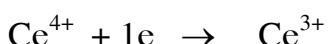
Dựa vào đặc điểm của phản ứng oxy hóa khử mà người ta chia hai trường hợp.

## 1. Trường hợp không có sự tham gia của môi trường

Trong quá trình định phân, E của dung dịch thay đổi theo lượng thuốc thử thêm vào ta xét một trường hợp cụ thể rồi suy ra trường hợp chung: chuẩn độ 100 ml dung dịch  $\text{FeSO}_4$  0,1N bằng dung dịch  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  0,1N.

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77V; E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44V$$

Phản ứng chuẩn độ:



Các chất chỉ trao đổi một electron nên đương lượng gam của các chất bằng phân tử gam:  $D = M$  và  $C_N = C_M$ .

Hằng số cân bằng  $K_{cb} = 10^{11,35}$  khá lớn nên phản ứng xảy ra hoàn toàn. Ở mỗi một thời điểm định phân phản ứng sẽ đạt đến một trạng thái cân bằng mới, khi đó vận tốc phản ứng của hai chiều như nhau và điện thế giữa hai cặp  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  bằng nhau và bằng chính thế của dung dịch tại thời điểm đó.

$$E_{dd} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}, \text{ta có thể viết}$$

$$E_{dd} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0,059 \lg [\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$$

$$E_{dd} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

Bởi vậy muốn tính điện thế  $E_{dd}$  ta có thể tính theo điện thế E của một trong hai cặp. Tuy nhiên để dễ tính nồng độ của các dạng, ở trước điểm tương đương người ta thường tính E của dung dịch theo cặp chất cần xác định ( $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ ), sau điểm tương đương E tính theo cặp chất làm dung dịch chuẩn ( $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ ). Để đơn giản trong tính toán ta giả thiết thể tích của dung dịch trong quá trình định phân vẫn giữ nguyên.

Để xây dựng đường cong chuẩn độ cần phải biểu diễn sự phụ thuộc của E – V tại 3 thời điểm.

### 1. Trước điểm tương đương.

-Giả sử cho được 50 ml (hay 50%) dung dịch  $Ce(SO_4)_2$  0,1N thì  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 1$  nên:

$$E_{dd} = 0,77 + 0,059lg1 = ,77 \text{ V}$$

-Khi đã cho 90% lượng  $Ce(SO_4)_2$  cần thiết thì  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 9/1$  nên:

$$E_{dd} = 0,77 + 0,059lg9 = 0,829 \text{ V}$$

- Khi đã cho 99% lượng  $Ce(SO_4)_2$  cần thiết thì  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99/1$  nên:

$$E_{dd} = 0,77 + 0,059lg99 = 0,889 \text{ V}$$

- Khi đã cho 99,9% lượng  $Ce(SO_4)_2$  cần thiết thì  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99,9/0,1$  nên:

$$E_{dd} = 0,77 + 0,059lg999 = 0,947 \text{ V}$$

### 2. Tại điểm tương đương.

Tức là khi đã cho đủ 100% lượng  $Ce(SO_4)_2$  vào dung dịch  $FeSO_4$  0,1N thì toàn bộ  $Fe^{2+}$  thành  $Fe^{3+}$  và toàn bộ  $Ce^{4+}$  thành  $Ce^{3+}$  nên ta không thể tính  $E_{dd}$  theo  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$  hay  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  được. Khi phản ứng đạt đến cân bằng, ta có thể viết:

$$E_{dd} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{dd} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0,059lg\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$2E_{dd} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0,059lg\frac{[Fe^{3+}].[Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}].[Ce^{3+}]}$$

Theo phương trình phản ứng (1), ở điểm tương đương khi đạt đến cân bằng thì:

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \text{ và } [Fe^{2+}] = [Ce^{4+}] \text{ nên}$$

$$E_{dd} = \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0}{2}$$

Thay giá trị vào ta có  $E_{dd} = 1,105V$ .

### 3. Sau điểm tương đương.

Khi dung dịch đã có dư thuốc thử và vì vậy điện thế tại thời điểm tính theo E của cặp  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Ta sẽ tính E ở một số điểm.

- Khi đã cho dư 0,1 % dung dịch  $Ce(SO_4)_2$  0,1 N vào thì tỷ số  $[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}] = 0,1/100 = 10^{-3}$ .

$$E_{dd} = 1,44 + 0,059 \lg 10^{-3} = 1,263 V$$

- Khi đã cho dư 1% dung dịch  $Ce(SO_4)_2$  0,1 N vào, tỷ số  $[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}] = 1/100 = 10^{-2}$ .

$$E_{dd} = 1,44 + 0,059 \lg 10^{-2} = 1,322 V$$

- Khi đã cho dư 10% dung dịch  $Ce(SO_4)_2$  0,1 N vào, tỷ số  $[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}] = 10/100 = 10^{-1}$ .

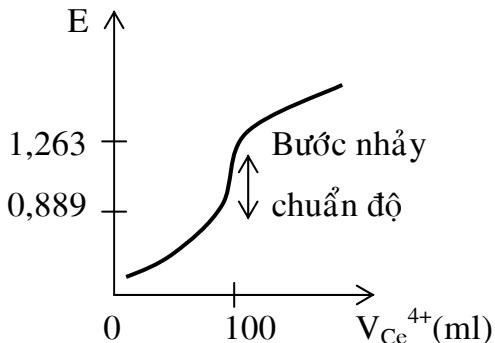
$$E_{dd} = 1,44 + 0,059 \lg 10^{-1} = 1,381 V$$

Ta có thể tóm tắt trong bảng 5.2

Bảng 5.2. Thể oxy hóa khử chuẩn độ dung dịch  $Fe^{2+}$

V $Ce(SO_4)_2$ thêm (ml)	% $Fe^{2+}$ dư	% $Ce^{4+}$ dư	$[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$	$[Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]$	Thể E (V)
10	90		$10/90 \approx 10^{-1}$		0,712
50	50		$50/50 = 1$		0,771
90	10		$90/10 \approx 10$		0,830
99	1		$99/1 \approx 10^2$		0,889
99,9	0,1		$99,9/0,1 \approx 10^3$		0,948
100	0				1,105
100,1		0,1		$0,1/100,1 \approx 10^{-3}$	1,263
101		1		$1/101 \approx 10^{-2}$	1,322
110		10		$10/110 \approx 10^{-1}$	1,381

Đường định phân được biểu diễn ở hình 5.1.



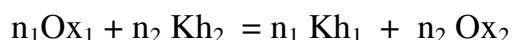
Hình 5.1. Đường cong chuẩn độ  $Fe^{2+}$

Nhận xét:

- Đường chuẩn độ có dạng đối xứng qua điểm tương đương.
- Tương tự như phương pháp trung hòa, khi thừa 0,1%  $Fe^{2+}$  đến lúc thừa 0,1%  $Ce^{4+}$  đường định phân có dạng như gần thẳng đứng,  $E_{dd}$  thay đổi đột ngột từ 0,948 V đến 1,273 V tức là ở đây có bước nhảy thể trên đường định phân. Ngoài khoảng đó ra thì  $E_{dd}$  biến đổi từ từ.
- Từ cách tính  $E_{dd}$  ở đầu và cuối bước nhảy, trong trường hợp chung người ta nhận thấy rằng  $\Delta E^0$  của 2 cặp oxy/hoá khử càng lớn thì bước nhảy E càng dài.
- Trong một số trường hợp ta có thể kéo dài bước nhảy E bằng cách giảm  $E_{dd}$  ở đầu bước nhảy hay tăng  $E_{dd}$  ở cuối bước nhảy.

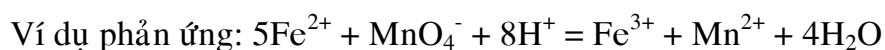
Khác với phương pháp trung hòa đường định phân trong trường hợp này không phụ thuộc vào sự pha loãng dung dịch với điều kiện giá trị pH của môi trường không đổi, hệ số của hai dạng oxy hoá khử của 2 cặp bằng nhau, trái lại nếu hệ số của hai dạng oxy hóa khử của 2 cặp khác nhau thì sự pha loãng của dung dịch có ảnh hưởng đến độ dài của bước nhảy.

- Trong trường hợp tổng quát ta có phản ứng:



thì ta tính điện thế ở điểm tương đương như sau:

$$E_{td} = \frac{n_1 E_{ox1/kh1}^0 + n_2 E_{ox2/kh2}^0}{n_1 + n_2}$$



$$E_{td} = \frac{0,77 + 5,1,51}{1+5} = 1,387(V)$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77V; E^0 MnO_4^-/Mn^{2+} = 1,51V$$

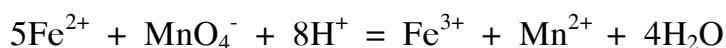
#### 4. Chọn chất chỉ thị để xác định điểm tương.

Để xác định điểm tương đương với độ chính xác (thường là  $\pm 0,1\%$ ), ta chọn chất chỉ thị oxy hoá khử nào có khoảng đổi màu (hay thường là  $E^{\text{Indox/Indkh}}$ ) nằm trong bước nhảy E của đường định phân.

Như trường hợp trên ta dùng axit phenylantranilic có  $E^{\text{o}} = +1,08\text{V}$  làm chỉ thị. Nếu kéo dài bước nhảy bằng cách thêm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hay  $\text{NaF}$  thì ta dùng được diphenyl amin.

#### 5.4.2. Trường hợp có sự tham gia của môi trường

Ví dụ định phân muối  $\text{Fe}^{2+}$  bằng  $\text{KMnO}_4$ . Định phân 100 ml dung dịch muối  $\text{Fe}^{2+}$  0,1N bằng dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,1N trong môi trường  $\text{H}_2\text{SO}_4$  với giả thiết  $[\text{H}^+] = 1 \text{ ion/l}$ .



##### + Trước điểm tương đương:

Thế của dung dịch tính theo thế của cặp  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (cũng tương tự như trường hợp không có sự tham gia của môi trường).

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

##### + Tại điểm tương đương:

$$E_{\text{td}} = \frac{0,77 + 5,1,51}{6} = 1,387(V)$$

##### + Sau điểm tương đương:

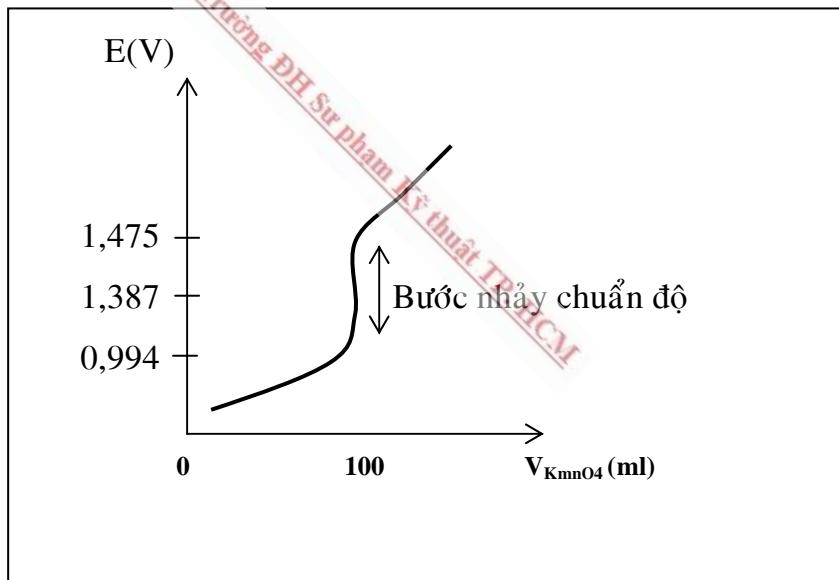
Thế của dung dịch được tính theo thế của cặp  $\text{Mn}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Bước nhảy thế bắt đầu từ lúc thêm 99,9 ml  $\text{KMnO}_4$  cho đến khi thêm 100,1 ml  $\text{KMnO}_4$  tức là từ  $0,94\text{V} - 1,47\text{V}$ . Đường định phân có dạng như Hình 5.2. Các số liệu tính được trình bày ở Bảng 5.3.

Bảng 5.3. Thé oxy hóa khử chuẩn độ dung dịch  $Fe^{2+}$  bằng  $KMnO_4$ 

$V_{KMnO_4}$ thêm (ml)	$Fe^{2+}$ thừa (ml)	$MnO_4^-$ thừa (ml)	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$MnO_4^-/Mn^{2+}$	E(V)	
50	50	-	$50:50 = 1$	-	0,771	
90	9	-	$91:9 \approx 10$	-	0,828	
99	1	-	$99:1 \approx 100$	-	0,886	
99,9	0,1	-	$99,9:0,1 \approx 1000$	-	0,944	
100	-	-	-	-	1,387	
100,1	-	0,1	-	$0,1:100 = 10^{-3}$	1,475	
101	-	1,0	-	$1:100 = 10^{-2}$	1,487	
110	Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM		10	-	$10:100 = 10^{-1}$	1,498



Hình 5.2. Đường cong chuẩn độ  $Fe^{2+}$   
(khi có sự tham gia của môi trường)

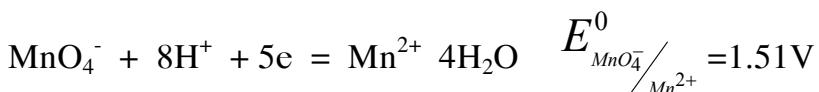
## V.5. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

Mặc dù các phản ứng oxy hóa khử là rất phong phú nhưng do những yêu cầu nghiêm ngặt của các phản ứng dùng trong phương pháp phân tích thể tích nên trong phương pháp định lượng oxy hóa khử chỉ dùng hạn chế một số thuốc thử. Căn cứ vào thuốc thử đã dùng mà người ta phân loại thành các phương pháp cụ thể.

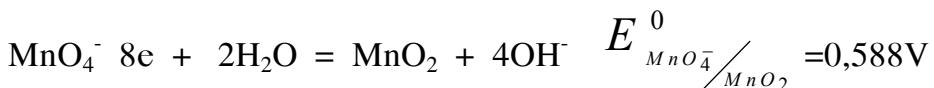
### V.5.1. Phương pháp pemanganat

Tính chất oxy hóa của pemanganat: là chất oxy hoá mạnh. Sản phẩm của sự oxy hóa phụ thuộc vào môi trường.

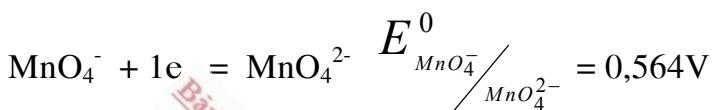
Trong môi trường oxy hóa mạnh: ion  $MnO_4^-$  bị khử thành  $Mn^{2+}$  không màu.



Trong môi trường trung tính: ion  $MnO_4^-$  bị khử thành  $Mn^{4+}$  ( $MnO_2$ )



Trong môi trường bazơ kiềm: ion  $MnO_4^-$  bị khử thành  $MnO_4^{2-}$ .



Bởi vì trong phản ứng khử ion  $MnO_4^-$  có khả năng trao đổi với một số lớn electron ( $n \leq 5e$ ) nên phản ứng khử ion  $MnO_4^-$  thường diễn qua các giai đoạn trung gian: Mn(VI), Mn(IV), Mn(III), Mn(II). Trong đó dạng Mn(III) là chất oxy hóa rất mạnh ( $E_{Mn(III) / Mn(II)}^0 = 1,5V$ ) nhưng trạng thái này không bền.

#### 1. Điều chế dung dịch $KMnO_4$ .

Dung dịch  $KMnO_4$  đặc, tinh khiết có độ bền khá cao nhưng dung dịch loãng lại có độ bền thấp.

Do  $KMnO_4$  là chất oxy hóa mạnh nên quá trình bảo quản phải hết sức cẩn thận, tránh bụi bặm, tránh ánh sáng, đặc biệt tránh sự cõi mặt của  $Mn^{2+}$  và  $MnO_2$ .

Vì những lý do đó nên dung dịch  $KMnO_4$  tiêu chuẩn cần phải đòi hỏi thực hiện đúng các thao tác như sau:

- Không pha chế dung dịch từ lượng cân chính xác vì ngay cả  $KMnO_4$  nói là nguyên chất cũng chứa lượng vết  $MnO_2$  là chất xúc tác cho quá trình phân huỷ  $MnO_4^-$ . Mặt khác trong nước cất bao giờ cũng có các chất khử có thể khử ion  $MnO_4^-$  thành  $MnO_2$ .

- Pha chế dung dịch có nồng độ gần đúng bằng cách hòa tan  $KMnO_4$  vào  $H_2O$ , đun sôi dung dịch một thời gian sau đó làm lạnh và lọc hết vết  $MnO_2$  (bằng phễu thuỷ tinh, hoặc phễu cát) rồi bảo quản dung dịch trong bình thuỷ tinh màu nâu nút nhám.

- Chuẩn hóa dung dịch  $KMnO_4$  bằng các chất gốc:  $Na_2C_2O_4$ ,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  và một số chất khác. Thường chỉ thị là lượng dư rất bé  $KMnO_4$  sau điểm tương đương.

Quá trình chuẩn độ cần chú ý một số nguyên nhân sau đây dễ dẫn đến sai số:

- Sự oxy hóa cảm ứng ion  $C_2O_4^{2-}$  bởi không khí.



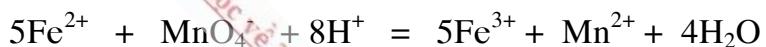
(tuy nhiên do  $H_2O_2$  cũng là chất khử nó sẽ bị  $MnO_4^-$  oxy hóa nên cũng bị tiêu thụ một số lượng gam  $MnO_4^-$  như  $C_2O_4^{2-}$  nếu không có sự phân huỷ  $H_2O_2$ )

- Sự phân huỷ chậm  $KMnO_4$  xảy ra khi đun nóng.
- Sự có mặt của  $HCl$  bị oxy hóa cảm ứng bởi ion  $MnO_4^-$ .

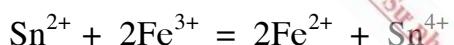
## 2. Một số ứng dụng:

Nói chung phương pháp pemanganat được dùng để định lượng các chất khử, ví dụ:

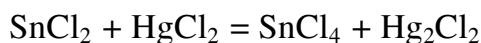
+ Định lượng  $Fe^{2+}$ : Fe có trong tự nhiên thường tồn tại dạng  $Fe(III)$  hoặc  $Fe(II)$ . Khi chuyển vào dung dịch thì sắt ở dưới dạng  $Fe^{3+}$  hoặc  $Fe^{2+}$  hoặc có mặt đồng thời cả  $Fe^{3+}$  và  $Fe^{2+}$  vì vậy phải khử  $Fe^{3+}$  thành  $Fe^{2+}$  rồi chuẩn độ bằng dung dịch  $KMnO_4$ .



Để khử  $Fe^{3+}$  thành  $Fe^{2+}$  có thể dùng kim loại đặc biệt thường dùng như  $SnCl_2$ , vì trong dung dịch nóng  $SnCl_2$  khử hoàn toàn  $Fe^{3+}$  thành  $Fe^{2+}$ .



Cần phải dùng dư  $SnCl_2$  để khử hoàn toàn  $Fe^{3+}$  nên lượng dư  $SnCl_2$  được oxy hóa bằng  $HgCl_2$ .

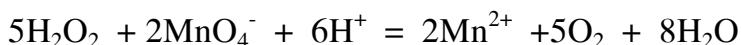


Tuy nhiên cần tránh dùng dư nhiều  $SnCl_2$  vì nó có khả năng khử tiếp  $Hg_2Cl_2$  thành thuỷ ngân kim loại là chất phản ứng mạnh với  $MnO_4^-$ .

Trong phản ứng chuẩn độ  $Fe^{2+}$  bằng dung dịch  $MnO_4^-$  người ta dùng  $H_2SO_4$  và có mặt chất bảo vệ gồm  $MnSO_4 + H_2SO_4 + H_3PO_4$ .

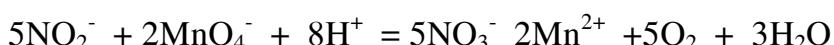
- + Định lượng  $H_2O_2$ .

Trong dung dịch axit,  $H_2O_2$  khử  $MnO_4^-$



Phản ứng xảy ra cũng có giai đoạn cảm ứng tương tự như phản ứng giữa  $MnO_4^-$  với  $C_2O_4^{2-}$ .

+ Định lượng nitrit: ion  $NO_2^-$  không tác dụng với  $MnO_4^-$  trong dung dịch trung tính hoặc kiềm. Chỉ trong dung dịch axit, đun nóng nó bị oxi hóa hoàn toàn.



Do môi trường axit có khả năng tạo  $\text{HNO}_2$  dễ bay hơi nên quá trình chuẩn độ sẽ thu được kết quả thấp và vì vậy phép tính thường có thể thực hành theo hai cách:

-Thêm chính xác từ từ dung dịch  $\text{NO}_2^-$  từ buret vào dung dịch  $\text{MnO}_4^-$  đã được oxy hóa cho đến khi mất màu dung dịch  $\text{KMnO}_4$ .

Tốt hơn hết là cho dư dung dịch  $\text{KMnO}_4$  vào dung dịch  $\text{NO}_2^-$  và sau đó chuẩn độ lượng dư  $\text{KMnO}_4$  bằng phương pháp iôt.

### V.5.2. Phương pháp dicromat

**1. Dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :** Là chất oxy hoá trong môi trường axit



Dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  rất bền, Phản ứng chuẩn độ có thể tiến hành trong môi trường axit:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  và  $\text{HCl}$ .

Chỉ thị dùng trong phương pháp dicromat có thể dùng các chỉ thị oxy hóa khử như: diphenylamin, diphenylbenzidin, tốt hơn cả là natri diphenylsunfonat.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  đáp ứng đầy đủ yêu cầu của chất gốc vì vậy có thể pha chế dung dịch tiêu chuẩn đi từ lượng ~~cần~~ chính xác.

**Ứng dụng:** quan trọng nhất là chuẩn độ  $\text{Fe}^{2+}$ .

Việc dùng  $\text{Fe}(\text{II})$  có nhiều thuận lợi chẳng hạn: Khi cần chuẩn độ các chất oxy hóa thì người ta cho lượng dư chính xác  $\text{Fe}(\text{II})$  sau đó chuẩn độ ngược  $\text{Fe}(\text{II})$  dư bằng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , còn để định lượng các chất khử thì cho muối  $\text{Fe}(\text{III})$  dư vào và sau đó chuẩn độ  $\text{Fe}(\text{II})$  tạo ra bằng dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Hoặc chất khử phản ứng chậm với  $\text{Fe}(\text{III})$  thì có thể thêm dư  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  rồi chuẩn độ ngược lượng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bằng  $\text{Fe}(\text{II})$ .

Ưu điểm của phương pháp dicromat là mặt dù phản ứng có sự thay đổi lớn số electron nhưng không qua nhiều giai đoạn và đặc biệt là không có sự oxy hóa cảm ứng với ion  $\text{Cl}^-$  nên phản ứng có thể tiến hành trong môi trường  $\text{HCl}$ .

### V.5.3. Phương pháp iôt

**1. Tính chất oxy hóa khử của iot.**

Iôt là chất oxy hóa yếu và iodua là chất khử yếu

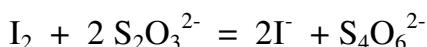


Vì vậy  $\text{I}_2$  có thể oxy hóa được các chất khử trung bình ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$ ...) và iodua có thể khử được các chất oxy hóa trung bình trở lên ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ...).

Phương pháp iôt được dùng để định lượng cả các chất oxy hóa và các chất khử.

- Các chất khử có thể được chuẩn độ trực tiếp bằng iôt hoặc tác dụng với  $\text{I}_2$  lấy dư và sau đó chuẩn độ lượng dư iôt bằng dung dịch ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

Như vậy trong phương pháp iôt phản ứng quan trọng nhất là phản ứng giữa iôt và  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .



## 2. Các phép tiến hành đối với phương pháp iôt.

Chuẩn độ trực tiếp: Để tiến hành chuẩn độ trực tiếp cần phải điều chế dung dịch tiêu chuẩn  $\text{I}_2$  bằng cách hòa tan  $\text{I}_2$  rắn trong dung dịch KI và như vậy dung dịch  $\text{I}_2$  tồn tại dạng phức  $\text{I}_3^-$ .



Để xác định độ chuẩn của dung dịch  $\text{I}_2$  người ta tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  với chỉ thị hồ tinh bột. Phép chuẩn độ trực tiếp được dùng để định lượng các chất khử có thể nhỏ hơn so với thế của  $E_{\text{I}_2/\text{I}}^0$ .

Chuẩn độ gián tiếp: vì hầu hết các phản ứng giữa  $\text{I}_2$  với các chất khử xảy ra chậm nên phải tiến hành chuẩn độ gián tiếp hay chuẩn độ ngược.

Nguyên tắc:

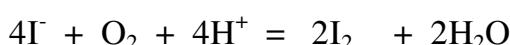


hoặc:



## 3. Các nguồn gốc gây sai số khi chuẩn độ iôt.

Sự oxy hóa  $\text{I}^-$  bởi oxi không khí.

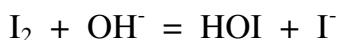


Sự mất mát  $\text{I}_2$  do sự thăng hoa, đặc biệt ở nhiệt độ cao vì thế cần chuẩn độ ở nhiệt độ thấp.

Phản ứng xảy ra trong môi trường axit yếu hoặc bazơ yếu bởi vì nếu trong môi trường axit mạnh xảy ra:



Còn trong môi trường bazơ mạnh:

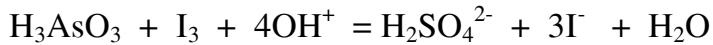


và nếu có kiềm dư thì:  $\text{HOI} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OI}^-$

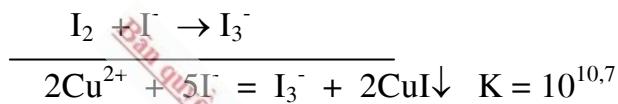
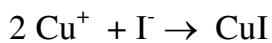
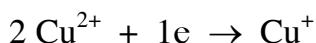
Do chỉ thị hồ tinh bột tạo phức với  $\text{I}_2$  khá bền trong một lượng  $\text{I}_2$  đáng kể tồn tại nên sẽ gây sai số. Vì vậy chỉ cho hồ tinh bột khi chuẩn độ gần đến điểm tương đương.

#### 4. Ứng dụng của phương pháp iôt.

Định lượng chất khử: ví dụ định lượng arsen. Phương pháp này dựa trên việc chuẩn độ dung dịch arsen(III) bằng iôt với chỉ thị hồ tinh bột. Phản ứng tiến hành trong môi trường pH từ 4 – 9 thường dùng  $\text{NaHCO}_3$ ,



Định lượng chất oxy hóa: chẳng hạn định lượng  $\text{Cu}^{2+}$ : cho  $\text{Cu}^{2+}$  phản ứng với  $\text{I}^-$  dư. Phản ứng xảy ra thành  $\text{I}_2$  và sau đó chuẩn độ  $\text{I}_2$  bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Phản ứng xảy ra thành  $\text{I}_2$  và sau đó chuẩn độ  $\text{I}_2$  bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Phản ứng xảy ra:



Hàng số cân bằng lớn, phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn. Một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng:

Độ axit: Nếu  $\text{pH} > 4$  thì  $\text{Cu}^{2+}$  có khả năng tạo phức hidroxo, phản ứng xảy ra chậm, điểm cuối chuẩn độ không rõ, nếu  $\text{pH} < 5$  thì xảy ra sự oxy hóa ion  $\text{I}^-$  bởi oxy không khí. Điều kiện pH tối ưu là 3.

- Kết tủa CuI có khả năng hấp thụ  $\text{I}_2$  trên bề mặt, làm cho phản ứng của  $\text{I}_2$  với  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  khó khăn và làm kết tủa có màu thâm khó xác định điểm tương đương. Để hạn chế khả năng hấp thụ của CuI người ta đã cho thêm KSCN vào dung dịch chuẩn độ.

### V.6. BÀI TẬP

1. Tính nồng độ N của dung dịch  $\text{KMnO}_4$  khi định phân trong môi trường kiềm (Khử tối  $\text{MnO}_4^-$ ). Nếu khi xác định dung dịch của nó người ta tiến hành trong môi trường axit và biết được nồng độ của nó bằng 0,1M.

2. Người ta trộn 300ml dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  có chứa trong đó 1,56 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  với 400 ml dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,0365 M và 250 ml dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,213N. Sau khi pha loãng dung dịch bằng nước cất đến 1 lít. Tính nồng độ đương lượng gam của dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  thu được trong phản ứng oxy hóa khử.

3. Khi định phân 0,1133g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  sạch trong môi trường axit thì tốn mất 20,75 ml dung dịch  $\text{KMnO}_4$ . Tính nồng độ N và T  $\text{KMnO}_4 / \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

4. Cho 25 ml dung dịch  $\text{KMnO}_4$  có  $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) = 0,0003112$  vào dung dịch chứa lượng dư KI và axit. Định phân iốt tạo ra tốn mất 24,14 ml dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Tính độ chuẩn theo chất cần xác định là iốt của dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ở trên.

**5.** Nồng độ dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  được xác định theo phương trình sau:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ;  $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{I}_2 + \text{Cu}_2\text{I}_2$ ;  $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Để thực hiện thí nghiệm người ta đã lấy 0,125 g Cu tinh khiết và khi định phân lượng  $\text{I}_2$  tạo ra trong phản ứng ở trên thì tốn mất 21,1 ml dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Tính  $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ;  $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$ ;  $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}}$ ?

**6.** Cần bao nhiêu gam quặng chứa gần 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  để sau khi chế hóa rồi đem định phân  $\text{Fe}^{2+}$  tạo ra thì tốn mất 20 – 30 ml dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,1N.

**7.** Lượng Pb ở trong 5 gam hợp kim được biến thành  $\text{PbCrO}_4$ . Cho axit và KI vào kết tủa  $\text{PbCrO}_4$ . Khi định phân iốt( $\text{I}_2$ ) tạo ra thì tốn mất 10,2 ml dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,103N. Tính % Pb trong hợp kim.

**8.** Hòa tan 0,16 gam đá vôi trong  $\text{HCl}$ , Sau đó kết tủa Ca dưới dạng  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Sao đó hòa tan kết tủa đã được rửa sạch trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng và định phân dung dịch thu được bằng  $\text{KMnO}_4$  có  $T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,006$ . Tính %  $\text{CaCO}_3$  trong đá vôi biết rằng lượng  $\text{KMnO}_4$  tiêu tốn trong định phân là 20,75 ml.

**9.** Định phân ~~dung~~ dung dịch  $\text{Fe}^{2+}$  thu được từ 0,2 g quặng Fe bằng dung dịch chuẩn  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,02 M. Lượng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  tốn trong lúc định phân là 20,5 ml. Mô tả quá trình xác định bằng các phản ứng hóa học và tính phần trăm Fe trong quặng.

**10.** Hòa tan 2 gam quặng có chứa Cr trong axit. Sau đó oxy hóa Cr có trong đó bằng  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  đến  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Sau khi phân thuỷ lượng dư  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  bằng cách đun sôi. Pha loãng dung dịch đến 100 ml. Để xác định lấy 20 ml vừa thu được cho vào đó 25ml  $\text{FeSO}_4$ . Định phân lượng dư  $\text{FeSO}_4$  tốn mất 15 ml dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,045N. Tính % Cr trong quặng biết rằng khi định phân 25 ml dung dịch  $\text{FeSO}_4$  thì tốn mất 35 ml dung dịch  $\text{KMnO}_4$ .

## Chương VI

# PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC (COMPLEXON)

### **VI.1. PHỨC CHẤT**

Phức chất là những hợp chất được cấu tạo từ sự kết hợp giữa:

- Ion trung tâm thường là ion kim loại mà phụ tần d còn trống (thường thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp).

- Ligand hay phối tử là những phân tử hay ion của nguyên tố hay nhóm nguyên tố với nguyên tố còn điện tử tự do **n**.

Ion trung tâm và ligand nối với nhau bằng liên kết cộng hóa trị hay liên kết phối trí. Phức chất có thể dạng ion hay phân tử. Mỗi hợp chất phức có thể gồm một (gọi là phức đơn nhân) hay nhiều ion kim loại trung tâm (gọi là phức đa nhân) kết hợp với một ligand (gọi là phức đơn càng) hoặc nhiều ligand (phức đa càng).

### **VI.2. NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC**

Phương pháp chuẩn độ tạo phức là phương pháp phân tích thể tích dựa vào phản ứng tạo phức bền. Phương pháp chuẩn độ dựa trên các phản ứng tương tác giữa các ion xác định (đa số là ion kim loại) với một số thuốc thử hữu cơ thuộc loại các axit amino policacboxilic. Sự tương tác này tạo thành các hợp chất không tan, ít phân ly và có thành phần không đổi.

#### **Yêu cầu đối với phản ứng tạo phức dùng trong phân tích thể tích**

- Phản ứng xảy ra phải có tốc độ lớn và hoàn toàn.
- Phản ứng xảy ra phải theo đúng hệ số tỷ lượng.
- Phải có khả năng xác định được điểm tương
- Hạn chế đến mức tối đa các quá trình phụ

Trong thực tế người ta nhận thấy rằng: bên cạnh sự tạo phức chính (ion kim loại với thuốc thử EDTA chẳng hạn). Thường có sự kèm theo các quá trình phụ khác như:

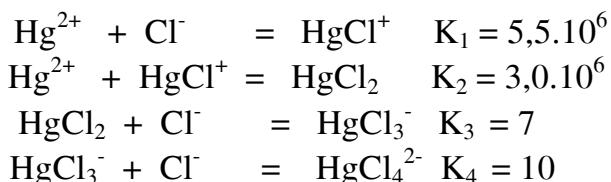
- + Sự tạo phức hiđroxo của ion kim loại.
- + Sự proton hóa (quá trình này dẫn đến sự phá huỷ phức).
- + Sự tạo phức phụ (phức của ion kim loại với phối tử lạ nào đó có trong dung dịch chuẩn độ).

Vì phải thoả mãn các yêu cầu nêu trên nên chỉ có một số phương pháp sau.

#### **VI.2.1. Phương Pháp Thuỷ Ngân**

Dựa vào phản ứng tạo phức chất giữa  $Hg^{2+}$  với các anion halogenua,  $CN^-$ ,  $SCN^-$  v.v..với chỉ thị diphenylcacbazit hay diphenylcacazon trong môi trường có pH thích hợp.

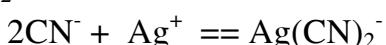
Ví dụ:



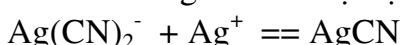
Hai phản ứng sau không có giá trị định lượng vì yếu mà thực tế chỉ dựa vào hai phản ứng đầu

### VI.2.2. Phương Pháp Xyanua

Dựa vào sự định phân dung dịch xyanua bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  tạo ra phức chất  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ :



Nếu thêm nhiều  $\text{Ag}^+$  hơn thì lại tạo kết tủa  $\text{AgCN}$



Như vậy ta sẽ kết thúc định phân khi bắt đầu thấy dung dịch vẫn đục kết tủa  $\text{AgCN}$ .

Có thể dùng phương pháp này để định phân gián tiếp một số ion kim loại đặc biệt là  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  vì chúng có thể tạo được với  $\text{CN}^-$  những phức chất bền hơn  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  và phản ứng xảy ra theo một quan hệ tỷ lệ xác định. Ví dụ nếu cho dư  $\text{CN}^-$  vào dung dịch  $\text{Ni}^{2+}$  trong amoniac thì toàn bộ  $\text{Ni}^{2+}$  sẽ ở dạng phức chất  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  bền hơn  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  do đó có thể định lượng thừa  $\text{CN}^-$  bằng phương pháp trên.

### VI.2.3. Phương Pháp Complexon

Dựa vào phản ứng tạo muối nội phức gọi là complexonat xảy ra giữa complexon và hầu hết các ion kim loại. Phương pháp này có phạm vi ứng dụng rộng rãi, có độ nhạy và độ chính xác rất cao, hiện nay nó là phương pháp phổ biến nhất.

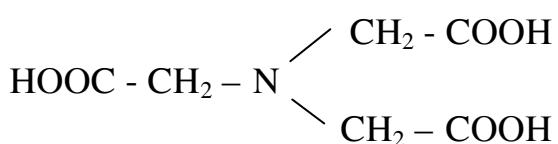
## VI.3. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

### VI.3.1. Khái niệm về complexon

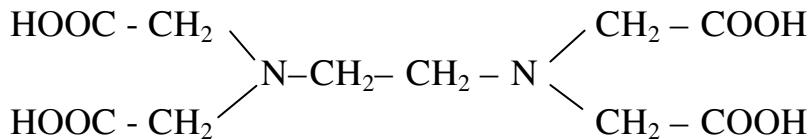
#### VI.3.1.1. Định nghĩa và cấu tạo của complexon

Đó là những axit hữu cơ hoặc là dẫn xuất của các axit hữu cơ amino polycárbaxilic. Có 3 complexon quan trọng thường dùng là:

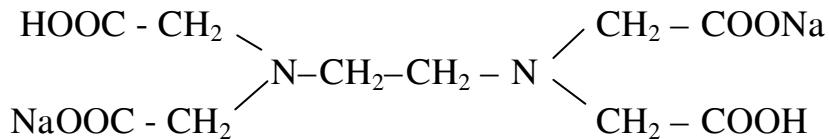
Complexon I: axit nitrolotriaxetic (NTA), ký hiệu  $\text{H}_3\text{Y}$  còn gọi là trilon A ( $M = 191,1$ )



Complexon II: là axit etylen diamin tetraaxetic (EDTA) ký hiệu là  $\text{H}_4\text{Y}$  ( $M = 292,1$ )



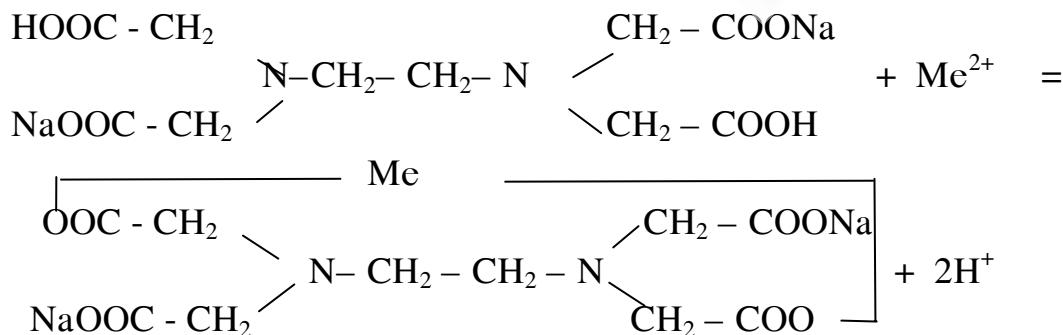
Complexon III (Trilon B): là muối dinatri của axit etylen diamin tetraaxetic ký hiệu là  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , tên kỹ thuật là trilon B có M = 336,2.



Trong phân tử complexon đều có nhiều nhóm  $-COOH$  có tính axit nên các complexon là các đa axit. Các hằng số axit  $K_A$  của chúng ở nồng độ thường lớn và gần bằng nhau nên dung dịch của chúng có tính axit mạnh. Còn các  $K_A$  của các nồng độ nhỏ nên trong dung dịch thường có pH cao mới tồn tại được các dạng ion hóa cuối. Ví dụ EDTA có  $pK_1 = 2,0$ ;  $pK_2 = 2,67$ ;  $pK_3 = 6,16$  và  $pK_4 = 10,26$ . Ở pH = 2,2 tồn tại dạng  $H_3Y^-$ , pH = 4,3 –  $H_2Y^{2-}$ , pH = 8,3 –  $HY^{3-}$ , pH = 12,4 –  $Y^{4-}$ .

Trong phân tử complexon một số nhóm chức có khả năng đồng thời liên kết với nguyên tử trung tâm bằng một số liên kết phối trí. Chúng được tạo thành bằng con đường thay thế các nguyên tử hidro của các nhóm chức cacboxyl bởi ion kim loại và tương tác cation với các nguyên tử nitơ của các nhóm amin. Nguyên tử O trong nhóm COOH có khả năng tạo liên kết hoá trị với ion kim loại. Nguyên tử N trong nhóm amin có khả năng tạo liên kết phối trí với ion kim loại. Do đó complexon có khả năng tạo muối nội phức với hầu hết các ion kim loại.

Chẳng hạn tương tác của trilon B với ion kim loại điện tích  $2^+$  có thể trình bày như sau:

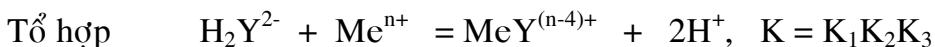
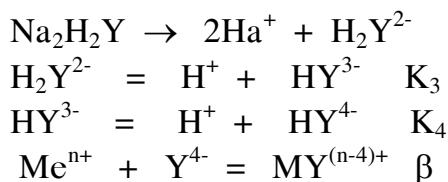


EDTA tạo phức bền với nhiều ion kim loại. Phức sẽ có màu nếu ion kim loại có màu, phức ion kim loại không màu nếu ion kim loại không màu.

### VI.3.1.2. Sự tạo thành complexonát

#### 1. Phản ứng.

Thuốc thử EDTA là một axit 4 nắc viết tắt là  $H_4Y$  với các hằng số phân ly  $pK_1 = 2,0$ ;  $pK_2 = 2,67$ ;  $pK_3 = 6,16$  và  $pK_4 = 10,26$ . Ví dụ phản ứng giữa complexon III và ion kim loại  $Me^{n+}$ . Quá trình tạo phức xảy ra như sau:



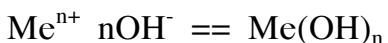
Từ các phản ứng trên ta thấy: Hầu hết trường hợp phản ứng tạo phức xảy ra theo tỷ lệ 1 :1 tức là 1 ion kim loại (bất kỳ hoá trị mấy) kết hợp một ion gam complexon để tạo ra 1 ion gam complexonat nhất định, điều này rất đặc biệt khác với phần lớn các phản ứng tạo phức chất khác. Tỷ lệ 1:1 cho phép ta xác định lượng ion kim loại 1 cách chính xác.

Trong phản ứng trên, ta thấy luôn luôn giải phóng ra  $H^+$  nên sẽ làm cho môi trường thành axit mạnh, ảnh hưởng đến độ bền của complexonat được tạo ra, vì vậy phản ứng phụ thuộc vào pH. Do đó ta phải duy trì phản ứng trong môi trường dung dịch đậm.

EDTA ít tan trong nước vì vậy thường dùng dưới dạng muối natri  $Na_2H_2Y$  gọi là complexon III (hay trilon B) nhưng có khi vẫn quen gọi là EDTA).

#### 2. Tính chất của complexonat

Tính chất quý giá nhất của complexon là khả năng tạo complexonat ngay cả với kim loại kiềm thổ. Các kim loại này như ta đã biết rất khó (hoặc không có thể) chuyển thành hợp chất phức bằng các cách khác được. Phần lớn các complexonat kim loại thường rất bền, tức là hằng số tạo thành khá lớn. Thường độ bền của complexonat tăng theo điện tích của ion kim loại  $Me^+ < Me^{2+} < Me^{3+} < Me^{4+}$  thể hiện ở chỗ  $Me^{4+}$  có thể tồn tại ở pH = 1, còn  $Me^{3+}$  tồn tại ở pH = 1-2, còn  $Me^{2+}$  chỉ tồn tại ở môi trường kiềm. Nói chung các complexonat thường bền trong môi trường có pH cao và xác định, nhưng với pH quá cao thì complexonat bị phân huỷ tạo thành hydroxyt ít tan.



Bởi vậy phải tiến hành phản ứng trong môi trường đậm.

Các complexonat đều dễ tan trong nước hơn complexon tương ứng, trong các complexonat kim loại thì  $Na_2CaY$  là ít tan nhất.

### VI.3.2. Định phân bằng complexon

#### VI.3.2.1. Cách xác định điểm tương đương

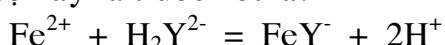
Để xác định điểm cuối trong phép chuẩn độ complexon người ta thường dùng các loại chỉ thị sau đây:

1.. Chỉ thị là thuốc thử đặc trưng riêng của ion kim loại.

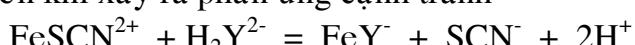
Chẳng hạn ion SCN<sup>-</sup> là chỉ thị của phép chuẩn độ Fe<sup>3+</sup> bằng EDTA vì Fe<sup>3+</sup> tạo phức với SCN<sup>-</sup> phức có màu đỏ máu:



Chỉ thị được cho từ ban đầu nên dung dịch trước chuẩn độ có màu hồng. Quá trình chuẩn độ xảy ra trước hết là:



Cho đến khi xảy ra phản ứng cạnh tranh



Như vậy khi phức mất màu ta dừng chuẩn độ.

Điều kiện để có thể sử dụng loại chỉ thị này là hằng số bền của phức chất giữa kim loại với EDTA phải lớn hơn so với hằng số bền của phức chất giữa kim loại với chỉ thị. Tuy nhiên lượng chỉ thị cho vào phải vừa phải.

#### 2. Chỉ thi kim loại

Là những chất hữu cơ có màu có khả năng tạo phức màu (hay sự biến đổi màu) với ion kim loại trong những khoảng nồng độ ion kim loại nhất định, tạo thành muối nội phức khá bền, tan trong nước. Có màu khác với màu của chỉ thi kim loại ở dạng tự do. Các chất chỉ thi kim loại phải đạt được các điều kiện sau:

- Nồng độ của chỉ thi bé nhưng có độ nhạy cao để có thể dễ quan sát sự đổi màu.
- Hằng số bền của ion kim loại với chỉ thi (M-In) mặc dù phải có độ bền nhưng phải kém bền hơn so với phức của ion kim loại với EDTA (M-EDTA).
- Phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và chất chỉ thi phải nhanh và thuận nghịch.
- Sự đổi màu của chất chỉ thi phải khá rõ để nhận được bằng mắt

Cơ chế tác dụng của chỉ thi kim loại như sau:

Giả sử ta có chỉ thi thông dụng là Eriocrom đen T (viết tắt EriOT hay ETOO)) được viết dưới dạng đơn giản H<sub>2</sub>In<sup>-</sup>

Trong dung dịch chỉ thi xảy ra quá trình:



màu đỏ      màu xanh      màu da cam

+ trước khi chuẩn độ: ta cho vừa đủ một lượng chỉ thi vào vào dung dịch chứa ion kim loại( ví dụ chuẩn độ Mg<sup>2+</sup>) thì dung dịch sẽ có mặt Mg<sup>2+</sup> và phức của Mg<sup>2+</sup> với chỉ thi. Hầu hết các kim loại đều tạo phức với ETOO màu đỏ mận, vì vậy dung dịch khi chưa chuẩn độ có màu đỏ mận.



+ Khi chuẩn độ:  $Mg^{2+}$ (tự do) sẽ kết hợp hết với thuốc thử  $H_2Y^{2-}$ , phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:



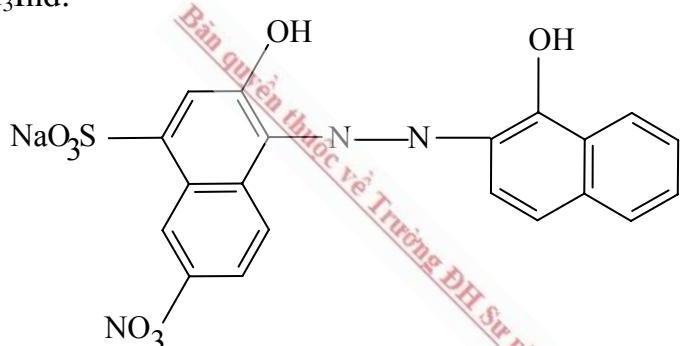
+ Kết thúc định phân: sau khi toàn bộ  $Mg^{2+}$  đã tạo phức với  $H_2Y^{2-}$  và khi nhỏ một giọt dư thuốc thử  $H_2Y^{2-}$  thì xảy ra phản ứng cạnh tranh:



Như vậy tại điểm cuối chuẩn độ chỉ thị sẽ tồn tại trạng thái không tạo phức, trạng thái này sẽ có dạng  $H_2In^-$ ,  $HIn^{2-}$  hay  $In^{3-}$  mang màu sắc khác nhau phụ thuộc vào pH của dung dịch. Giả sử phép chuẩn độ  $Mg^{2+}$  bằng EDTA ở pH = 10 thì điểm cuối chuẩn độ chỉ thị tồn tại dạng  $HIn$  nên nó có màu xanh.

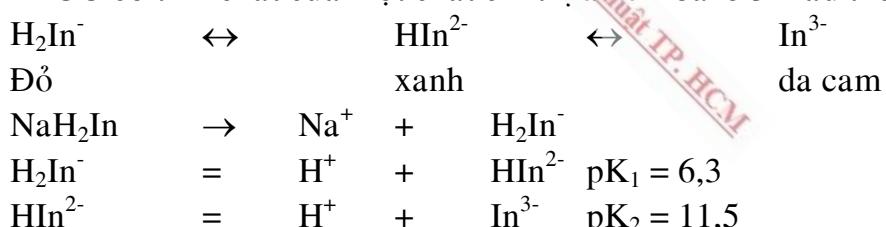
### 3. Một số chỉ thị kim loại thông dụng.

\*Eriocrom đen T: viết tắt là EriT hay EDT hay ETOO có tính chất như là chỉ thị axit bazơ, được ứng dụng nhiều nhất, vì nó có thể xác định trực tiếp phần lớn các cation thông thường và một số anion. Đây là chất màu azô, là muối natri của axit  $H_3Ind$ .



viết tắt là  $NaH_2In$

ETOO có tính chất của một chất chỉ thị axit – bazơ 3 màu theo sơ đồ sau



Như vậy chỉ thị sẽ có màu phụ thuộc vào pH.

$pH < 7$  chỉ thị tồn tại dạng  $H_2In^-$  có màu đỏ

$pH > 11$  chỉ thị tồn tại dạng  $In^{3-}$  có màu da cam

$7 < pH < 11$  chỉ thị tồn tại dạng  $HIn^{2-}$  có màu xanh

EriT có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại:  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  ... đa số phức có tỷ lệ 1:1 và có màu đỏ mận (hoặc tím)

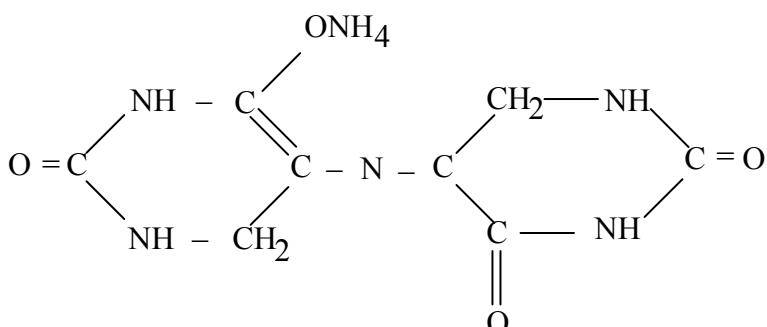
Chú ý: - một số ion kim loại như  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  v.v...kết hợp với ETOO tạo phức chất bền hơn complexonat tương ứng nên không định phân trực tiếp được. Sự có mặt của chúng sẽ làm cản trở việc định phân trực tiếp các ion khác, chỉ có  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Se^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  được định phân trong môi trường axit vì tạo phức bền với complexon.

- Một số ion kim loại như  $Pb$ ,  $Hg$ ,  $In$ ,  $Ga$  ... kết hợp với ETOO tạo phức chất màu quá nhạt nên cũng không định phân trực tiếp được.

- Ion  $\text{Fe}^{3+}$  làm cản trở phép định phân bằng complexon

Ion  $\text{Mn}^{2+}$  trong môi trường kiềm dễ bị oxy hóa thành  $\text{Mn}^{3+}$  và  $\text{Mn}^{4+}$  sẽ phân huỷ chất chỉ thị, tuy nhiên có thể thêm chất khử thích hợp ( axit ascocbit, hydrroxulamin) để ngăn sự oxy hóa của  $\text{Mn}^{2+}$  và có thể định phân gián tiếp được.

- Murexit: là muối amoni của axit purpuric  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_5$  Viết tắt là:  $\text{NH}_4\text{H}_4\text{In}$



$\text{PH} < 9$  chỉ thị tồn tại dạng  $\text{H}_4\text{In}^-$  có màu đỏ tím.

$\text{PH} > 11$  chỉ thị tồn tại dạng  $\text{H}_2\text{In}^{3-}$  có màu tím xanh.

$9 < \text{PH} < 11$  chỉ thị tồn tại dạng  $\text{H}_3\text{In}^{2-}$  có màu tím.

Loại này cũng có khả năng tạo phức với nhiều kim loại. Chẳng hạn với  $\text{Ca}^{2+}$  tạo phức màu đỏ, với  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  tạo phức màu vàng.

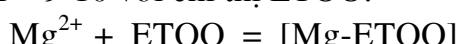
Chú ý: Murexit là chỉ thị kim loại thường dùng để xác định  $\text{Ca}^{2+}$  trong dung dịch  $\text{NaOH}$ , xác định  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  trong môi trường amoniác. Còn các ion kim loại khác tạo với murexit thành những phức chất không bền nên không có giá trị trong phân tích.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  cũng tác dụng yếu với murexit do đó có thể xác định được  $\text{Ca}^{2+}$  trong dung dịch hỗn hợp  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

### VI.3.2.2. Các phương pháp chuẩn độ complexon

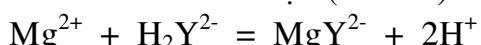
#### 1. Phương pháp chuẩn độ trực tiếp.

Là phép chuẩn độ đơn giản nhất. Phương pháp này được dùng khi biết chất chỉ thị có sự chuyển màu rõ rệt ở điểm cuối. Trong phương pháp này người ta điều chỉnh pH của DD phân tích đến giá trị xác định độ bằng một hệ đệm, rồi cho chỉ thị vào dung dịch ion kim loại cần xác định. Sau đó thêm từ từ dung dịch complexon chuẩn, thường là dung dịch EDTA vào dung dịch cần xác định nồng độ cho đến khi có sự đổi màu của chỉ thị.

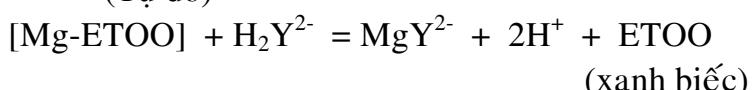
Để ngăn ngừa sự tạo phức hiđroxo (thậm chí tạo hiđroxit) của ion kim loại ở pH chuẩn độ, người ta thường dùng các hệ đệm mà sự có mặt của các chất trong hệ đệm đó không, hoặc có sự tạo phức, nhưng rất yếu với ion kim loại. Ví dụ định phân dung dịch  $\text{Mg}^{2+}$  bằng dung dịch chuẩn trilon B trong dung dịch đệm  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  có  $\text{pH} \approx 9-10$  với chỉ thị ETOO.



Đỏ mận (đỗ nho)



(Tự do)



## 2. Chuẩn độ ngược

Phép chuẩn độ trực tiếp tất nhiên có ưu thế hơn so với phép chuẩn độ ngược. Nhưng trong một số trường hợp không thể chuẩn độ trực tiếp được, ví dụ không thể có chất chỉ thị thích hợp cho kim loại xác định, hoặc khi phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và EDTA xảy ra quá chậm, hoặc ở pH chuẩn độ kim loại bị kết tủa dưới dạng hiđroxit, thì phải sử dụng phương pháp chuẩn độ ngược. Trong phương pháp này người ta thêm vào dung dịch cần chuẩn độ một lượng chính xác EDTA lấy dư và thiết lập điều kiện tối ưu (pH, nhiệt độ) để ion kim loại  $M_1$  phản ứng hoàn toàn với EDTA. Sau đó chuẩn độ lượng dư EDTA bằng một dung dịch chuẩn ion kim loại ( $M_2$ ) lấy từ buret cho đến khi đổi màu chất chỉ thị chuyển từ màu của dạng chỉ thị không tạo phức sang màu của phức của chỉ thị với ion kim loại  $M_2$ .

Trong trường hợp khi phản ứng tạo phức giữa  $M_1$  – EDTA xảy ra không chậm thì phải chọn kim loại chuẩn độ ngược  $M_2$  sao cho hằng số bền điều kiện của phức  $M_2$  – EDTA bé hơn hằng số bền điều kiện của phức  $M_1$  – EDTA nhưng không được nhỏ hơn  $10^{-7}$ .

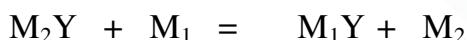
Trong đa số trường hợp người ta chọn  $Mg^{2+}$  để chuẩn độ ngược vì phần lớn các ion kim loại tạo phức với EDTA bền hơn phức của  $Mg^{2+}$  với EDTA.

Mặt khác Ericrom đèn T là chất chỉ thị tốt với  $Mg^{2+}$ .

## 3. Chuẩn độ thế

Khi không thể chuẩn độ trực tiếp ion kim loại  $M_1$  với EDTA thì có thể thay thế  $M_1$  bằng một lượng tương đương ion kim loại  $M_2$  có thể chuẩn độ trực tiếp bằng EDTA.

Muốn vậy người ta cho một lượng dư dung dịch complexonat  $M_2$  ( $M_2Y$ ) vào dung dịch chuẩn độ và sau khi phản ứng trao đổi tạo phức xảy ra:



thì chuẩn độ  $M_2$  bằng EDTA.

Điều kiện để phản ứng trao đổi tạo phức xảy ra hoàn toàn thì phải chọn phức  $M_2Y$  có hằng số bền điều kiện nhỏ hơn so với hằng số bền điều kiện của phức  $M_1Y$  nhưng phải lớn hơn  $10^{-7}$  lần để bảo đảm độ chính xác của phép chuẩn độ.

Trong thực tế thường thêm phức của  $Mg^{2+}$  - EDTA ( $MgY$ ) vào dung dịch phân tích và sau đó chuẩn độ  $Mg^{2+}$  bằng EDTA.

## 4. Chuẩn độ gián tiếp

Nếu chất phân tích không tham gia phản ứng trực tiếp với complexon thì có thể định lượng bằng cách chuẩn độ gián tiếp với EDTA.

Ví dụ: có thể xác định sunfat bằng cách cho vào dung dịch phân tích một lượng dư chính xác  $Ba^{2+}$  và sau khi tách toàn bộ kết tủa  $BaSO_4$ . Rồi chuẩn độ lượng dư  $Ba^{2+}$  bằng EDTA.

### VI.3.2.3. Các cách chuẩn độ khác

#### 1. Chuẩn độ với chỉ thị axit bazơ:

Trong phản ứng complexonat luôn luôn giải phóng ra một lượng  $H^+$  xác định. Nếu định phân lượng  $H^+$  đó theo phương pháp trung hòa sê tính được lượng ion kim loại tương ứng.

Ví dụ: xác định lượng CaCl<sub>2</sub>: CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>Y<sup>-</sup> = CaY<sup>2-</sup> + 2HCl.

Định phân lượng HCl thoát ra bằng NaOH với chỉ thị methyl dacam hay methyl đỏ. Căn cứ vào lượng NaOH được dùng, dễ dàng tính ra lượng CaCl<sub>2</sub>. Cách định phân này có nhược điểm là trước khi định phân phải trung hòa môi trường thật chính xác.

## 2. Chuẩn độ chỉ thị oxi hóa khử.

Phương pháp này dựa vào sự thay đổi điện thế của một hệ oxi hóa khử, sự biến đổi đó được thực hiện bằng cách làm thay đổi nồng độ của các dạng oxi hóa hoặc khử khi cho tác dụng complexon. Ví dụ trong hệ feri/fero: [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> và chỉ thị oxy hóa khử là 3,3' dimetyl naptiđin. Nếu có mặt Zn<sup>2+</sup> thì sẽ tạo kết tủa Zn<sub>3</sub>K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] làm giảm nồng độ ion [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> do đó điện thế dung dịch tăng lên, chất chỉ thị sẽ đổi màu từ không màu sang đỏ tím. Sau đó nếu thêm trilon B vào thì dung dịch Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y sẽ tác dụng với Zn<sup>2+</sup> và giải phóng [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ra khỏi kết tủa. E của dung dịch giảm, chỉ thị trở lại không màu ta kết thúc định phân.

## Chương VII PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

### VII.1. BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

Phương pháp chuẩn độ kết tủa là một phương pháp phân tích dựa trên việc chuyển hoàn toàn chất xác định (ion) vào kết tủa. Nhưng khác với phương pháp phân tích trọng lượng là người ta suy ra lượng chất dựa vào việc đo thể tích tiêu thụ của dung dịch chuẩn.

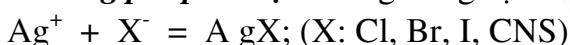
Mặc dù có vô số phản ứng tạo thành hợp chất ít tan, song số phản ứng dùng được trong phân tích chuẩn độ kết tủa thì hết sức hạn chế. Sở dĩ như vậy là do trong các dung dịch loãng nhiều phản ứng kết tủa xảy ra rất chậm. Đặc biệt ở khu vực gần điểm tương đương, Khi nồng độ các chất phản ứng rất bé thì tốc độ phản ứng thấp, không thể thoả mãn được yêu cầu của phân tích thể tích. Mặc khác các phản ứng tạo kết tủa cũng thường kèm theo các quá trình phụ làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng.

Vì những lý do nêu ở trên mà các phản ứng tạo hợp chất ít tan được dùng trong phân tích thể tích phải thoả mãn các điều kiện sau:

1. Tốc độ phản ứng phải xảy ra đủ lớn
2. Phản ứng phải thực tế không tan và lắng nhanh
3. Phải có khả năng loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng
4. Có khả năng xác định được điểm tương đương

Vì những lý do đó mà trong thực tế tùy thuộc vào dung dịch chuẩn được dùng mà các phương pháp kết tủa có những tên gọi sau đây:

**Phương pháp đo bạc:** dùng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  làm dung dịch chuẩn.



**Phương pháp mecurio:** dùng dung dịch muối thuỷ ngân (I) làm dung dịch chuẩn.

**Phương pháp mecuri:** dùng dung dịch muối thuỷ ngân (II) làm dung dịch chuẩn.

**Chuẩn chì bằng cromat:**  $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4$ , dùng  $\text{Ag}^+$  làm chỉ thị. Ở điểm tương đương sẽ xuất hiện màu đỏ gạch do  $\text{Ab}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{AgCrO}_4$

**Chuẩn ion  $\text{Ba}^{2+}$  bằng sunfat:**  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$ , dùng rôđizônat làm chỉ thị khi có nặt  $\text{Ba}^{2+}$  thì dung dịch nhôm màu đỏ, khi gần điểm tương đương màu đỏ sẽ mất.

**Chuẩn  $\text{Zn}^{2+}$  bằng feroxyanua (II)**: dựa vào phản ứng:



Trong số các phương pháp nêu ở trên thì phương pháp đo bạc đặc biệt quan trọng. Phương pháp này cho phép định lượng được nhiều chất như: các halogennua,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ...

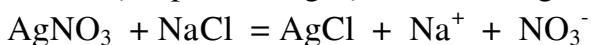
Khi chuẩn độ theo phương pháp kết tủa, người ta lấy chất làm kết tủa theo tỷ lệ đương lượng. Người ta suy ra lượng của một chất căn cứ vào thể tích dung dịch chuẩn được tiêu phế cho chuẩn độ. Ở đây kết tủa tạo thành không cần nghiên cứu.

Tuy nhiên tính chính xác của phép chuẩn độ sẽ liên quan chặt chẽ đến rất nhiều yếu tố, trong đó bản chất của kết tủa, các yếu tố nhiễm bẩn, các điều kiện khác như: nhiệt độ, nồng độ, pH đều có thể dẫn đến sự sai lệch kết quả phân tích.

Điều đó để nói rằng phương pháp trọng lượng cũng như phương pháp chuẩn độ kết tủa đều xuất phát từ những cơ sở lý thuyết chung (xem phần phân tích trọng lượng).

## VII.2. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ

Trong quá trình định phân dung dịch các chất tạo kết tủa, nồng độ của ion tạo kết tủa sẽ thay đổi. Nếu ta biểu diễn sự biến thiên chỉ số nồng độ ion tạo kết tủa  $p(\text{ion}) = -\lg[\text{ion}]$  (ion có thể là cation có thể là anion) trên trực tung theo lượng thuốc thử thêm vào (trên trực hoành) thì ta sẽ được đường cong định phân. Ta khảo sát quá trình định phân dung dịch NaCl bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub>.



$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ . Trong quá trình định phân nồng độ Cl<sup>-</sup> sẽ giảm. Nếu ta nghiên cứu sự biến thiên của  $p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}^-]$  và  $p\text{Ag} = -\lg[\text{Ag}^+]$  theo lượng thuốc thử thêm vào thì ta sẽ được đường định phân. Giả sử chuẩn độ 100 (ml) dung dịch NaCl bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> cùng nồng độ 0,1N. Giả thiết thể tích của dung dịch phân tích trong quá trình định phân không đổi, biết  $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ ,  $p\text{Ag} + p\text{Cl} = pT_{\text{AgCl}} = 10$ .

### VII.2.1. Tính pAg và pCl trong quá trình định phân

#### 1. Trước điểm tương đương.

Giả sử khi thêm 90 ml AgNO<sub>3</sub> 0,1N tức là đã kết tủa hết 90% lượng Cl<sup>-</sup> và còn 10% lượng Cl<sup>-</sup> chưa kết tủa (tính gần đúng) do đó [Cl<sup>-</sup>] = 0,1.10/100 = 10<sup>-2</sup> vậy pCl = 2.

Tương tự như vậy ta tính cho những thể tích thuốc thử thêm vào khác.

#### 2. Tại điểm tương đương.

Khi cho 100 kl dung dịch AgNO<sub>3</sub> vào thì toàn bộ Cl<sup>-</sup> đã được kết tủa hết thành AgCl và [Ag<sup>+</sup>] = [Cl<sup>-</sup>] = 10<sup>-5</sup> vậy pAg = pCl = 5.

#### 3. Sau điểm tương đương.

Khi cho thừa thuốc thử AgNO<sub>3</sub> theo lượng tương đương. Giả sử cho 100,1ml AgNO<sub>3</sub> thì thừa 0,1 ml AgNO<sub>3</sub> tức là thừa ra 0,1% Ag<sup>+</sup>. Khi đó : [Ag<sup>+</sup>] = 0,1.0,1/100 = 10<sup>-4</sup> do đó pAg = 4 và pCl = 6. Các số liệu thu được trình bày ở Bảng 7.1.

Bảng 7.1.  $pCl$ ,  $pAg$  trong quá trình chuẩn độ dung dịch  $NaCl$

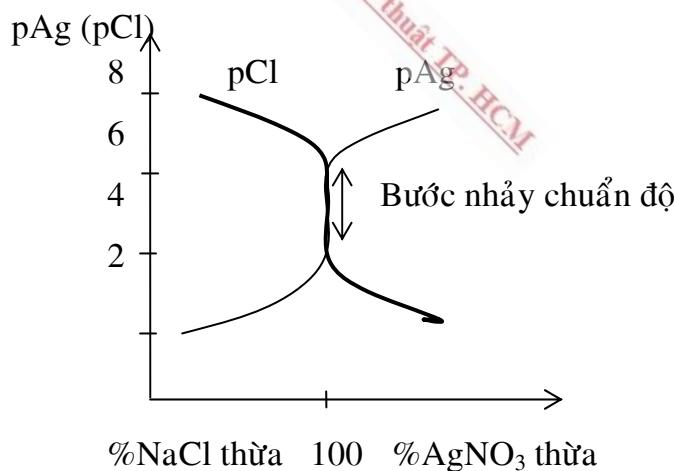
$V_{AgNO_3}$ thêm vào (ml)	$NaCl$ còn lại (%)	$[Cl^-]$	$pCl$	$[Ag^+]$	$pAg$
0	100	$10^{-1}$	1	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7
50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	$10^{-8}$	8
90	10	$10^{-2}$	2	$10^{-7}$	7
99	1	$10^{-3}$	3	$10^{-6}$	6
99,9	0,1	$10^{-4}$	4	$10^{-5}$	5
100	0	$10^{-5}$	5	$10^{-4}$	4
100,1			6	$10^{-3}$	3
101			7	$10^{-2}$	2
110			8		

## VII.2.2. Vẽ đường định phân và nhận xét

### 1. Đường định phân đối xứng qua điểm tương đương.

Phép chuẩn độ sẽ đối xứng khi hệ số tỷ lượng các chất phản ứng bằng nhau. Nếu hệ số tỷ lượng khác nhau thì ta có phép chuẩn độ là bất đối xứng.

Đối với phép chuẩn độ này ở gần điểm tương đương khi thừa 0,1% lượng  $Cl^-$  đến khi thừa 0,1% lượng  $Ag^+$  thì  $pCl$  hay  $pAg$  thay đổi đột ngột (6 – 4) tạo ra một bước nhảy  $pCl$  hay  $pAg$  cho ta khả năng chọn một chỉ thị tương ứng để xác định điểm tương đương với sai số không quá 0,1%.



Hình 7.1. Đường chuẩn độ DD  $NaCl$  bằng  $AgNO_3$  và ngược lại

### 2. Bước nhảy chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng

Cụ thể khi nồng độ các chất bé (dung dịch quá loãng). Thể tích lớn thì bước nhảy của phép chuẩn độ rất hẹp, làm cho việc xác định điểm tương đương khó khăn dẫn đến kết quả không chính xác. Ví dụ: khi nồng độ dung dịch  $NaCl$  là 0,1N thì bước nhảy là  $pCl = 4 - 6$ .

Nếu nồng độ NaCl là 0,01 thì bước nhảy 4,73 – 5,04, nếu là 1N thì bước nhảy là 3 – 7. Vậy nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài. Dĩ nhiên nếu nồng độ quá nhỏ thì sẽ có bước nhảy, cụ thể nếu nồng độ NaCl =  $10^{-5}$ N thì không có bước nhảy.

### 3. Bước nhảy p ion phụ thuộc vào giá trị tích số tan của kết tủa.

Ví dụ: định phân dung dịch NaI 0,1N bằng AgNO<sub>3</sub> 0,1N có T<sub>AgI</sub> =  $10^{-16}$  thì có bước nhảy pI = 4 – 12. Tích số tan càng nhỏ thì bước nhảy p ion càng dài và T càng lớn bước nhảy càng ngắn. Từ đây người ta chứng minh được rằng: khi định phân một dung dịch muối muốn có bước nhảy p ion thì kết tủa tương ứng phải có T ≤  $10^{-10}$  (đối với kết tủa dạng MA).

#### Chú ý:

- Các phép tính ở đây chỉ là gần đúng, thực ra còn phải chịu ảnh hưởng của hiện tượng cộng kết phức tạp hơn nhiều.

- Đường định phân của một hỗn hợp anion hay cation sẽ có nhiều bước nhảy tương ứng nếu tích số tan của các kết tủa tương ứng khác nhau đủ lớn thì cho ta khả năng định phân liên tục dung dịch hỗn hợp đó với chất chỉ thị tổng hợp mà không cần tách riêng từng ion một.

### VII.3. CHUẨN ĐỘ HỖN HỢP

Xét cụ thể chuẩn độ hỗn hợp gồm các halogen Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> bằng dung dịch Ag<sup>+</sup>, với các nồng độ bằng nhau và bằng 0,1 N .Vấn đề đặt ra cho phép chuẩn độ này là có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng halogen được không ?

Từ các giá trị tích số tan T<sub>t<sub>AgCl</sub></sub> =  $10^{-10}$ ; T<sub>t<sub>AgBr</sub></sub> =  $10^{-12,28}$ ; T<sub>t<sub>AgI</sub></sub> =  $10^{-16,08}$ ;

So sánh 3 giá trị tích số tan: T<sub>t<sub>AgCl</sub></sub> > T<sub>t<sub>AgBr</sub></sub> > T<sub>t<sub>AgI</sub></sub> nên ban đầu mới cho dung dịch AgNO<sub>3</sub> vào hỗn hợp, kết tủa AgI sẽ xuất hiện trước rồi đến rồi đến kết tủa AgBr và sau đó là AgCl. Điều kiện để tiến hành chuẩn độ riêng từng halogen là khi kết tủa thứ nhất hoàn toàn (tức là khi nồng độ của các kết tủa đó trong dung dịch khoảng  $10^{-5}$ – $10^{-6}$ ) thì kết tủa thứ hai hầu như chưa xuất hiện. Tương tự như vậy khi kết tủa thứ hai hoàn toàn thì kết tủa thứ 3 xuất hiện.

Cụ thể: Khi kết tủa AgI hoàn toàn chấp nhận trong dung dịch [I<sup>-</sup>] =  $10^{-5}$  → [Ag<sup>+</sup>]<sub>dd</sub> =  $10^{-16,08}/10^{-5} = 10^{-11,08}$ . Với nồng độ của Ag<sup>+</sup> tại thời điểm này ta xét xem đã có kết tủa AgBr xuất hiện hay chưa.

Điều kiện để kết tủa AgBr xuất hiện khi

$$[Ag^+][Br^-] > T_t; 10^{-11,08} \cdot 10^{-1} = 10^{-12,08} \approx T_{t_{AgBr}}$$

nó vậy chấp nhận chưa xuất hiện kết tủa AgBr, tức là có thể tiến hành chuẩn độ riêng I<sup>-</sup> ra khỏi hỗn hợp gồm Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>.

Để chuẩn độ riêng Br ta cũng xét tương tự như vậy.

Điều kiện để kết tủa hoàn toàn AgBr tức là trong dung dịch [Br<sup>-</sup>] =  $10^{-5}$  thì [Ag<sup>+</sup>]<sub>dd</sub> =  $10^{-12,08}/10^{-5} = 10^{-7,28}$ . Với [Ag<sup>+</sup>] =  $10^{-7,28}$  thì:

$$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-7,28} \cdot 10^{-1} = 10^{-8,28} > T_{t_{AgCl}} = 10^{-10}$$

điều này nói lên rằng khi kết tủa AgBr chưa hoàn toàn thì kết tủa AgCl đã xuất hiện như vậy không thể chuẩn độ riêng Br<sup>-</sup> khỏi Cl<sup>-</sup> với điều kiện nồng độ của hai cấu tử này như đã cho ở trên là bằng 0,1 iong/l.

*Nhận xét:*

- Có thể chuẩn độ riêng từng cấu tử trong hỗn hợp khi thỏa mãn điều kiện tích số tan của từng kết tủa phải hơn kém nhau ít nhất 10<sup>4</sup> lần với nồng độ các cấu tử bằng nhau và xấp xỉ bằng 0,1 M và đương nhiên chỉ thỏa mãn khi phép chuẩn độ đó là đối xứng.

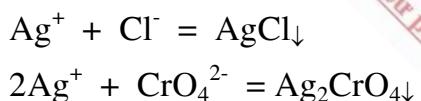
#### VII.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Việc thiết lập phương trình đường cong chuẩn độ và dựng đường cong chuẩn độ như đã trình bày ở trên chỉ có ý nghĩa lý thuyết. Đặc biệt nó không thể áp dụng chung cho mọi trường hợp đối với phương pháp chuẩn độ kết tủa vì lẽ đó nên trong phương pháp chuẩn độ kết tủa việc xác định điểm tương đương không mang tính tổng quát mà tuỳ thuộc vào từng phép chuẩn độ điểm tương đương sẽ được xác định dựa vào kinh nghiệm thực tế cho mỗi phép chuẩn độ.

Trong phép đo bạc điểm tương đương được xác định theo 3 phương pháp sau đây.

##### VII.4.1. Phương pháp Mohr

**1. Nguyên tắc:** Dùng K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> làm chỉ thị để xác định halogenua bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub>. Tại điểm cuối chuẩn độ có xuất hiện màu đỏ nâu của Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.



Độ nhạy của chất chỉ thị phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó quan trọng là nồng độ của chất chỉ thị phải thiết lập như thế nào để kết tủa Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> chỉ xuất hiện khi đạt điểm tương đương, ngoài ra còn phụ thuộc vào pH của dung dịch và nhiệt độ.

Có thể tính nồng độ ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> để kết tủa Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> xuất hiện đúng điểm tương đương của phép chuẩn độ.

Chẳng hạn khi chuẩn độ NaCl thì kết tủa Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> bắt đầu xuất hiện ta có:

$$\beta = \frac{Tt_{\text{AgCl}}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{Tt_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

Tại điểm tương đương ta có [Cl<sup>-</sup>] = 10<sup>-5</sup> nên nồng độ [CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] =  $\frac{2 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-10}}{10^{-20}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ .

Tuy nhiên ở nồng độ này màu vàng đậm của ion cromat sẽ cản trở việc nhận ra màu đỏ nâu của Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Trong thực tế thường dùng dung dịch K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5.10<sup>-2</sup> M (độ 1 – 2 ml dung dịch K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5% trong 100 ml hỗn hợp chuẩn độ).

Với nồng độ này của ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  thì độ nhạy của ion  $\text{Ag}^+$  cần để xuất hiện màu đỏ nâu đỏ của kết tủa  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  là:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{5 \cdot 10^{-3}}} = 10^{-4.5} \text{ iong/l}$$

Với nồng độ này chỉ cần dư một giọt  $\text{AgNO}_3$  sau điểm tương đương sẽ xuất hiện kết tủa  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

## 2. Một số điều kiện.

- Độ chính xác của phép chuẩn độ phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi tăng pH quá cao thì nguy hiểm là xuất hiện kết tủa  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ở pH thấp thì độ nhạy của chỉ thị giảm vì độ tan của  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  tăng. Do đó trong thực tế để đảm bảo độ chính xác cần tiến hành chuẩn độ ở khu vực pH từ 8 – 10.

- Cần phải loại các ion cản trở như:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  v.v...vì chúng tạo kết tủa với  $\text{CrO}_4^{2-}$  và  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PbO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  v.v...vì chúng kết hợp với  $\text{Ag}^+$  tạo ra kết tủa.

- Dung dịch chuẩn  $\text{AgNO}_3$  bao giờ cũng đựng trong buret chứ không đựng trong bình tam giác.

Phương pháp Mohr là một phương pháp đơn giản chủ yếu được dùng để chuẩn độ clorua, mặc dù về nguyên tắc có thể được dùng để xác định chính xác cả bromua. Nhưng đối với xác định iốtđua hoặc một số ion khác thì kết quả không chính xác.

### VII.4.2. Phương pháp Volhard

**1. Nguyên tắc:** Dựa vào phản ứng chuẩn độ ion  $\text{Ag}^+$  bằng ion thi oxyanat ( $\text{SCN}^-$ ) dùng ion  $\text{Fe}^{3+}$  làm chỉ thị

Tại điểm tương đương có sự xuất hiện màu đỏ hồng của phức  $\text{FeSCN}^{2+}$ .

Phương pháp này dùng để chuẩn độ trực tiếp ion  $\text{SCN}^-$  bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$ . Hoặc chuẩn độ các halogen bằng cách cho dư dung dịch  $\text{AgNO}_3$  vào dung dịch có chứa halogen rồi chuẩn độ  $\text{AgNO}_3$  dư bằng dung dịch  $\text{SCN}^-$ .

Chất chỉ thị được dùng là dung dịch bảo hoà phèn  $\text{Fe(III)}$  ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) tương ứng với nồng độ 1 mol/l. Khi chuẩn độ thường dùng 1-2ml phèn  $\text{Fe(III)}$  trong 100ml hỗn hợp chuẩn độ.

- Quá trình định phân như sau:

+ nhổ dần dần dung dịch  $\text{NH}_4\text{ SCN}$  chuẩn vào dung dịch  $\text{AgNO}_3$ , phản ứng sẽ là:  $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} \downarrow$

+ ở gần điểm tương đương hay tại điểm tương đương khi ta nhổ giọt cuối cùng thấy dung dịch nhộm đỏ hồng ta sẽ kết thúc định phân vì lúc đó



Bước nhảy p  $\text{SCN}$  = 8 – 4 và điểm tương đương p  $\text{SCN}$  = p  $\text{Ag}$  = 6

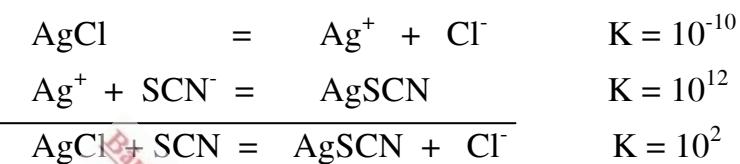
## 2. Một số điều kiện.

Khi chuẩn độ  $\text{Ag}^+$  bằng  $\text{SCN}^-$  thì trước điểm tương đương kết tủa hấp thụ  $\text{AgNO}_3$ .



Nên màu đỏ của phức  $\text{FeSCN}^{2+}$  sẽ xuất hiện trước điểm tương đương. Để tránh sai số này cần lắc mạnh dung dịch khi chuẩn độ để chống đat trạng thái cân bằng.

Khi chuẩn độ ion  $\text{Cl}^-$  người ta thêm  $\text{AgNO}_3$  dư để kết tủa hết ion  $\text{Cl}^-$  dưới dạng  $\text{AgCl}$ . Sau đó chuẩn độ  $\text{Ag}^+$  dư bằng  $\text{SCN}^-$ . Khi kết thúc chuẩn độ thì lượng dư  $\text{SCN}^-$  tác dụng với  $\text{Fe}^{3+}$  cho màu đỏ của phức  $\text{FeSCN}^{2+}$ . Tuy vậy do độ tan của  $\text{AgCl}$  lớn hơn độ tan của  $\text{AgSCN}$  nên tại điểm cuối chuẩn độ sẽ xảy ra phản ứng giữa  $\text{AgCl}$  và  $\text{SCN}^-$ .



Và do đó muốn làm xuất hiện màu đỏ của phức  $\text{FeSCN}^{2+}$  thì phải thêm một lượng thuốc thử  $\text{SCN}^-$  lớn hơn lượng cần thiết. Điều này gây ra sai số chuẩn độ. Để tránh sai số này người ta tiến hành bằng nhiều cách khác nhau:

Lọc kết tủa  $\text{AgCl}$  sau khi đun sôi huyền phù trong vài phút nhằm đồng tụ keo  $\text{AgCl}$  và giải hấp hết ion  $\text{Ag}^+$ .

Thêm một lượng dung môi hữu cơ không trộn lẫn với  $\text{H}_2\text{O}$  như nitro benzen vào hỗn hợp trước khi chuẩn độ  $\text{Ag}^+$  dư bằng  $\text{SCN}^-$  nhằm ngăn chặn tác dụng của  $\text{AgCl}$  với  $\text{SCN}^-$ .

### Ưu điểm của phương pháp

- Có thể định phân trong môi trường axit vif  $\text{AgSCN}$  không tan trong axit, do đó có thể dùng phương pháp này để xác định lượng  $\text{Ag}$  trong hợp kim khi phá mẫu bằng axit mạnh.

-  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  không làm cản trở trong phương pháp

- Các chất có khả năng cản trở: muối của thuỷ ngân tạo kết tủa với  $\text{SCN}^-$ , các chất oxy hoá  $\text{SCN}^-$ , chất có khả năng tạo phức với  $\text{Fe}^{3+}$  như  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

### **VII.4.3. Phương pháp Fajans (phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ)**

Chỉ thị hấp phụ: là những chất hữu cơ điện ly yếu, do đó trong dung dịch chúng phân ly yếu thành ion, ion của chất chỉ thị ở trạng trái tự do trong dung dịch và khi bị kết tủa hấp phụ sẽ có màu khác hẳn nhau.

#### **1. Nguyên tắc.**

Dựa trên việc sử dụng chỉ thị hấp phụ. Loại chỉ thị này có sự biến đổi màu khi bị hấp phụ vào bề mặt của kết tủa tích điện.

Chẳng hạn khi thêm chỉ thị Fluoretxein vào dung dịch  $\text{AgNO}_3$  thì không có sự thay đổi màu sắc. Nhưng khi thêm vào đấy một giọt  $\text{NaCl}$  thì trên bề mặt của kết tủa  $\text{AgCl}$  xuất hiện màu hồng.

Các chỉ thị loại này là những axit hoặc bazơ yếu chẳng hạn Fluoretxein và các dẫn xuất của nó là những axit yếu.

Khi chuẩn độ dung dịch  $\text{NaCl}$  bằng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  thì tại điểm cuối chuẩn độ có sự thay đổi điện tích của kết tủa.

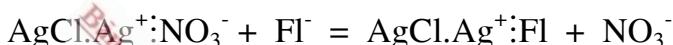
Trước điểm tương đương kết tủa tích điện âm do có dư  $\text{Cl}^-$



Sau điểm tương đương kết tủa tích điện dương do có dư  $\text{Ag}^+$



Trước điểm tương đương chỉ thị không bị hấp phụ vào kết tủa, ngược lại sau điểm tương đương khi có dư  $\text{Ag}^+$  thì có cân bằng trao đổi ion đối.



Sự hấp phụ ion Fl<sup>-</sup> lên bề mặt kết tủa và dưới tác dụng của ion tạo thế  $\text{Ag}^+$  bị phân cực và biến dạng, dẫn đến sự thay đổi màu sắc.

## 2. Một số điều kiện.

Trường hợp lý tưởng nhất là chỉ thị phải đổi màu ngay sau điểm tương đương khi điện tích kết tủa vừa đổi dấu. Nhưng điều này còn tùy thuộc vào quan hệ giữa lực hấp phụ của anion chất màu và anion mới. Sự hấp phụ không chỉ phụ thuộc vào sự tương tác tĩnh điện mà còn phụ thuộc vào tính chất phân cực của các chất.

Anh hưởng của pH: Chất màu bị hấp phụ chủ yếu ở dạng anion, mà nồng độ của nó phụ thuộc vào pH. Vì vậy khi chuẩn độ phải duy trì pH thích hợp sao cho nồng độ anion màu đủ lớn để đảm bảo cân bằng hấp phụ và sự đổi màu rõ.

Chẳng hạn Fluoretxein là axit rất yếu ( $K = 10^{-7}$ ) do đó không thể chuẩn độ ở  $\text{pH} < 7$  vì khi ấy chỉ thị tồn tại chủ yếu ở dạng không phân ly và khả năng hấp phụ bị hạn chế.

Phương pháp này được sử dụng chủ yếu khi xác định các clorua trong các sản phẩm tự nhiên và công nghiệp khác nhau.

## VII.5.BÀI TẬP

1. Nồng độ của dung dịch chuẩn trilon B được xác định theo dung dịch có chứa trong 1 lít dung dịch gồm 24 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Cứ 10 ml dung dịch trên thì định phân đến hết 10,3 ml dung dịch trilon B. Hãy tính  $\text{C}_N(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ ,  $\text{T}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ ,  $\text{T}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})/(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  và  $\text{T}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})/(\text{CaO})$ .

2. Tính lượng mẫu phân tích có chứa 60%  $\text{NaCl}$  và 57%  $\text{KCl}$  cần phải lấy để khi cho tác dụng với 25 ml dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,1N và sau đó định phân lượng dư

Ag<sup>+</sup> tốn mất 5ml dung dịch NH<sub>4</sub>SCN . Biết rằng 1 ml dung dịch NH<sub>4</sub>SCN tác dụng vừa hết với 1,1 ml dung dịch AgNO<sub>3</sub>.

**3.** Hãy tính nồng độ Ca<sup>2+</sup> và Mg<sup>2+</sup> (mDg/l) trong dung dịch theo các số liệu sau. Để xác định tổng lượng Ca<sup>2+</sup> và Mg<sup>2+</sup>, người ta định phân 20 ml dung dịch có chứa Ca<sup>2+</sup> và Mg<sup>2+</sup> với chỉ thị ETOO bằng Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y hết 18,15 ml, để xác định riêng Ca người ta thêm vào 20 ml dung dịch 19 ml 1,112N dung dịch Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y, lượng dư Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y định phân bằng dung dịch CaCl<sub>2</sub> 0,1021N thì hết 12 ml.

**4.** Hòa tan 0,125 g mẫu phân tích (chỉ chứa K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) vào trong axit HCl. Cân cạn dung dịch sau khi đã lọc hết SiO<sub>2</sub> thì thu được 0,1282g hỗn hợp NaCl và KCl. Định phân Cl<sup>-</sup> trong dịch thì tốn hết 19,7 ml dung chuẩn AgNO<sub>3</sub> 0,1003 N. Tính thành phần trăm K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, và SiO<sub>2</sub> trong mẫu phân tích.

**5.** Tính lượng Al<sup>3+</sup> có trong dung dịch nếu cho vào dung dịch đó 15 ml dung dịch complexon III dư thì tốn mất 3 ml dung dịch ZnSO<sub>4</sub> 0,101N.

**6.** Tính pAg và pCl sau khi thêm 49,5; 50,5 ml dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,02M vào 50ml dung dịch NaCl 0,02M, T<sub>AgCl</sub> = 1,1.10<sup>-10</sup>. (ĐS: (5,95;4,0);(4;5,95)).

**7.** Tính bước nhảy pAg khi định phân dung dịch K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0,05M bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,1M. T(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) = 1,6.10<sup>-12</sup>. (đs: 3,6 – 4,3).

**8.** Chuẩn độ 30 ml dung dịch ZnSO<sub>4</sub> 0,100M thì phải dùng hết bao nhiêu ml dung dịch K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,05M, (ĐS: 30 ml).

**9.** Tính hàm lượng ZnO có trong mẫu phân tích, nếu lấy 0,380 mẫu hòa tan thành dung dịch, thêm vào đó 24,30 ml dung dịch K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,05M rồi chuẩn lượng K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> dư thì tốn mất 8,40 ml dung dịch 0,104M.(ĐS: 24,5%).

**10.** Cần bao nhiêu ml dung dịch K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 0,0510M để chuẩn độ 25 ml dung dịch ZnSO<sub>4</sub> 0,100M theo phương trình phản ứng: (ĐS: 32,7ml)



**11.** Tính nồng độ dương lượng và nồng độ chuẩn theo Clo của dung dịch AgNO<sub>3</sub> , biết rằng thêm 0,1173g NaCl vào 30 ml dung dịch AgNO<sub>3</sub>, sau đó chuẩn lượng bạc dư thì tốn mất 3,20 ml dung dịch NH<sub>4</sub>SCN. Chuẩn 10 ml dung dịch AgNO<sub>3</sub> thì tốn mất 9,7 ml dung dịch NH<sub>4</sub>SCN.(ĐS: 0,0747N, T= 0,002645).

**12.** Hòa tan 0,1250g một hỗn hợp chỉ có K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> và SiO<sub>2</sub> bằng HCl. Lọc bỏ bã không tan, làm bay hơi phần nước lọc thu được 0,1282 g hỗn hợp NaCl và KCl. Hòa tan hỗn hợp này vào nước rồi chuẩn độ bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,1003M thì hết 19,70 ml. Tính hàm lượng % các chất có trong hỗn hợp phân tích.(ĐS: 44%,50%, 6%).

**13.** Hòa tan 0,3074 g hỗn hợp chỉ có KBr và KCl vào nước rồi chuẩn độ dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,1007M hết 30,98 ml. Tính %KCl có trong hỗn hợp.(ĐS:34,85).

**14.** Hòa tan 0,3236g một hỗn hợp halogenua bạc trong 50,00 ml dung dịch KSCN 0,18180M. Sau đó chuẩn độ lượng dư bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,1010M thì tốn mất 28,14ml. Tính % bạc có trong hỗn hợp phân tích.(ĐS: 56,13).

**15.** Xác định hàm lượng % của KCl trong đá xivinit, biết rằng nếu lấy 0,9320g đá, hòa tan thành 250 ml, lấy 25 ml đem chuẩn độ thì tốn hết 21,30 ml dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,0514M. (ĐS: 87,6).

**16.** Có một mẫu muối clorua, lấy 0,7400g, hòa tan thàn 250 ml dung dịch. Thêm 40 ml dung dịch AgNO<sub>3</sub> vào 50 ml dung dịch vừa pha chế để kết tủa hết ion Cl<sup>-</sup>. Sao đó chuẩn độ lượng AgNO<sub>3</sub> dư thì tốn hết 19,35ml dung dịch NH<sub>4</sub>SCN 1,050M. Tính hàm lượng % Cl có trong muối clorua.(ĐS: 42,7).

**17.** Lấy 1,9788g hợp kim bạc, hòa tan bằng axit nitrit rồi định mức thành 250 ml dung dịch. Chuẩn độ 25 ml dung dịch ấy thì tốn mất 27,2 ml dung dịch NH<sub>4</sub>SCN 0,0529M. Tính hàm lượng % bạc có trong hỗn hợp.(ĐS:76,2).

## Chương VIII

# SAI SỐ VÀ CÁCH XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

### VIII.1. SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

#### VIII.1.1. Các loại sai số

Trong quá trình phân tích định lượng, dù ta tiến hành hết sức thận trọng thì kết quả cũng không cho ta một giá trị thực, nghĩa là kết quả không đúng hoàn toàn với hàm lượng thực của chất cần xác định. Hay nói cách khác, khi tiến hành phân tích bao giờ ta cũng phạm sai số. Xác định sai số này thường phức tạp, đòi hỏi nhiều nỗ lực, sáng tạo và cả trực giác. Những kết quả phân tích được hoàn thành với độ tin cậy chưa biết sẽ không có giá trị khoa học. Ngược lại, những kết quả phân tích không rất chính xác cũng có thể rất quan trọng nếu có thể xác định được giới hạn sai số với độ tin cậy cao.

Không có một phương pháp tổng quát, đơn giản và chính xác nào để đánh giá cho dù là định tính những kết quả thực nghiệm. Vì vậy xử lý kết quả thường là một nhiệm vụ không kém phần phức tạp so với việc thu được những kết quả đó.

Căn cứ vào nguyên nhân ta có 3 loại sai số:

#### 1. Sai số hệ thống

Do những nguyên nhân cố định lặp đi lặp lại trong mọi lần thí nghiệm không phụ thuộc vào các yếu tố ngẫu nhiên. Sai số hệ thống là một đại lượng không đổi, luôn luôn theo một chiều (có dấu trừ hay cộng) nghĩa là các giá trị thực nghiệm thu được nằm về một phía so với giá trị thực.

Sai số hệ thống có thể loại trừ được bằng cách dựa vào các số hạn hiệu chỉnh. Ví dụ như dùng các thí nghiệm trống. Các nguyên nhân có thể là:

- *Do phương pháp*: sai số này phụ thuộc vào đặc điểm của phương pháp đem dùng. Ví dụ: do phản ứng không hoàn toàn, do kết tủa không hết, do cộng kết, do đặc tính của chất chỉ thị được dùng... Đây là nguyên nhân quan trọng nhất làm kết quả phân tích bị sai.

- *Do công cụ và thuốc thử*: ví dụ cân kém nhạy, bình đo sai, thuốc thử có lẫn tạp chất,...

*Do thao tác*: ví dụ rửa kết tủa không sạch, cách chuyển kết tủa từ cốc vào chén nung không hết, cách lấy dung dịch vào ống hút không đúng vạch...

- *Do cá biệt*: sai số cũng còn phụ thuộc vào cá tính của người phân tích, do không hiểu biết, do cẩu thả, do định kiến hoặc do khuyết tật về sức khoẻ của người thực nghiệm. Ví dụ do vận chuyển mẫu không đúng cách, do bỏ qua bổ chính về nhiệt độ đối với thiết bị đo, do rửa kết tủa hoặc do ghi không chính xác chỉ số của thiết bị. Ngoài ra còn do “ sai số tâm lý ”, nghĩa là do định kiến của người phân tích, ví dụ các lần định phân cõi tình đo đúng như thể tích lần trước hoặc lặp lại phép cân lần sau tương tự như lần trước.

## 2. Sai số ngẫu nhiên

Là sai số xuất hiện trong kết quả của những phép đo lặp lại nhiều lần. Nguồn gốc của loại sai số này không rõ, còn giá trị thực nghiệm xác định được thì dao động tuỳ ý, lúc lớn hơn, lúc nhỏ hơn giá trị thực và không thể đo được. Sự tản mạn của kết quả gần giá trung bình là hệ quả trực tiếp của sai số ngẫu nhiên. Do những nguyên nhân không cố định, không biết trước, xảy ra ngay khi tiến hành phân tích cùng một phương pháp. Do đặc tính của nó như vậy mà việc xử lý và đánh giá sai số ngẫu nhiên của mọi phép phân tích là rất quan trọng. Nó cho phép xác định giá trị của phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng của người phân tích, đánh giá so sánh công việc phân tích của các phòng thí nghiệm khác nhau, v.v...

Những sai số ngẫu nhiên không thể loại trừ được, nhưng có thể giảm đến mức thấp nhất bằng cách tăng số lần thí nghiệm lên và có thể xử lý được theo phương pháp thống kê toán học.

## 3. Sai số thô bạo

Ngoài 2 loại sai số trên, đôi khi ta còn gặp loại sai số thô bạo. Sai số loại này làm sai hẳn kết quả phân tích. Có thể do cẩu thả, ví dụ đọc sai quả cân, đọc sai vạch đo thể tích, làm đổ quá nhiều dung dịch, dụng cụ đo bị hỏng bất thường, tính toán nhầm... sai số này nhiều khi không phát hiện được.

Trong tính toán, dĩ nhiên phải loại trừ các kết quả thí nghiệm nào mắc sai số thô bạo. Phương pháp thống kê toán học sẽ giúp ta đánh giá xem giá trị sai số thực nghiệm nào phạm sai số thô bạo.

### VIII.1.2. Độ tin cậy, Độ chính xác của các kết quả phân tích

#### 1. Độ tin cậy

Được đặc trưng bởi độ lệch của kết quả phân tích so với giá trị thực, điều này nói lên mức độ đúng đắn của phương pháp, chính là biểu thị của sai số hệ thống, kết quả càng đúng, sai số hệ thống mắc phải càng nhỏ.

#### 2. Độ chính xác.

Chỉ mức độ lặp lại hay mức độ phân tán của các kết quả phân tích, được đặc trưng bởi độ lệch của các kết quả phân tích quanh giá trị trung bình với các lần thí nghiệm cùng một phương pháp. Độ chính xác chính là biểu thị các sai số ngẫu nhiên. Các kết quả thí nghiệm càng chính xác nếu các lần thí nghiệm có kết quả đo được khác nhau càng ít. Cần phân biệt rằng độ chính xác cao không có nghĩa là kết quả phân tích đúng mà chỉ nói lên cách thực hiện phân tích tốt. Ví dụ kết quả của nhiều lần phân tích theo phương pháp phân tích khối lượng đối với một chất có thể rất gần nhau (độ lặp lại rất tốt) nhưng kết quả đó không hoàn toàn đúng vì trong phương pháp này ta đã tách chất cần phân tích dưới dạng kết tủa chưa được hoàn toàn.

## VIII.2. CÁCH XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LUỢNG

### VIII.2.1. Một số đại lượng thống kê toán học

#### 1. Giá trị trung bình cộng

Giả sử ta tiến hành đo một mẫu với  $n$  lần đo cho  $n$  kết quả riêng biệt  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ .

Giá trị trung bình cộng sẽ là:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (7.1)$$

là giá trị gần đúng với giá trị thực của đại lượng cần đo với xác suất cao nhất trong số các giá trị đo được.

#### 2.. Phương sai ( $S^2$ ) và sai số bình phương trung bình

Phương sai của phép đo phản ánh độ phân tán của kết quả đo, được đánh giá bằng:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{k} \quad (7.2)$$

*k: số bậc tự do. Nếu chỉ có một đại lượng cần đo X thì k = n – 1.*

Giá trị căn bậc hai của phương sai gọi là sai số bình phương trung bình cộng của từng phép xác định riêng lẻ hay còn gọi là **độ lệch tiêu chuẩn**. ( $S$ ).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{k}}$$

3. Độ lệch tiêu chuẩn của giá trị trung bình cộng hay gọi tắt là độ lệch tiêu chuẩn trung bình ( $S_{\bar{X}}$ ).

$$S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} \quad (7.3)$$

Sự khác nhau giữa độ lệch tiêu chuẩn và độ lệch tiêu chuẩn trung bình là ở chỗ, một cái thực hiện một kết quả đơn độc còn cái kia thực hiện kết quả trung bình.

Độ lệch tiêu chuẩn đặc trưng cho độ chính xác cho một kết quả đơn độc, còn độ lệch tiêu chuẩn trung bình đặc trưng cho độ chính xác của một phươn pháp phân tích.

### VIII.2.2. Biên giới tin cậy

Để đánh giá độ chính xác của kết quả phân tích định lượng ta đi tìm khoảng biên giới tin cậy.

Giả sử qua n lần phân tích hàm lượng chất X nào đó và ta thu được n kết quả đo là: X1, X2, X3, ...Xn. Và sự khác nhau giữa các giá trị này chỉ do ngẫu nhiên (không có sai số hệ thống) thì giá trị trung bình:

$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$  được coi là gần với giá trị thực ( $\mu$ ) nhất. Vì phép phân tích cho kết quả X sẽ mắc sai số.

$$\varepsilon = \bar{X} - \mu \text{ hay } \mu = \bar{X} \pm \varepsilon.$$

Ta không biết được giá trị thực ( $\mu$ ) mà chỉ ước lượng giá trị thực ( $\mu$ ) của đại lượng cần đo nằm trong khoảng:

$$\bar{X} - \varepsilon < \mu < \bar{X} + \varepsilon$$

với xác suất p là 95% hay 99% hay là 99,9%.

Khoảng đó gọi là **khoảng biên giới tin cậy**. Vậy đối với một phép phân tích bất kỳ, làm thế nào đó để  $\varepsilon$  càng nhỏ càng tốt và  $\bar{X}$  càng tiến đến  $\mu$ .

Theo lý thuyết toán thống kê, nếu  $n$  vô cùng lớn thì  $\bar{X} \rightarrow \mu$ . Tuy nhiên trong thực tế không thể làm một số lần thí nghiệm quá lớn như vậy vì tốn kém thời gian và vật tư và chỉ làm được một số lần hữu hạn, rồi từ các số liệu thực nghiệm thu được mà ước lượng khoảng giá trị của  $\mu$  với xác suất đã chọn.

Theo một quy luật rất gần với định luật chuẩn (mà số phép đo là lớn), ta có thể xác định được **biên giới tin cậy** tức là độ chính xác của kết quả phân tích như sau:

$$\varepsilon = \pm S_{\bar{X}} \cdot t = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$$

$$\text{Hay } \mu = \bar{X} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Nếu biểu diễn  $\varepsilon$  theo đơn vị tương đối (phần trăm), hay sai số tương đối sẽ là:

$$\delta = \pm \frac{t \cdot S \cdot 100}{\bar{X} \sqrt{n}}$$

và phương trình (4) có dạng:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \cdot S \cdot 100}{\bar{X} \sqrt{n}}$$

t: là độ tin cậy, giá trị t sẽ xác định được bằng cách tra bảng với một xác suất đã chọn p (thường p = 95% và bậc tự do k = n - 1), (Bảng 7.1) .

Bảng 7.1. Giá trị t ứng với độ tin cậy p và số bậc tự do k = n - 1

k	P = 0,95	P = 0,99	k	P = 0,95	P = 0,99
1	12,706	63,657	14	2,145	2,977
2	4,303	9,925	15	2,131	2,947
3	3,182	5,841	16	2,120	2,921
4	2,776	4,604	17	2,110	2,898
5	2,571	4,032	18	2,103	2,878
6	2,447	3,707	19	2,093	2,861
7	2,365	3,499	20	2,086	2,845
8	2,306	3,355	21	2,060	2,707
9	2,262	3,250	22	2,042	2,750
10	2,228	3,169	23	2,021	2,704
11	2,201	3,106	24	2,000	2,660
12	2,179	3,055	25	1,980	2,671
13	2,160	3,012			

Ví dụ: chuẩn độ dung dịch HCl bằng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  với chỉ thị metyl dacam, thực hiện 18 lần phân tích, ta tính được 18 giá trị của  $\text{N}_{\text{HCl}}$  (nồng độ đương lượng của dung dịch HCl) như sau:

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{N}_{\text{HCl}}$	1,142	1,132	1,135	1,144	1,135	1,142	1,136	1,145	1,132
N	10	11	12	13	14	15	16	17	18
$\text{N}_{\text{HCl}}$	1,139	1,138	1,134	1,133	1,137	1,138	1,139	1,132	1,142

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{18} X_i}{n} = \frac{20,475}{18} = 1,1375 \approx 1,38$$

$$\begin{aligned} S^2 &= 0,000018 \\ S &= \pm 0,0042 \end{aligned}$$

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{\pm 0,0042}{\sqrt{18}} = 0,001$$

Với p = 95%, k = 18 - 1 = 17, thì t = 2,110. Vậy giá trị trung bình thực có 95% xác suất nằm trong giới hạn là:

$$N_{HCl} = \bar{X} + S_{\bar{X}} \cdot t = 1,1375 \pm 0,001 \cdot 2,11 = 1,375 \pm 0,0021$$

nghĩa là:  $1,375 - 0,0021 < N_{HCl} < 1,375 + 0,0021$  Hay  $1,375 < N_{HCl} < 1,375$  và sai số tương đối của  $N_{HCl}$  là:

$$\delta = \pm \frac{t \cdot S_{\bar{X}} \cdot 100}{\bar{X} \sqrt{n}} = \pm 0,18\%$$

Nghĩa là ta đã xác định được  $N_{HCl} = 1,1375$  với độ chính xác  $\pm 0,18\%$ .

### VIII.2.3. Loại trừ các kết quả sai

Trong một dãy phép đo có thể thu được một số kết quả sai lầm, có hai trường hợp.

- Nguyên nhân của sai sót được biết rõ, trong trường hợp này sự loại trừ kết quả đó là hợp lý.

- Kết qua bất thường mà không phát hiện được, do đó không cho phép ta loại trừ 1 kết quả nào và khi đó phải sử dụng đến kết quả thống kê. Cách làm như sau:

Giả sử ta có một dãy n phép đo, tương ứng cho n kết quả riêng biệt, ta tính  $\bar{X}$ , S và tìm được t (tra bảng, với xác suất 95% chẳng hạn), rồi tính  $\bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t$ .

Theo quy luật thì tất cả các phép đo có xác suất p đều phải nằm trong giới hạn  $\bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t$ . Nếu kết quả nào nằm ngoài giới hạn trên được coi là sai lầm và phải loại ra.

Ví dụ: xác định % nitơ trong bông, tất cả các lần phân tích đều được thực hiện trong cùng một điều kiện và cùng người, ta có các kết quả phân tích sau:

N	1	2	3	4	5	6	7
%N	13,520	13,505	13,500	13,490	13,513	13,510	13,445
N	8	9	10	11	12	13	14
%N	13,513	13,530	13,550	13,485	13,520	13,515	13,560

- Kết quả số 7 phải loại trừ vì lần phân tích đó nhận thấy khi tiến hành phản ứng chưa hoàn toàn và dung dịch bị rơi vải một ít.

- Áp dụng toán thống kê cho 13 kết quả còn lại ta có:  $n = 13$ ,  $\bar{X} = 13,511$ ,  $S = 0,017$  với  $p = 95\%$ , tra bảng ta được  $t = 2,179$ . Vậy  $\bar{X} \pm S_{\bar{X}} \cdot t = 13,511 \pm 0,037$ .

Do đó phải loại trừ các kết quả nằm ngoài giới hạn  $13,475 < X_i < 13,548$ , nghĩa là phải loại kết quả số 10 và chỉ còn 12 phép đo là đáng tin cậy.

### VIII.2.3. Đánh giá độ đúng đắn của phương pháp (sai số hệ thống)

Giả sử ta xác định lượng thành phần trong một mẫu của một sản phẩm theo một phương pháp mới, mà thành phần của mẫu phân tích đó đã biết trước (có thể biết được nhờ vào một phương pháp chuẩn nào đó có độ chính xác cao và hầu như

không bị sai số hệ thống, hoặc mẫu phân tích là mẫu chuẩn). Để biết phương pháp mới có mắc sai số hệ thống hay không ta tiến hành như sau:

Giả sử  $X$  là giá trị đúng của thành phần cần xác định. Dựa vào phương pháp mới, ta tiến hành  $n$  lần xác định, cho ta kết quả trung bình  $\bar{X}$  và độ lệch tiêu chuẩn  $S$ , ta tính được hiệu  $d = X - \bar{X}$  và độ tin cậy thực nghiệm.

$t_{tn} = \frac{d}{S}$ , với xác suất  $p$ , tra bảng biết được  $t$ . Theo quy luật thống kê toán học:

- Nếu  $t_{tn} < t$  thì cho phép ta kết luận rằng phương pháp mới này là chính và có thể khảo sát tiếp.

- Tính độ lệch tiêu chuẩn trung bình  $S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$  và từ  $S_{\bar{X}}$  ta tính được một giá trị mới  $t'_{tn}$  khác với  $t_{tn}$  trước như sau:  $t'_{tn} = \frac{d}{S_{\bar{X}}}$ .

- Nếu  $t'_{tn} < t$  thì hiệu  $d$  đó không phải là do sai số hệ thống mà chỉ là do sai số ngẫu nhiên, và cho phép ta kết luận rằng phương pháp mới cho kết quả đồng nhất (với phương pháp chuẩn hay với mẫu chuẩn).

- Nếu  $t'_{tn} > t$  có nghĩa là hai phương pháp (mới và chuẩn) cho kết quả khác nhau. Vậy sẽ có một sai số hệ thống  $\mathcal{E} = d = X - \bar{X}$ . Và phải kể đến việc **biểu diễn kết quả phân tích**.

Ví dụ 1: Phân tích Mn trong một mẫu nước có hàm lượng Mn đã biết trước  $X = 13,370$ . Ta áp dụng một phương pháp phân tích mới để xác định hàm lượng của Mn trong mẫu nước đó, giả sử thực hiện 7 lần phân tích cho ta các kết quả sau:  $n = 7$ ;  $\bar{X} = 13,343$ ;  $S = 0,031$ .

$D = 13,37 - 13,343 = 0,027$ ;  $t_{tn} = 0,027 / 0,031 = 0,87$ ; tra bảng với  $p = 95\%$ ,  $k = 7 - 1 = 6$  ta có  $t = 2,45$ . Vậy rõ ràng  $t_{tn} < t$ .

Kết luận: phương pháp mới là chính (hợp lý).

Ta khảo sát tiếp  $S_{\bar{X}} = \frac{0,032}{\sqrt{7}} = 0,0117$ ,  $t'_{tn} = 0,027 / 0,0117 = 2,31$ .

$t'_{tn} < t$  nên cả hai phương pháp đều cho kết quả đồng nhất, do đó không có sai số hệ thống, còn sự khác nhau  $d = X - \bar{X}$  là chỉ do sai số nhẫu nhiên.

Ví dụ 2: Một mẫu chuẩn của một sản phẩm có  $X = 55,3$ . Theo một phương pháp mới, tiến hành một dãy 5 lần thí nghiệm cho ta các kết quả:  $n = 5$ ;  $\bar{X} = 53,7$ ;  $S = 0,74$ . Ta tính được  $d = X - \bar{X} = 1,6$ .

$t_{tn} = 1,6 / 0,74 = 2,16$ . Tra bảng ta có  $t = 2,78$ . Ta thấy  $t_{tn} < t$ , vậy coi phương pháp mới là chính và tiếp tục tính  $S_{\bar{X}} = \frac{0,74}{\sqrt{5}} = 0,33$ ,  $t'_{tn} = 1,6 / 0,33 = 4,85$ , rõ ràng  $t'_{tn} > t$ . Vậy kết luận rằng 2 phương pháp cho 2 kết quả khác nhau, do đó kết quả mới có một sai số hệ thống  $d = 1,6$  và phải kể đến trong việc biểu diễn các kết quả phân tích.

### VIII.2.4. Cách biểu diễn kết quả phân tích

Sau khi đã đánh giá được các kết quả phân tích định lượng thì ta cần phải viết kết quả như thế nào cho hợp lý và có ý nghĩa? Thường có thể theo quy tắc sau:

1. Trị số của kết quả phân tích X chỉ chứa lượng số có nghĩa thế nào để cho số cuối cùng nằm trong cùng bậc với số cuối của trị số sai số.

Thường là:

- Nếu số có nghĩa đầu tiên của sai số  $\mathcal{E}$  lớn hơn 3 thì  $\mathcal{E}$  được biểu diễn bởi số  $\mathcal{E}$  có một số có nghĩa. Ví dụ:  $\mathcal{E} = \pm 0,072\%$ , số có nghĩa đầu tiên là 7 ( $> 3$ ). Vậy có thể viết gọn  $\mathcal{E} = \pm 0,07\%$ .

- Nếu số có nghĩa đầu tiên trong trị số của  $\mathcal{E}$  nhỏ hơn 3 thì  $\mathcal{E}$  được viết với 2 số có nghĩa. Ví dụ:  $\mathcal{E} = \pm 2,2\%$ , số có nghĩa đầu tiên là 2 ( $< 3$ ). Vậy  $\mathcal{E}$  được viết hai số có nghĩa:  $\mathcal{E} = \pm 2,2\%$ . Hay  $\mathcal{E} = \pm 14 \text{ mg/l}$ , số đầu tiên có nghĩa là 1 ( $< 3$ ), vậy  $\mathcal{E} = \pm 14 \text{ mg/l}$ .

- Vậy giả sử kết quả phân tích có các giá trị sau:  $X = 34,284\%$  với  $\mathcal{E} = \pm 0,07\%$  thì phải viết là:  $X = 34,28\% \pm 0,07\%$  vì 0,08 (bậc phần trăm) cùng bậc với 0,07%. Hay  $X = 10,94\%$  với  $\mathcal{E} = \pm 2,2\%$  thì phải viết  $X = 10,9\% \pm 2,2\%$ . Hoặc  $768 \text{ mg/l} \pm 14 \text{ mg/l}$  thì dù sau số 8 (bậc đơn vị) còn số lẻ cũng phải bỏ đi và kết quả ghi là  $768 \text{ mg/l} \pm 14 \text{ mg/l}$ .

2. Sau khi xác định lượng số có nghĩa ta phải làm tròn kết quả theo nguyên tắc chung:

Ví dụ:  $\mathcal{E} = \pm 0,07\%$  và  $X = 34,284$  thì kết quả ghi là  $34,28\% \pm 0,07\%$ .

Nếu  $X = 34,287\%$  thì ghi là  $34,29\% \pm 0,07\%$ .

3. Tuy nhiên nếu hàm lượng  $X < 1\%$  thì sai số biểu diễn bằng con số chỉ có một số có nghĩa.

Ví dụ:  $X = 0,3423\%$  có  $\mathcal{E} = \pm 0,0238\%$

$X = 0,00635\%$  có  $\mathcal{E} = \pm 0,00128\%$

Thì sẽ biểu diễn:  $0,34\% \pm 0,02\%$ .

$0,006\% \pm 0,001\%$

4. Một số quy tắc viết số có nghĩa trong việc tính toán.

a. Khi cộng hoặc trừ trong số đó với độ chính xác thấp nhất có bao nhiêu con số có nghĩa, thì ta giữ ngần ấy con số có nghĩa sau dấu phẩy trong số thành.

Ví dụ: Khi cộng các số 0,284; 25,86; 3,5894 thì trong mỗi số chỉ giữ lại 2 con số thập phân sau dấu phẩy.

$$0,28 + 25,86 + 3,59 = 29,73.$$

b. Khi nhân hay chia trong số đó với độ chính xác thấp nhất có bao nhiêu con số có nghĩa ta cũng giữ lại ngần ấy con số có nghĩa trong số thành.

Ví dụ: xác định tỷ trọng:  $p = m / V = 28,34 / 8,4$  trong kết quả tính chỉ nên giữ lại hai con số có nghĩa  $p = m / V = 28,34 / 8,4 = 3,37$ .

c. Khi nâng lên luỹ thừa hoặc lấy căn số, trong đó số phải nâng lên luỹ thừa hoặc con số ở dưới căn số có bao nhiêu số có nghĩa thì ta cũng giữ nguyên bấy nhiêu con số có nghĩa trong kết quả. Ví dụ:  $0,25^2 = 0,0625 \approx 0,062$ .

d. Khi lấy logarit, trong số lấy logarit có bao nhiêu con số có nghĩa thì trong kết quả thu được cũng chỉ giữ nguyên bấy nhiêu con số có nghĩa trong phần lẻ của logarit.

Ví dụ:  $p = 28 / 8,4$  hay  $\lg p = \lg 28 - \lg 8,4 = 1,45 - 0,92 = 0,53$

$$\lg p = 0,53 \text{ hay } p = 3,4.$$

Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM

## PHẦN 2

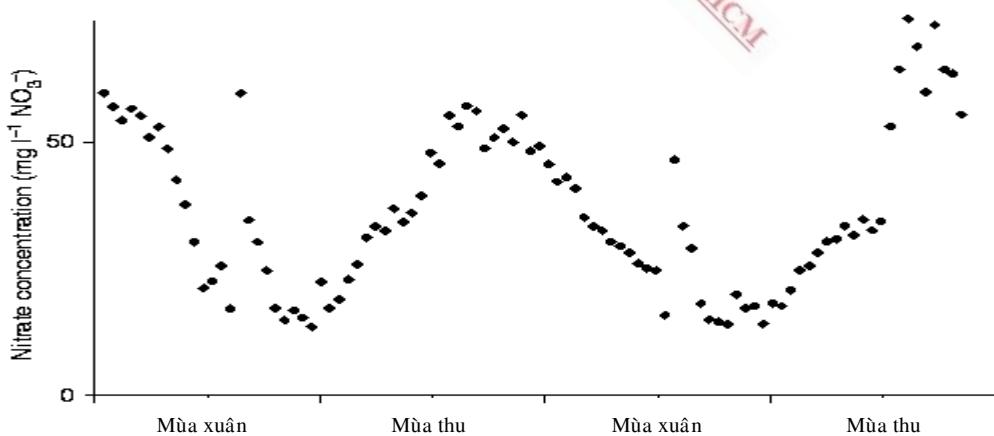
# GIỚI THIỆU CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỐI TƯỢNG MÔI TRƯỜNG

## Chương I

### NHỮNG YÊU CẦU CẦN THIẾT TRONG PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

#### I.1. TÍNH ĐẠI DIỆN CỦA MẪU

Đây là một trong những yếu tố hết sức quan trọng trong phân tích môi trường, nó quyết định đến tính chính xác của kết quả phân tích, do vậy cần phải xem xét tính đại diện của mẫu, đôi khi việc thu thập mẫu không thỏa mãn được tính biến động của môi trường và sự nhiễm bẩn có thể đối với mẫu phân tích. Ví dụ, hai sinh vật sống trong môi trường bị ô nhiễm và chịu một liều như nhau chất ô nhiễm nhưng có thể cho nồng độ khác nhau trong cơ thể sinh vật. Nồng độ dòng thải cũng bị thay đổi nếu như nhà máy không hoạt động vào ban đêm hoặc những ngày cuối tuần hoặc trong quá trình sản xuất, chất thải thải ra không liên tục. Nồng độ chất ô nhiễm cũng có thể khác nhau thậm chí ở trong các mẫu được lấy ngay tại vị trí gần đó. Với các mẫu nước và mẫu không khí, nồng độ chất ô nhiễm cũng có thể thay đổi từng giờ, từng ngày hoặc từng mùa. Hình 1.1 minh họa sự thay đổi điển hình nồng độ nitrat ở một vị trí trong dòng sông theo chu trình của các mùa trong năm. Các chất ô nhiễm có thể tìm thấy vài km phía dưới dòng chảy vì sự vận chuyển các thành phần ô nhiễm vào và ra sông và các phản ứng sinh học, hóa học trong nước sông. Rõ ràng rằng cần phải hiểu biết chi tiết và có một chiến lược lấy mẫu ở những thời gian khác nhau và từ những vị trí khác nhau để tính đến sự thay đổi nồng độ chất ô nhiễm.



Hình 1.1. *Sự thay đổi hàm lượng NO<sub>3</sub> trong nước sông theo từng mùa*

#### I.2. LUU GIỮ MẪU

Các mẫu phân tích sau khi lấy cần phải được lưu giữ sao cho nồng độ chất cần phân tích không bị thay đổi trong quá trình vận chuyển và bảo quản. Nhiều vấn đề có thể nảy sinh nếu như chất phân tích là chất dễ bay hơi, dễ phân huỷ và tham gia

phản ứng với các chất khác trong mẫu hoặc có thể lăng đọng vào thành bình đựng mẫu. Mẫu phân tích cũng có thể bị nhiễm bẩn do các nguyên tố từ thành bình hòa tan vào (các kim loại từ bình chứa bằng thủy tinh và các hợp chất hữu cơ từ bình bằng plastic). Quy trình cất giữ mẫu cũng sẽ khác nhau đối với mỗi một loại mẫu và hợp chất cần phân tích.

### I.3. CON ĐƯỜNG TỚI HẠN VÀ NHÓM TỚI HẠN

Đây là vấn đề cần phải làm sáng tỏ để tìm ra một giải pháp tốt nhất trong phân tích môi trường. Trước khi thực hiện phân tích môi trường cần phải phán đoán những con đường chất ô nhiễm có thể di chuyển trong hệ thống môi trường, phán đoán sinh vật ở dạng nào bị ảnh hưởng nhiều nhất. Đây là những bước ban đầu cần thiết cho bất kỳ một chương trình quan trắc để bảo quản mẫu. Khi chương trình quan trắc môi trường đã được xác lập, sử dụng đường tới hạn hoặc nhóm tới hạn có thể làm giảm nhẹ nhiệm vụ phân tích. **Đường tới hạn là con đường theo đó nồng độ lớn nhất chất ô nhiễm có thể tìm thấy và nhóm tới hạn là nhóm sinh vật (hoặc con người) bị nguy hại nhiều nhất ở điểm cuối đường tới hạn.** Nếu như nồng độ của hợp chất trong mẫu được lấy từ nhóm tới hạn bên trong vùng cho phép thì nồng độ đó sẽ không cao hơn nồng độ của hợp chất trong các nhóm khác.

### 1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

Chúng ta đã biết các ion và hợp chất chất ô nhiễm làm thế nào có thể tập trung trong cơ thể sinh vật thậm chí nồng độ nền chỉ trong khoảng  $\mu\text{g/l}$ . Một số các kim loại và hợp chất hữu cơ có độc tính rất cao chống lại sự phân huỷ sinh học và dễ dàng được tích lũy sinh học từ nồng độ rất thấp ví dụ hợp chất dioxin và nhóm các hợp chất PCB. Chúng thường được quan trắc thường xuyên ở mức nồng độ  $\mu\text{g/l}$ .

*Một số phương pháp phân tích xác định kim loại và hợp chất hữu cơ thường được sử dụng trong phân tích môi trường:*

*a. Các phương pháp cổ điển:* phương pháp thể tích, phương pháp trọng lượng

Phân tích thể tích (chuẩn độ) là một trong những phương pháp phân tích cổ điển với tốc nhanh, chính xác và sử dụng các thiết bị đơn giản, không đắt tiền. Phương pháp này có thể xác định trực tiếp đặc tính chung nhất của mẫu ví dụ như độ cứng của nước. Tuy nhiên giới hạn phân tích của phương pháp thể tích lại bị hạn chế. Kỹ thuật phân tích trọng lượng có thể rất chính xác nhưng rất dễ bị ảnh hưởng bởi các chất khác. Người phân tích cần phải có tay nghề cao. Phân tích trọng lượng tiêu tốn nhiều thời gian vì sử dụng quá nhiều thao tác như kết tủa, lọc và làm khô. Kỹ thuật phân tích trọng lượng được sử dụng để kiểm tra kỹ thuật phân tích thể tích.

*b. Các phương pháp dụng cụ*

Các phương pháp phân tích dụng cụ thích hợp cho phân tích các chất có nồng độ thấp. Vùng làm việc tuyến tính (nghĩa là vùng trong đó số ghi của thiết bị tỷ lệ thuận với nồng độ) của các thiết bị ở mức  $\text{mg/l}$ , thường tương ứng rất gần với nồng

độ của môi trường. Phân tích dụng cụ được sử dụng trong phân tích môi trường gồm các phương pháp:

- Các phương pháp đo sắc ký
- Các phương pháp đo phổ
- Các phương pháp điện hóa

Trong đa số trường hợp khi phân tích các mẫu môi trường, các phương pháp phân tích nêu trên có thể đảm bảo được độ nhạy phân tích và ít mất thời gian chuẩn bị mẫu. Quá trình làm giàu hoặc phân tách chất gây ảnh hưởng chất phân tích trong mẫu cũng có thể được thực hiện để làm giảm độ nhạy phân tích. Sơ đồ chung (Hình 1.2) cho phân tích mẫu môi trường bằng phương pháp phân tích dụng cụ như sau:



Hình 1.2. Sơ đồ tiến trình phân tích mẫu môi trường

## 1.5. LỰA CHỌN PHÒNG THÍ NGHIỆM HOẶC PHÂN TÍCH TẠI HIỆN TRƯỜNG

Phần lớn phép phân tích các chỉ tiêu trong mẫu nước hoặc trong mẫu rắn (đất, đá, sinh học) được tiến hành trong phòng thí nghiệm. Tuy nhiên có những tình huống phải tiến hành phân tích ngoài hiện trường, ví dụ phân tích không khí thường tiến hành ngay tại điểm thu mẫu.

Có những sự khác biệt về quá trình tiến hành phân tích cũng như thời gian, chất lượng phân tích trong phòng thí nghiệm và ngoài hiện trường. Trong phòng thí nghiệm, phép phân tích được tiến hành ở điều kiện tối ưu và điều này sẽ cho những kết quả chính xác hơn. Vì phép phân tích tiến hành ở một nơi, trên cùng một thiết bị phân tích cho nên các kết quả thu được đạt độ tin cậy cao hơn. Một trong những hạn chế của phân tích tại phòng thí nghiệm là quá trình thu mẫu và vận chuyển mẫu từ địa điểm xa phòng thí nghiệm nên việc cho những kết quả không kịp thời, kết quả nhiều khi bị sai số vì những biến đổi hoặc nhiễm bẩn trong thời gian vận

chuyển và lưu giữ. Điều hết sức đặc biệt là giá thành phân tích trong phòng thí nghiệm rất cao.

Phân tích hiện trường sẽ cho kết quả ngay lập tức mặc dù điều kiện phân tích không được tối ưu. Độ chính xác và tin cậy của phép phân tích sẽ thấp hơn các kết quả trong phòng thí nghiệm nhưng ảnh hưởng gây ra sai số của quá trình vận chuyển và cất giữ mẫu bị loại trừ.

Phân tích ngoài hiện trường có thể sử dụng các thiết bị sau đây:

- Thiết bị kiểm tra xách tay đối với các ion hoặc hợp chất đặc biệt, những thiết bị này thường sử dụng để phân tích nhanh các chỉ tiêu trong nước.
- Các thiết bị quan trắc phức tạp có thể di động (Phòng thí nghiệm di động) để phân tích và đánh giá chất lượng không khí, chất lượng nước hoặc các chất phóng xạ.
- Thiết bị kiểm tra tự động hoạt động liên tục để phân tích khí thải từ các nguồn thải và có thể có hệ thống báo động khi nồng độ chất ô nhiễm vượt quá mức cho phép.

## **1.6. BẢO HÀNH CHẤT LƯỢNG PHÂN TÍCH**

Chúng ta biết rằng chất ô nhiễm có thể tồn tại trong môi trường với nồng độ  $\leq \mu\text{g/l}$  và có thể thay đổi nhanh chóng ở mức nồng độ này. Mẫu phân tích có thể là mẫu nước, mẫu không khí, chất rắn hoặc sinh vật sống. Do vậy, một điều hết sức quan trọng là phương pháp phân tích và kết quả phân tích phải được tin cậy, nghĩa là:

- Phương pháp sử dụng phải được công nhận trước khi nghiên cứu phân tích, nghĩa là các thí nghiệm phân tích đã được thực hiện một cách hoàn hảo và cho những kết quả chính xác đối với loại mẫu cần phân tích.
- Có một số chỉ dẫn sai số cố hữu (tức là sai số hệ thống hay khách quan) của phương pháp.

Nếu chúng ta quan tâm đến sự chính xác của kết quả phân tích thu được thì rõ ràng rằng sự quan tâm đó phải liên tục suốt cả quá trình từ lúc thu mẫu cho đến khi công bố kết quả phân tích. Sự chính xác của các kết quả phụ thuộc vào những yếu tố sau đây:

- Quy trình lấy mẫu phải thu được mẫu có tính đại diện.
- Mẫu không bị nhiễm bẩn hoặc bị thay đổi thành phần trong quá trình cất giữ.
- Không có sự nhiễm bẩn mẫu bên trong phòng thí nghiệm hoặc trong thời gian phân tích.
- Hạn chế tối mức thấp nhất mất mát trong quá trình chuẩn bị mẫu (phân huỷ, tách hóa học, làm giàu...).

- Không có sự ngăn cản trong bước phân tích sau cùng từ các thành phần khác trong mẫu.
- Các kết quả được tính toán một cách chính xác và được lưu trữ cho sự tham khảo trong tương lai.

Đảm bảo chất lượng (quality Assurance – QA) và kiểm tra chất lượng (Quality Control – QC) là hai khái niệm luôn gắn liền với nhau và luôn được thực hiện ở tất cả các phòng thí nghiệm phân tích môi trường trên thế giới. Mặc dù có những định nghĩa khác nhau về QA và QC giữa các tổ chức và các nước, nhưng đều phải tuân theo những chấp nhận chung sau đây về QA, QC:

- QA là toàn bộ phương luận cần thiết để tối thiểu các sai số tiềm tàng. (các ví dụ về QA đưa ra trong Bảng 2.1)
- QC là các phép đo được sử dụng để đảm bảo tính giá trị của các kết quả riêng biệt.

Bảng 1.1. Một số ví dụ về quy trình đảm bảo chất lượng

- Các quy trình lấy mẫu và cất giữ mẫu phải đảm bảo rằng đó là mẫu có tính đại diện, không thay đổi về thành phần khi chuyển tới phòng thí nghiệm.
- Lặp lại vài lần việc lấy mẫu và phân tích.
- Ghi rõ đặc điểm chi tiết trong sơ đồ phân tích đối với độ sạch của tác nhân và tình trạng sạch của thiết bị.
- Kiểm tra nhiều lần về hoạt động của thiết bị.
- Độ vết trong dung dịch chuẩn bất kỳ được sử dụng. Điều này có nghĩa rằng nồng độ đưa ra trong dung dịch chuẩn nhất thiết phải được kiểm tra lại các chuẩn gốc của Quốc tế.
- Trong mỗi một mẻ phân tích cần đưa vào một vài lần chất phân tích đã biết trước nồng độ (phương pháp thêm) để xác nhận độ tin cậy của phương pháp và cần phân tích mẫu trắng trong mẻ phân tích này. Mẫu trắng là mẫu được tạo ra có thành phần gần như mẫu phân tích ngoại trừ chất cần phân tích.

## 1.7. LỰA CHỌN PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THÍCH HỢP

Đối với công việc quan trắc môi trường thường xuyên, cần phải lựa chọn các phương pháp chuẩn có sẵn trong nước hoặc các tổ chức Quốc tế. Các phương pháp này không chỉ đưa ra quy trình phân tích một cách chi tiết mà phạm vi áp dụng (khoảng nồng độ và loại mẫu), giới hạn xác định và những sai số thường gặp phải.

Một số các tổ chức thường đưa ra các phương pháp phân tích chuẩn sau đây:

- Hiệp hội kiểm tra và các vật liệu của Mỹ
- Viện tiêu chuẩn của Anh
- Cơ quan bảo vệ môi trường của Mỹ
- Cơ quan tiêu chuẩn Quốc tế

Đối với công việc kiểm tra ít thường xuyên hơn, các phương pháp phân tích có thể tìm thấy trong các công trình khoa học tương tự như công việc đang tiến hành. Các kỹ thuật phân tích đôi khi cũng phải được cải tiến. Ví dụ, một kỹ thuật được phát minh mà kỹ thuật đó đã được áp dụng và công nhận cho phân tích nước biển có thể áp dụng để kiểm soát nước ngọt. Tất nhiên sẽ phải xác nhận lại độ tin cậy và độ chính xác của phương pháp cho loại mẫu mới trước khi áp dụng.

## 1.8. CÁC TIÊU CHUẨN PHÒNG THÍ NGHIỆM

Công việc phân tích vẫn hoàn toàn chưa kết thúc khi chưa thực hiện được toàn bộ các vấn đề đã đề cập tới ở trên. Một số các yếu tố khác nữa cũng cần phải quan tâm:

- Sự sạch sẽ của phòng thí nghiệm
- Nhiễm bẩn các thiết bị phòng thí nghiệm và không khí từ các công việc phân tích trước đó.
- Huấn luyện **đội ngũ nhân viên**
- Thường xuyên bảo quản và chuẩn hóa thiết bị.

## Chương II

### CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NƯỚC

#### II.1. CƠ SỞ CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NƯỚC

Nước được sử dụng vào nhiều mục đích khác nhau, do vậy chất lượng nước sử dụng cũng rất khác nhau. Nước được sử dụng trong các lĩnh vực như sau:

- Nước cung cấp cho sinh hoạt
- Nước cung cấp cho công nghiệp.
- Nước thải và chôn lấp chất thải
- Nước sử dụng để nuôi trồng hải sản
- Nước tưới
- Nước phục vụ cho hàng hải
- Nước phục vụ ~~cho~~ sản xuất điện
- Nước phục vụ giải trí

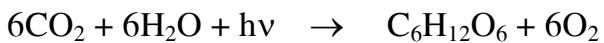
Mỗi một lĩnh vực có nhu cầu về nước đều yêu cầu chất lượng, thành phần và độ sạch khác nhau của nước nên cần phải phân tích để xác định thành phần các chất trong nước phù hợp cho mục đích sử dụng. Quá trình phân tích sẽ được tiến hành từ những phép thử đơn giản nhất đến các phân tích phức tạp ở ngoài hiện trường và trong phòng thí nghiệm. Các nguồn nước trong tự nhiên được tìm thấy ở nhiều dạng khác nhau: nước sông, nước hồ, nước ngầm, nước biển và nước mưa. Nước tồn tại ở thể rắn như băng tuyết và thể hơi trong không khí. Các tạp chất trong nước cũng thay đổi và rất khác biệt phụ thuộc vào cấu tạo địa chất mà dòng nước chảy qua, phụ thuộc vào các hoạt động của con người và sinh vật. Một số các thành phần chính thường tìm thấy trong nước tự nhiên là:

- Các ion có nguồn gốc từ các muối vô cơ khá phổ biến trong tự nhiên ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...).
- Các ion (chủ yếu là các ion của kim loại chuyển tiếp) bắt nguồn từ các muối vô cơ ít phổ biến hơn, có thể do quá trình trích ly từ các khoáng vật.
- Các vật liệu rắn không tan hoặc là từ sự phân huỷ của thực vật hoặc các phần tử vô cơ từ trầm tích hoặc đá bị phong hóa.
- Các hợp chất tan hoặc keo có nguồn gốc từ sự phân huỷ của thực vật.
- Các khí hòa tan.

Khí hòa tan xảy ra qua sự tiếp xúc của nước với không khí và qua sự hô hấp, tổng hợp quang hóa của rong rǎo. Sông có dòng nước chảy mạnh và hỗn loạn thường được bão hòa không khí. Sự hô hấp của động vật thuỷ sinh giải phóng ra năng lượng từ thực phẩm, tiêu thụ oxi và sinh ra khí Cacbonic theo sơ đồ:



Phản ứng tổng hợp quang hóa bởi thực vật chuyển đổi quá trình này và tạo ra các hợp chất hữu cơ và oxi từ  $\text{CO}_2$  bằng cách sử dụng ánh sáng mặt trời như là một nguồn năng lượng:



Mức oxi trong nước bị thiếu hụt bởi sự oxi hóa chậm của hữu cơ và trong một số trường hợp, các vật liệu vô cơ. Sự có mặt một lượng lớn các chất hữu cơ có khả năng oxi hóa (nước thải) là một dạng nguy hại của chất ô nhiễm trong nước sông.

Các ion thông thường trong nước tự nhiên có nồng độ trong khoảng mg/l (Bảng 3.1), các ion khác (như ion  $\text{F}^-$ ) có khoảng nồng độ thay đổi rất rộng và phụ thuộc vào các khoáng chất lắng đọng của từng vùng.

Ion  $\text{NH}_4^+$  trong nước có nồng độ nằm trong khoảng từ 0 – 2 mg/l và không bao giờ vượt quá mức nồng độ 2 mg/l vì  $\text{NH}_4^+$  nhanh chóng bị oxi hóa thành nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). Ion  $\text{NH}_4^+$  độc với cá đặc biệt khi ở dạng phân tử trung hòa ( $\text{NH}_3$ ).

Các kết quả phân tích thành phần các ion thông thường trong nước mưa, nước sông và nước biển đưa ra trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Nồng độ các ion trong nước tự nhiên

Khoảng nồng độ (mg/l)	Cation	Anion
0 - 100	$\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$	$\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-$
0 – 25	$\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+$	$\text{NO}_3^-$
0 – 1	$\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$
0 – 0.1	Các ion kim loại khác	$\text{NO}_2^-$

Nồng độ ion trong nước sông luôn luôn thay đổi do sự tương tác của nước với khí quyển và vỏ trái đất, các quá trình sinh học và hóa học xảy ra liên tục trong nước đó là chưa kể bị ô nhiễm từ các nguồn thải. Các quá trình tự nhiên ảnh hưởng đến thành phần của nước sông là:

- *Phong hóa các loại đá* làm tăng hàm lượng muối vô cơ. Thành phần này cũng bị ảnh hưởng bởi sự tương tác với các vật liệu ở dưới đáy sông. Các loại đất sét thường được tìm thấy ở đáy sông là chất trao đổi ion tự nhiên.
- *Trầm tích hóa các vật liệu lơ lửng* quá trình này thường xảy ra phía dưới dòng chảy.
- *Ảnh hưởng của sự sống thủy sinh*, tiêu thụ và sản sinh ra oxi, cacbonic bởi thực vật. Thực vật sống cũng hấp thụ chất bổ dưỡng (bao gồm nitrat và phosphat) cần thiết để phát triển.

- *Sức khí* sự tạo ra oxi bởi thực vật không chỉ là phương pháp làm cho khí đi vào trong nước. Có sự truyền khí liên tục giữa khí quyển và nước có thể bổ sung lượng oxi bị lấy đi bởi sự oxi hóa của các chất hữu cơ.
- *Hóa hơi* và *bay hơi* các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử tương đối thấp có áp suất hơi cao và dễ bị thoát ra khỏi nước. Bản thân nước cũng bị bay hơi (tốc độ bay hơi phụ thuộc vào nhiệt độ chung quanh). Nước bị mất do bay hơi đã làm tăng thêm nồng độ tất cả các chất hòa tan trong nước.

Một trong những nguồn nước hiện nay đang được khai thác sử dụng khá phổ biến đó là nước ngầm. Nước ngầm có thể có nồng độ muối lớn hơn nước bề mặt do các khoáng chất bị hòa tan. Trong quá trình di chuyển trong lòng đất, nước sẽ tiếp xúc với các vật liệu hữu cơ có khả năng phân huỷ làm giảm hàm lượng oxi trong nước.

### **II.1.1. Lấy mẫu nước**

Mẫu được lấy (thường chỉ từ 250 – 500 ml) nhưng phải đại diện cho toàn bộ lượng nước quan trắc và được bảo quản sao cho không bị thay đổi trong thời gian vận chuyển và lưu giữ.

- Trước khi bắt đầu chương trình lấy mẫu phải đưa ra quyết định cần phân tích cái gì. Kỹ thuật phân tích sử dụng có ảnh hưởng đến thể tích, kích thước mẫu, dạng bình đựng mẫu và phương pháp lưu giữ mẫu.
- Quyết định về chương trình lấy mẫu theo ngày, mùa vì nồng độ các thành phần thay đổi liên tục.

*Theo mùa* – nồng độ chất ô nhiễm bị ảnh hưởng bởi các quá trình phát triển tự nhiên.

*Theo tuần* – chất ô nhiễm có thể chỉ thải ra từ các cơ sở sản xuất trong những ngày làm việc trong tuần.

*Theo ngày* – nồng độ của một số thành phần có thể bị thay đổi vì các quá trình sinh học cần sự có mặt ánh sáng mặt trời.

- Quyết định tổng số mẫu cần phải lấy, cần nhớ rằng mỗi một vị trí phải lấy mẫu kép. Cần phải xem xét và điều chỉnh số lượng mẫu lấy phân tích với khả năng và thời gian phân tích của phòng thí nghiệm.
- Quyết định vị trí lấy mẫu và dụng cụ lấy mẫu. Lấy mẫu nước bề mặt đòi hỏi dụng cụ đơn giản (lấy trực tiếp trong lọ hoặc thùng) nhưng nước bề mặt không phải là vị trí tốt cho lấy mẫu vì nó không mang tính đại diện cao và cũng có thể bị ô nhiễm bởi chất ô nhiễm bề mặt. Để tránh sự ô nhiễm bề mặt có thể sử dụng dụng cụ lấy mẫu mô tả trong Hình 2.1. Mẫu nước được lấy ở dưới bề mặt trong dòng chảy chính và cùng một độ sâu.

- Nếu như quan trắc ảnh hưởng chất thải vào sông, mẫu nên được lấy đủ xa ở phía dưới dòng chảy để cho chất thải đủ thời gian hòa trộn hoàn toàn với nước sông.
- Quyết định về thể tích mẫu sẽ lấy về phòng thí nghiệm và bình lưu giữ mẫu. Bình lưu giữ mẫu thông thường bằng thuỷ tinh nếu bằng vật liệu hữu cơ rất dễ làm nhiễm bẩn mẫu do các vi lượng từ thành bình. Lượng mẫu chứa trong bình như thế nào cũng là điều hết sức quan trọng. Nếu phân tích các chất hữu cơ dễ bay hơi hoặc khí hòa tan thì mẫu phải luôn luôn đổ đầy bình. Đối với các chất khác thì không cần đổ đầy hoàn toàn và có thể dễ dàng lắc trộn trước khi phân tích. Trong giai đoạn này cũng cần phải kiểm tra tất cả các dụng cụ và thiết bị lấy mẫu để đảm bảo rằng mẫu không bị nhiễm bẩn từ chúng.
- Quyết định phương pháp lưu giữ mẫu. Các phương pháp tiêu chuẩn có sẵn cho hầu hết các chất để hạn chế tối thiểu sự mất chất phân tích. Phương pháp thay đổi tương ứng với các tính chất vật lý và hóa học của các chất.

Ví dụ:

- Nitrat – giữ ở  $4^{\circ}\text{C}$  để làm chậm sự phân huỷ sinh học.
- Thuốc bảo vệ thực vật – giữ trong bóng tối để tránh phân huỷ quang hóa.
- Các ion kim loại – axit hóa mẫu để ngăn cản sự hấp phụ ion kim loại lên thành bình.
- Phenol – thêm hydroxit để làm chậm sự bay hơi.

Đối với một số chất phân tích như nhu cầu oxi sinh hóa thì phân tích càng nhanh càng tốt sau khi lấy mẫu và cần giữ mẫu nơi mát trong quá trình vận chuyển.

Các nhà nghiên cứu môi trường mong muốn quan trắc sự dao động có tính quy luật về nồng độ chất ô nhiễm trong các thời gian khác nhau. Nếu như cần phải quan trắc trong thời gian dài, chương trình lấy nhiều mẫu cần phải được thực hiện ở cùng một giai đoạn của mỗi một chu kỳ. Ngược lại, quan trắc sự thay đổi trong thời gian ngắn chỉ cần lấy một số ít mẫu ở mỗi chu kỳ.

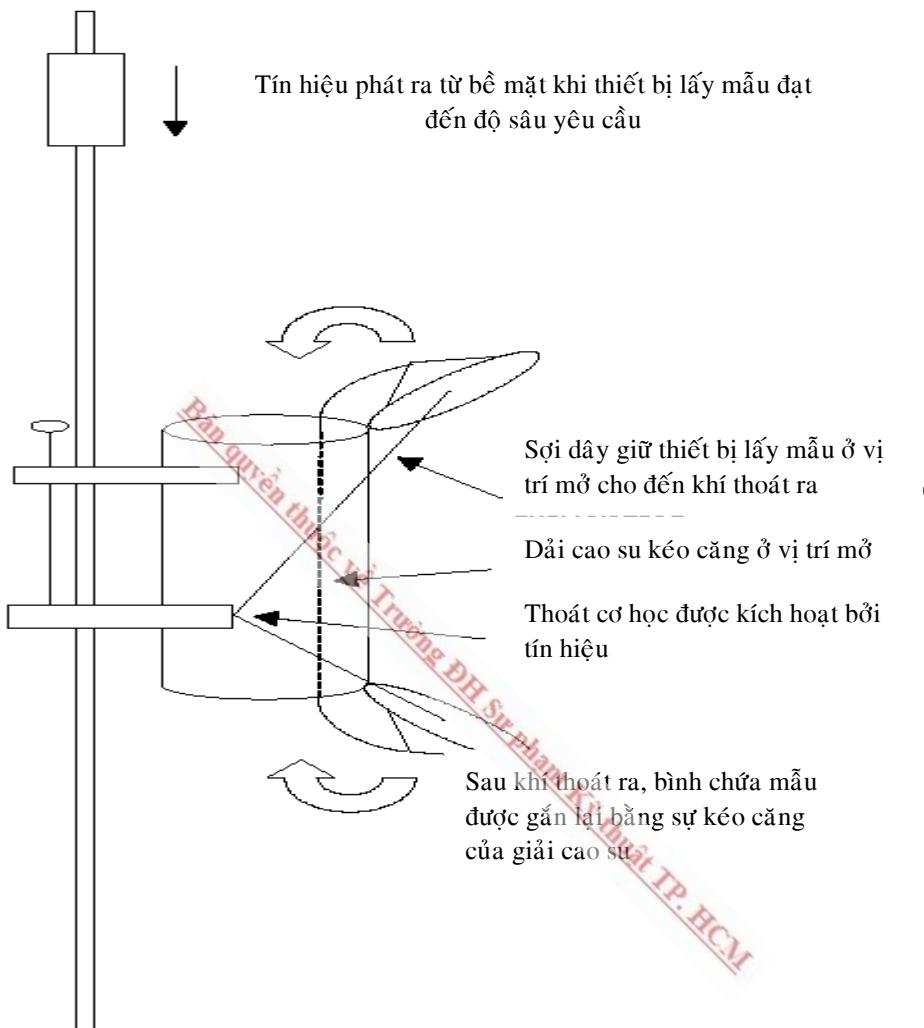
Ví dụ, để quan trắc sự thay đổi có tính quy luật của hai chất:

- Oxi hoà tan;
- Nitrat;

Oxi được tạo ra bởi sự tổng hợp quang hóa vào ban ngày nhưng bị tiêu thụ bởi hô hấp hoặc bởi oxi hóa các chất hữu cơ một cách liên tục vào cả ban ngày và ban đêm. Như vậy, lượng oxi cần thiết cho các động thực vật thuỷ sinh sẽ bị thiếu hụt. Lượng oxi thiếu hụt sẽ được bổ sung từ không khí.

Sự thay đổi nồng độ nitrat tương đối phức tạp. Nitrat là chất bổ dưỡng cần thiết cho sự phát triển của thực vật và nếu như không có bổ sung thì hàm lượng nitrat sẽ

giảm xuống vào mùa xuân và tăng lên vào mùa đông. Tuy nhiên, nếu như nông dân sử dụng quá nhiều phân bón chứa nitrat ở cánh đồng gần kề với dòng nước thì nitrat trở thành phần chính trong nước sông.



Hình 2.1. Dụng cụ lấy mẫu nước

## II.2. XÁC ĐỊNH CHẤT LƯỢNG NƯỚC

### II.2.1. Chất rắn lơ lửng

Bất kỳ một loại nước tự nhiên nào cũng chứa một số chất rắn lơ lửng nhưng thường là những hạt có kích thước rất bé nên không thể dễ dàng nhìn thấy (trừ trường hợp nước chứa quá nhiều chất rắn lơ lửng và màu trở nên đục và hầu như không có sự sống nhìn thấy được có thể tồn tại). Các hạt lơ lửng sẽ gây ra những phiền toái về tính chất vật lý của nước:

- Hạt lơ lửng làm giảm sự truyền ánh sáng trong nước dẫn đến làm chậm quá trình tổng hợp quang hóa trong thực vật.

- Trong những đoạn sông, dòng nước chảy ít hỗn độn, các hạt lơ lửng có thể bị sa lắng làm ngạt thở các động vật sống ở vùng đáy.

### **II.2.2. Nhu cầu oxi và oxi hòa tan**

Tất cả sự sống của động vật ở dưới sông đều phụ thuộc vào sự có mặt của oxi. Chúng ta đã biết rằng sự có mặt của các hợp chất hữu cơ có thể giảm lượng oxi trong nước bởi quá trình oxi hóa. Thực chất đây là một quá trình của vi sinh vật gọi là phân rã ưa khí. Sự chuyển đổi các nguyên tố đa lượng có mặt trong thực vật (C, H, N, S) thành  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  tương ứng.

Khi không có mặt oxi trong nước, các vật liệu hữu cơ vẫn bị phân huỷ đó là những vật liệu khử và quá trình này là quá trình của vi sinh vật phân huỷ khí. Trong trường hợp này sản phẩm cuối cùng là  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  và  $\text{H}_2\text{S}$ .

Độ tan của oxi trong nước rất thấp. Nước bão hòa ở  $25^\circ\text{C}$  và 1 atm chứa 8.54 mg/l oxi. Độ nhạy cảm của cá với nồng độ thấp của oxi phụ thuộc vào từng loài. Cá trích chỉ sống được trong điều kiện nước bão hòa oxi, cá hồi khoảng 1,5 mg/l, trong khi đó, cá chép có thể sống được ở mức 0,3mg/l oxi. Sự thiếu hụt oxi trong nước không những do có mặt các hợp chất hữu cơ mà còn sự tồn tại của sắt dưới dạng ion  $\text{Fe}^{2+}$  làm giảm lượng oxi bởi quá trình oxi hóa thành  $\text{Fe}^{3+}$ .

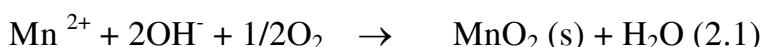
Có hai cách kiểm tra trong phân tích có thể sử dụng để quan trắc môi trường nước đối với oxi:

1. Đo trực tiếp nồng độ oxi trong mẫu. Các số liệu thu được có tính chỉ thị cho sự lành mạnh của dòng sông ở vị trí đặc biệt và ở thời điểm lấy mẫu.
2. Đo lượng vật chất ở thời gian đã cho biểu hiện sự thiếu hụt mức oxi trong nước, nhu cầu oxi, và cho chỉ thị khả năng thiếu hụt oxi sẽ xảy ra nếu như lượng oxi không được bổ sung.

### **II.2.3. Oxi hòa tan (DO)**

Xác định oxi hòa tan có thể sử dụng hai phương pháp hoặc là phương pháp chuẩn độ (phương pháp Winkler) hoặc bằng cách sử dụng điện cực nhạy với oxi hòa tan. Kết quả của oxi hòa tan được biểu diễn theo nồng độ (mg/l) hoặc phần trăm của oxi bão hòa hoàn toàn.

Trong **phương pháp Winkler**, oxi được giữ lại ngay lập tức sau khi lấy mẫu bởi phản ứng với  $\text{Mn}^{2+}$ . Thêm Mn (II) sulphat cùng với hỗn hợp natri iodit/ azide:



Sự có mặt của azide là để ngăn cản ảnh hưởng của ion nitrit có thể oxi hóa ion  $\text{Mn}^{2+}$ . Bình đựng mẫu nước phải được đổ đầy để đảm bảo không có sự bổ sung của oxi không khí. Sau khi vận chuyển đến phòng thí nghiệm, mẫu được axit hóa với axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hoặc axit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

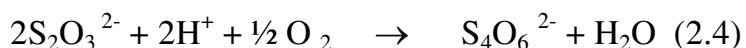
Phương trình phản ứng xác định oxi hòa tan như sau:



Lượng iot giải phóng được chuẩn độ với dung dịch thiosulphat sử dụng hồ tinh bột làm chỉ thị:

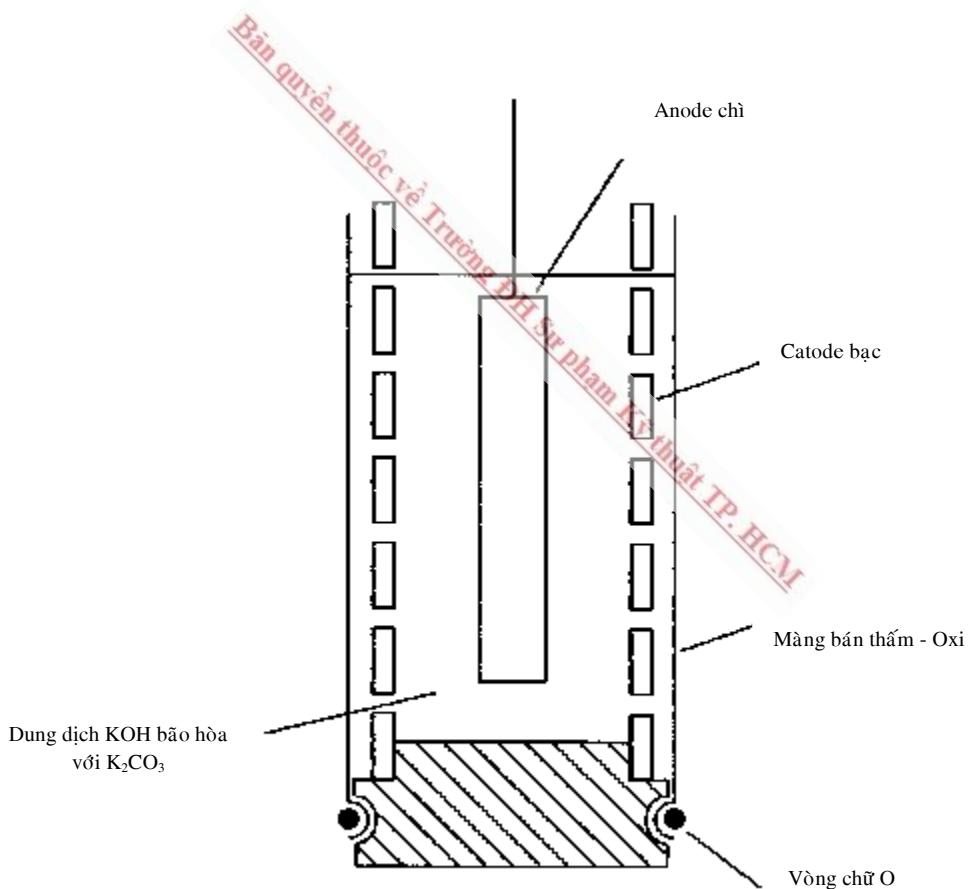


Phương trình đầy đủ:



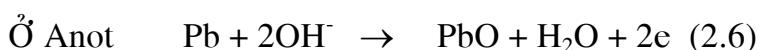
Theo phương trình (2.4) thì cứ 4 mol thiosulphat tương đương với 1 mol oxi trong mẫu.

**Phương pháp điện cực** được sử dụng để đo oxi hòa tan ngoài hiện trường cũng có thể sử dụng ở trong phòng thí nghiệm để xác định nhu cầu oxi sinh hoá bằng thiết bị pin Mackereth (Hình 2.2) dưới đây:



Hình 2.2 Sơ đồ của pin Mackereth

Cơ chế hoạt động của pin Mackereth là dòng điện sinh ra tỷ lệ với tốc độ khuếch tán của oxi qua màng, hay tỷ lệ với nồng độ của oxi trong mẫu. Các phản ứng xảy ra trong pin như sau:



Dụng cụ thường đọc hàm lượng oxi trực tiếp theo thang đo từ 0 – 100% bão hòa và được chuẩn bằng cách đo 100 % nước được sục khí hoàn toàn và 0% nước không chứa oxi (natri sunphit được thêm vào nước). Chuẩn thiết bị phải được tiến hành trước mỗi lần sử dụng điện cực.

#### II.2.4. Nhu cầu oxi sinh hóa

**Nhu cầu oxi sinh hóa (BOD).** Phương pháp sử dụng đo nhu cầu oxi sinh hóa để cố gắng sao chép lại điều kiện oxi hóa xảy ra trong môi trường (lượng oxi do vi sinh vật sử dụng). Quá trình xác định BOD gồm các bước sau: bước một là xác định mức oxi hòa tan của mẫu nước đã được làm thoáng khí hoàn toàn bằng các phương pháp đã giới thiệu ở phần trên. Phép đo được lặp lại ở mẫu đó sau năm ngày để mẫu trong bóng tối trong bình chứa đầy mẫu ở một điều kiện tiêu chuẩn tối ưu để làm gia tăng hoạt động của vi sinh vật (nhiệt độ 20°C, pH trong khoảng 6,5 – 8,5) và thêm vào các muối khoáng làm chất bổ dưỡng như là muối của Ca, Mg, Fe (III) và phosphat). Để loại trừ khí clo có trong mẫu (là chất khử trùng làm giảm sự phát triển của vi sinh vật) một lượng natri bisulphit sẽ được thêm vào.

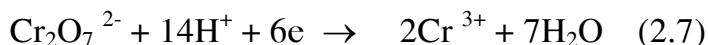
Nếu như mẫu có nhu cầu oxi cao, cần phải pha loãng với nước đã được làm thoáng khí (biết hàm lượng oxi hòa tan). Một cách lý tưởng là 30% hoặc nhiều hơn lượng oxi còn lại trong mẫu phân tích. Dung dịch pha loãng cũng chứa đồng thời các muối khoáng giống như ban đầu.

Nếu mẫu phân tích không bị pha loãng thì BOD sẽ được tính như sau:

$$BOD = (nồng độ oxi ban đầu - nồng độ oxi cuối) mg/l.$$

**Nhu cầu oxi hóa học (COD),** xác định nhu cầu oxi hóa học, liên quan đến các kỹ thuật bao gồm phản ứng của mẫu với lượng dư tác nhân oxi hóa. Sau thời gian mẫu bị phá hủy hoàn toàn, nồng độ của tác nhân oxi hóa được phân tích bằng phương pháp đo phổ hoặc bằng phương pháp chuẩn.

**Đo giá trị dicromat hai giờ.** Ở đây mẫu được hồi lưu với lượng dư kali dicromat trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc trong thời gian hai giờ:



Bạc sulphat có thể được thêm vào để xúc tác quá trình oxi hóa của các rượu và các axit trọng lượng phân tử thấp.

Ion clo gây ảnh hưởng hiệu ứng dương bởi phản ứng:

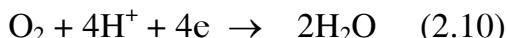


Để loại trừ ảnh hưởng của ion clo cần phải thêm thuỷ ngân (II) sulphat để tạo phức cloro thuỷ ngân.

Chuẩn lượng dư dicromat có thể sử dụng dung dịch chuẩn sắt (II) amonisulphat. Phản ứng xảy ra như sau:



Phương trình oxi hóa bởi oxi như sau:



Từ phương trình (2.10) và (2.7) có thể thấy rằng một mol  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  tiêu thụ 6 mol electron để tạo ra 2 mol  $\text{Cr}^{3+}$ . Một mol  $\text{O}_2$  tiêu thụ 4 mol electron để tạo ra  $\text{H}_2\text{O}$ , do vậy một mol  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  tương đương với 1,5 mol  $\text{O}_2$ .

**Phương pháp xác định bằng Permanganat** Trong phương pháp permanganat, lượng dư kali permanganat được thêm vào ở điều kiện đặc biệt. Quá trình thêm trong khoảng vài phút khi mẫu đang đun trên bếp cách thuỷ hoặc có khi vài giờ ở nhiệt độ phòng. Permanganate không phản ứng hết có thể được xác định bằng phương pháp chuẩn độ ví dụ chuẩn độ bằng dung dịch thiosulphat sau khi một lượng  $\text{I}_2$  giải phóng ra trong phản ứng của permanganat với KI:



**Mối quan hệ của nhu cầu oxi với các nồng độ đặc trưng.** Nếu như chỉ một hợp chất hữu cơ có mặt trong nước và các phản ứng oxi hóa xảy ra hoàn toàn, các phương pháp trên sẽ cho phép đo chính xác nồng độ của oxi. Xác định lượng đã biết của một chất đơn độc có thể sử dụng trong phòng thí nghiệm để kiểm tra quy trình thực nghiệm. Kali hydrogenphthalate thường được sử dụng. Hợp chất này bị oxi hóa tương ứng theo phương trình:



## II.2.5. Tổng cacbon hữu cơ

Phương pháp xác định nhu cầu oxi không thể đánh giá chính xác tổng các chất hữu cơ (TOC) trong nước. Tuy nhiên, có thể xác định TOC bằng cách oxi hóa vật liệu hữu cơ thành  $\text{CO}_2$  sau khi trước đó đã axit hóa để loại trừ ảnh hưởng của carbonat:

- (i) Bơm một lượng nhỏ nước vào dòng khí đi qua ống được đun nóng để tiến hành oxi hóa. Phép đo sử dụng kỹ thuật này có thể xác định ở mức mg/l.
- (ii) Oxi hóa ướt bằng cách sử dụng potassium peroxydisulfate ở nhiệt độ phòng hoặc nhiệt độ cao. Phương pháp này có độ nhạy 100 lần lớn hơn độ nhạy oxi hóa bằng ống nhiệt.

Carbondioxid có thể đo bằng cách cho hấp thụ trong dung dịch và đo độ dẫn điện của nó, hoặc bằng khử thành methan và phân tích khí này bằng đo ion hóa ngọn lửa. Hoặc bằng đo trực tiếp bằng phô hồng ngoại.

Hiện nay người ta đang sử dụng việc đo TOD để thay thế đo BOD và các nhu cầu oxi khác vì nó có những ưu điểm:

- Kỹ thuật phân tích nhanh

- Có độ lặp lại cao
- Dễ dàng tự động hóa hoặc là trong phòng thí nghiệm hoặc là quan trắc liên tục của dòng thải.

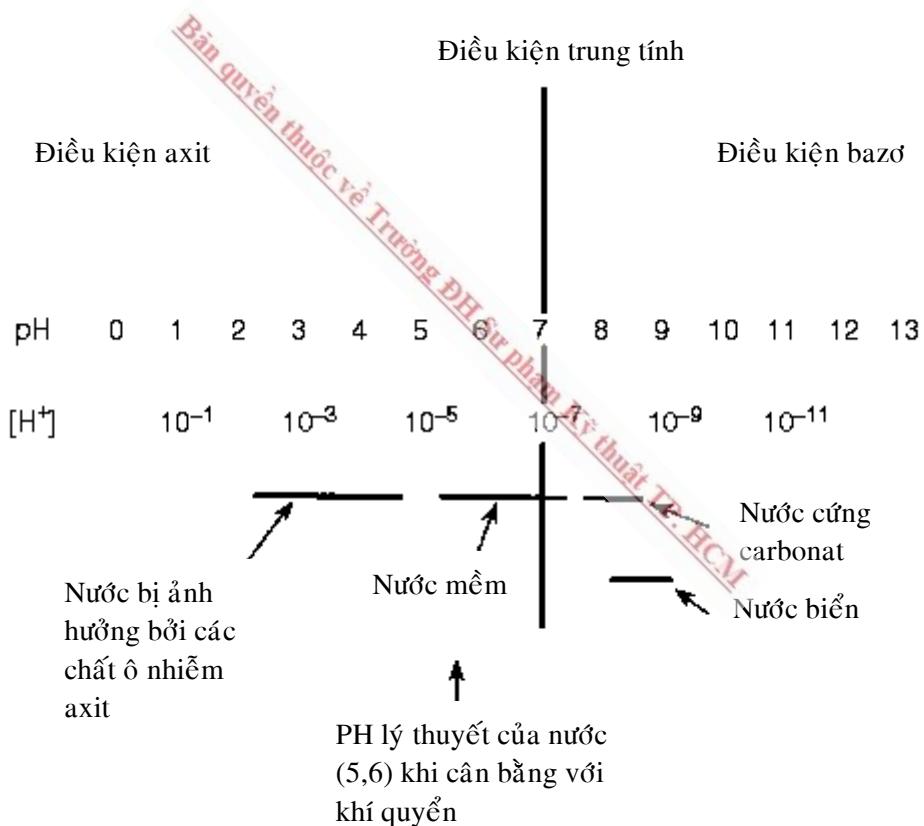
### II.2.6. pH, độ axit và độ kiềm

pH liên quan với số ion hydro trong dung dịch bởi mối liên hệ sau:

$$pH = -\log_{10}a(H^+) \quad (2.13)$$

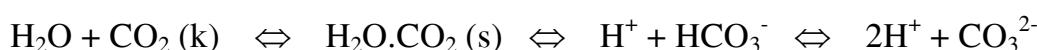
Trong đó  $a(H^+)$  là hoạt độ của ion Hydro.

Khi nồng độ ion Hydro thấp và hoạt độ ion nhỏ, hoạt độ ion Hydro xấp xỉ tương đương với nồng độ ion Hydro. Một số giá trị pH tìm được trong mẫu nước môi trường đưa ra trong Hình 2.3.

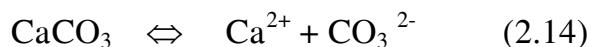


Hình 2.3 Vùng pH đặc trưng của các loại nước môi trường

Nước mưa tự nhiên không bị ô nhiễm hơi có tính axit vì sự có mặt của CO<sub>2</sub> hòa tan:



Độ cứng của nước là do sự có mặt các ion kim loại đa hóa trị như là Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Xuất hiện từ sự hòa tan các khoáng chất. Ví dụ sự hòa tan của đá vôi và làm cho nước có tính kiềm nhẹ:



Ảnh hưởng sinh học khi thay đổi pH hầu như có thể dễ dàng nhận thấy bởi sự nhạy cảm của các loài cá nước ngọt với điều kiện axit. Lượng cá hồi sẽ giảm xuống khi pH dưới 6,5; cá chình dưới 5,5. Sự sống bị tiêu diệt dần dần có thể là vì thay đổi pH trong khoảng nhỏ hơn một đơn vị.

Quy trình điển hình để đo pH bao gồm chuẩn với hai dung dịch đệm trong khoảng pH mong đợi của mẫu, sau đó là đo pH của mẫu.

Độ kiềm và độ axit của nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ và bằng lượng axit hoặc bazơ tiêu tốn để làm thay đổi pH của mẫu tới pH = 4,5 tương ứng với điểm cuối của methyl da cam. Đo độ axit hoặc độ bazơ của nước theo quan điểm hóa học là đo dung dịch đệm (chống lại sự thay đổi pH) của nước. Chống lại thay đổi pH là kết quả của sự có mặt ion carbonat hoặc hydrogencarbonat. Đơn vị của độ kiềm và độ axit biểu diễn theo mg/l của CaCO<sub>3</sub>.



## II.2.7. Độ cứng của nước

Có thể nhận biết khi nước có độ cứng cao:

- Lắng đọng chất rắn màu trắng khi nước được đun sôi trong bình đun. Sự lắng đọng có thể gây ra tắc ống dẫn nước nóng và làm giảm hiệu quả dẫn nhiệt.
- Tạo thành cặn bã khi bột xà phòng cho vào nước. Đôi khi có những vệt bẩn tạo ra khi giặt quần áo. Xà phòng không có tác dụng tẩy rửa với nước có độ cứng.

Độ cứng của nước là do sự đóng góp chủ yếu các ion kim loại Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Các ion kim loại khác như Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> cũng đóng góp làm tăng độ cứng cho nước như chỉ là một phần rất nhỏ. Các ion kim loại nhóm chuyển tiếp tạo ra các vết màu đối với quần áo. Các khoáng chất sinh ra độ cứng là các khoáng chất carbonat như là đá vôi (CaCO<sub>3</sub>) và dolomite (CaCO<sub>3</sub>. MgCO<sub>3</sub>) hoặc sulphat, thạch cao (CaSO<sub>4</sub>). Độ cứng có nguồn gốc từ carbonat sinh ra lắng đọng chất rắn gọi là độ cứng carbonat hoặc độ cứng “tạm thời”. Độ cứng không tạo ra hiệu ứng này gọi là độ cứng “không carbonat” hoặc độ cứng “vĩnh cửu”.

Nếu nước có độ cứng thấp sẽ có những hiệu ứng có lợi. Ví dụ, độ kiềm làm chậm tan của các kim loại độc, trong khi đó phản ứng đệm của độ cứng carbonat làm giảm đi ảnh hưởng chất ô nhiễm có tính axit. Hiệu ứng đệm này tăng lên với sự tăng nồng độ độ cứng trong nước.Thêm vào đó nước cứng cũng có lợi cho sức khỏe đặc biệt làm giảm bệnh tim.

Xác định độ cứng của nước thường được tiến hành bằng phương pháp chuẩn độ phức chất (complexon) sử dụng muối Na EDTA. EDTA tạo phức với ion hoá trị hai thành phần phức (1: 1) theo phương trình:



Để xác định đồng thời cả Ca và Mg bằng phương pháp chuẩn. Trước hết pH phải được điều chỉnh bằng dung dịch đệm ở pH = 10 để xác định Mg. Điểm tương đương tại pH = 10 được nhận biết tương ứng với sự đổi màu của Erichrome T đen. Ca chỉ chuẩn độ ở giá trị pH cao hơn, ở điều kiện đó Mg kết tủa ở dạng Mg(OH)<sub>2</sub>.

### II.2.8. Độ dẫn điện

Độ dẫn điện là một đại lượng đặc trưng có tổng các chất muối hòa tan trong mẫu nước. Dụng cụ đo độ dẫn điện của nước được minh họa trên Hình 3.10. Dòng điện xoay chiều thấp được áp qua các điện cực. Điện trở của chất lỏng giữa các điện cực được đo và chuyển đổi thành độ dẫn điện tương ứng với công thức:

$$K = \frac{L}{AR} \quad (2.16)$$

Trong đó : K = độ dẫn điện

L= khoảng cách giữa các điện cực (cm)

A= điện tích bề mặt của các điện cực (cm<sup>2</sup>)

R = điện trở (ohm = siemens (S<sup>-1</sup>))

(Siemen là đơn vị SI của chất dẫn điện)

Đơn vị dẫn điện áp dụng cho mẫu môi trường là  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , với giá trị đặc trưng khoảng bằng 200  $\mu\text{S cm}^{-1}$  là nước mềm chứa một lượng có ý nghĩa các ion. Dụng cụ đo được chuẩn bằng dung dịch đã biết độ dẫn điện. Độ dẫn điện phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ do vậy khi chuẩn phải chú ý tiến hành ở cùng nhiệt độ với mẫu cần đo. Mỗi quan hệ giữa độ dẫn điện và tổng hàm lượng muối khá phức tạp. Tất cả các ion có cùng điện tích có độ dẫn điện gần giống nhau. Đối với mẫu môi trường thì phần lớn là hỗn hợp của nhiều ion mang điện và có nồng độ khác nhau. Nếu như các mẫu nước thường xuyên có thành phần giống nhau thì có thể chuyển đổi gần đúng từ độ dẫn điện ra tổng nồng độ muối trong mẫu theo công thức:

$$\text{Tổng nồng độ muối} = A * \text{độ dẫn điện (mg/l)}$$

Trong đó: A là hằng số trong khoảng từ 0,55 – 0,80.

## II.3. CÁC KỸ THUẬT PHÂN TÍCH ION KIM LOẠI THÔNG THƯỜNG TRONG NƯỚC

### II.3.1 Phân tích bằng quang phổ tử ngoại và khả kiến (UV-VIS)

Định luật cơ bản được sử dụng trong quang phổ tử ngoại và khả kiến là định luật Beer – Lambert:

$$A = \epsilon cl \quad (2.1)$$

Trong đó:  $A$  = độ hấp thụ bức xạ ở bước sóng riêng biệt ( $= \log(I_0/I)$ ,  $I_0$  là cường độ của bức xạ tới,  $I$  là cường độ của bức xạ truyền qua.

$\epsilon$  = hằng số tỷ lệ (độ hấp thụ mol ( $1\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )).

$c$  = nồng độ của chất hấp thụ ( $\text{mol/l}$ )

$l$  = độ dài quang đường của tia sáng (cm)

Phương pháp phân tích các ion bằng quang phổ UV-VIS được sử dụng khá phổ biến trong quan trắc môi trường. Kết hợp với các kỹ thuật làm giàu hóa học chất cần phân tích, tạo phức màu giữa các ion hoặc anion với các hợp chất hữu cơ hoặc vô cơ có thể xác định được khá nhiều nguyên tố kim loại và anion tồn tại trong môi trường. Nói chung không có một ion nào trong nước hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy cho nên chúng ta luôn cảm nhận nước không màu. Tuy nhiên các ion như ion nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) trong nước hấp thụ bức xạ ánh sáng trong vùng tử ngoại trong vùng trên 200 nm.

Một số áp dụng phổ biến của kỹ thuật UV-VIS trong quan trắc môi trường :

- Phân tích bằng cách đo hấp thụ trực tiếp
- Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )
- Phân tích sau khi tạo các dãy suất : Clorit, Florit, Nitrat, Nitrit, Phosphat

### II. 3.2. Quang phổ phát xạ (Quang kế ngọn lửa)

Quang phổ phát xạ dựa trên nguyên tắc đối với một số kim loại ở nồng độ thấp, cường độ ánh sáng phát ra từ nguyên tử được kích thích điện tử (tạo ra bằng cách đưa mẫu vào ngọn lửa) tỷ lệ với nồng độ của nguyên tố bị kích thích. Thiết bị không đắt tiền và khá thông dụng là quang kế ngọn lửa.

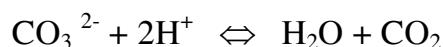
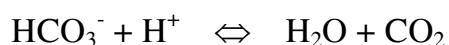
Quang kế ngọn lửa là phương pháp phân tích khá chính xác đối với các ion kim loại như Na, K và Ca. Khoảng nồng độ tuyển tính từ 0 – 10 mg/l đối với Na và K và từ 0 – 50 mg/l đối với Ca.

### II.3.3. Sắc ký ion

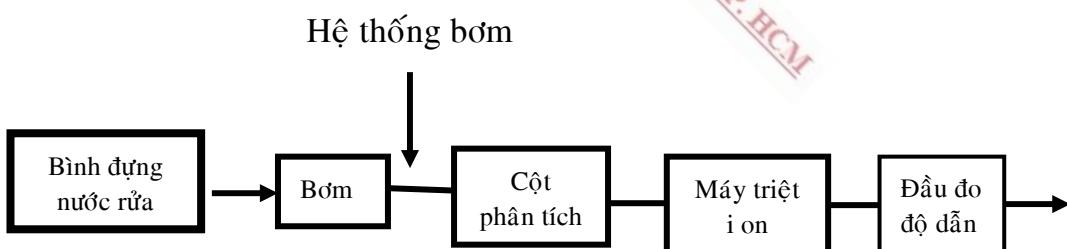
Tách các anion bằng cách sử dụng cột trao đổi ion (có chiều dài cột từ 10 – 25 cm, đường kính cột từ 3 – 4,6 mm), chất trao đổi ion trên cơ sở poly (styrene – divinylbenzene) hoặc polymer hữu cơ khác, với dung dịch rửa đặc biệt chứa NaOH hoặc đệm natri carbonat hoặc đệm natri carbonat/hydro carbonat. Nhận biết các ion chất phân tích đạt được bằng cách quan sát sự tăng lên về độ dẫn điện của nước rửa chứa các ion khi đi qua detector. Tất cả các ion của dung dịch đệm phải được tách khỏi nước rửa nếu chúng sẽ đóng góp độ dẫn điện nền. Ion  $\text{Na}^+$  được thay thế bằng ion  $\text{H}^+$ , ion  $\text{OH}^-$  sẽ phản ứng với ion  $\text{H}^+$  tạo thành nước. Carbonat và hydro carbonat phản ứng với ion  $\text{H}^+$  tạo thành khí  $\text{CO}_2$ , các hợp chất này có độ dẫn điện rất nhỏ trong dung dịch.



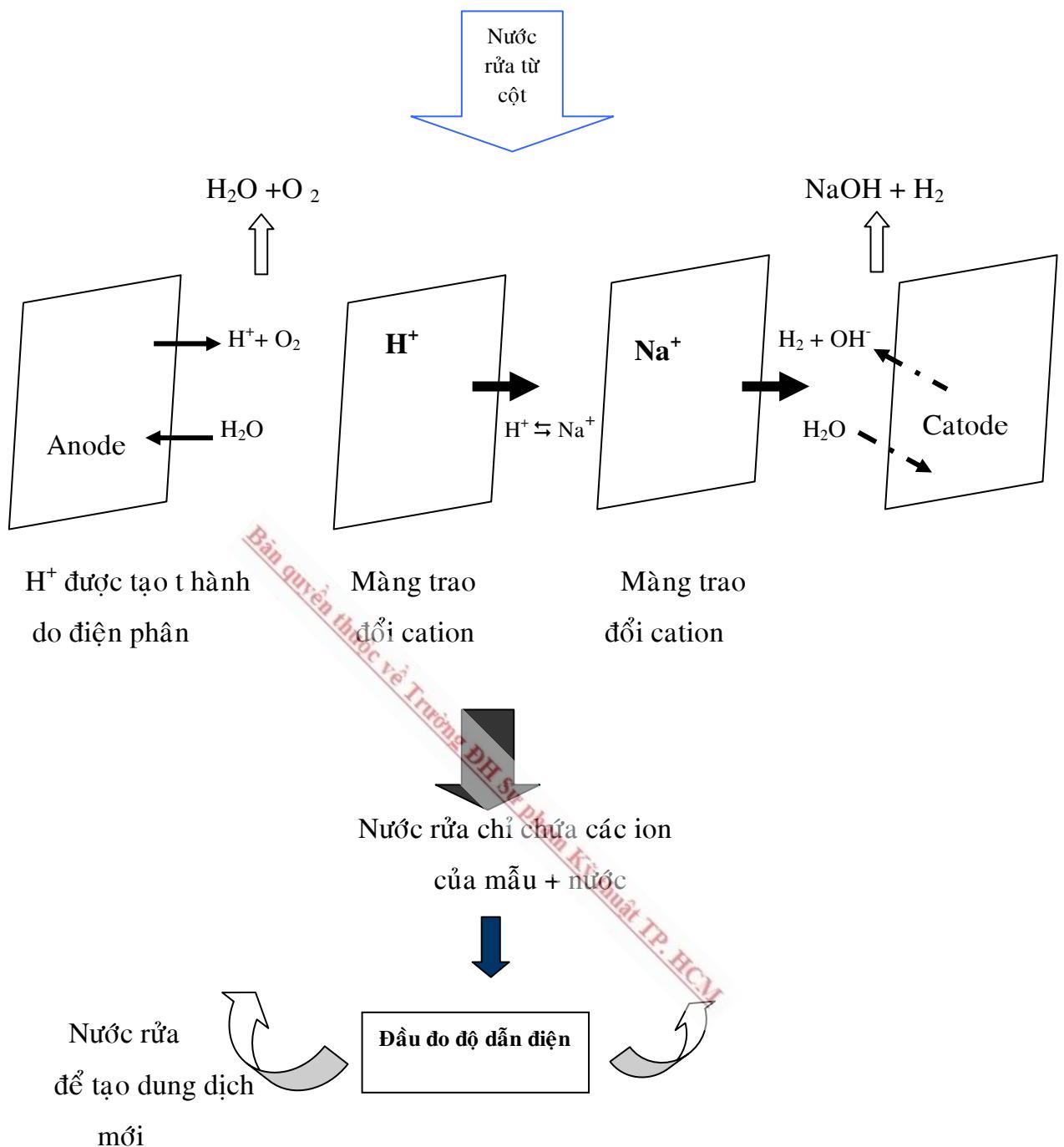
Nước rửa carbonat/hydrogencarbonat:



Bộ triệt cung cấp số proton một cách chính xác và liên tục đối với sự trung hòa. Sơ đồ hệ thống triệt liên tục đưa ra trong Hình 2.4 và Hình 2.5. nước rửa đi qua giữa các màng trao đổi cation, qua tế bào đó và cuối cùng vòng lại bên ngoài màng. Ion  $\text{H}^+$  cần phải thay thế ion  $\text{Na}^+$  trong nước rửa ban đầu và được tạo ra bởi sự điện ly của nước rửa lần trước. Ion  $\text{H}^+$  được tạo ra ở catot.



Hình 2.4. Các bộ phận chính của hệ sắc ký triệt ion



Hình 2.5. Sơ đồ hệ thống triệt ion của nước rửa liên tục

Có thể đo độ dẫn điện trực tiếp trong nước rửa, không có máy triệt, nhưng độ nhạy của phương pháp sẽ bị giảm và ngưỡng phát hiện nồng độ ở mức 1mg/l. Thiết bị không có hệ thống triệt sẽ đơn giản hơn nhiều và không đắt tiền.

## **II.4. PHÂN TÍCH LUỢNG VẾT CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC**

Người ta cho rằng hàm lượng vết chất ô nhiễm trong nước có nồng độ khoảng  $\mu\text{g/l}$  sẽ gây ảnh hưởng không lớn cho môi trường. Tuy nhiên một số các hợp chất hữu cơ, ion kim loại có những ảnh hưởng rất lớn ở mức nồng độ thấp. Các hợp chất này dễ dàng tích lũy sinh học và như vậy được tồn đọng trong cơ thể sinh vật ở nồng độ vượt quá mức phòng cao hơn nhiều lần.

Nguyên nhân quan tâm chính khác là sự có mặt trong nước một số các hợp chất hữu cơ không bị tích lũy sinh học với tính chất độc hại. Trong nhiều năm, nhiều hợp chất như vậy được xem là những tác nhân gây ung thư. Một ví dụ điển hình là chloroform có thể được tạo ra ở một lượng vết trong quá trình tiệt trùng nước bằng clo hóa và chloroform độc ở nồng độ  $\mu\text{g/l}$ . Gần đây người ta quan tâm đến một số lớn hợp chất được xem là chất phá huỷ tuyến nội tiết. Các hợp chất này được xếp loại từ thuốc bảo vệ thực vật qua các thành phần của chất dẻo thông dụng tới các hợp phần hoạt động trong viên thuốc tránh thai.

### **II.4.1. Các chất ô nhiễm hữu cơ**

Các loại hợp chất hữu cơ có thể tìm thấy trong môi trường nước có nguồn gốc sau đây:

- Các hợp chất trong tự nhiên từ phân huỷ các vật chất hữu cơ
- Chất ô nhiễm thải ra hoặc thoát ra môi trường
- Sự phân rã và phản ứng nội sinh ra chất ô nhiễm
- Các chất đưa vào trong quá trình xử lý

Phân tích đặc thù có thể là:

- Phân tích các hợp chất riêng biệt hoặc nhóm các hợp chất quan tâm của môi trường.
- Phân tích toàn bộ tất cả các thành phần hữu cơ nằm trên giới hạn xác định.
- Che chắn ngoài hiện trường đối chất ô nhiễm đặc biệt trước khi phân tích trong phòng thí nghiệm.
- Nhận biết định tính các sản phẩm bị thải ra

### **II.4.2. Lưu giữ mẫu**

Đối với hợp chất hữu cơ cần lưu ý các điểm sau khi lưu giữ mẫu:

- a. Độ bay hơi của các hợp chất hữu cơ

Thậm chí các hợp chất có khối lượng phân tử tương đối cao (thuốc trừ sâu) có áp suất bay hơi đáng kể ở nhiệt độ phòng. Bình đựng mẫu nên đầy và giữ ở nhiệt độ thấp.

b. *Sự phân huỷ sinh học.*

Để mẫu ở  $4^{\circ}\text{C}$  sẽ làm chậm lại hoạt động sinh học; để mẫu dưới  $0^{\circ}\text{C}$  (làm đông sâu) sẽ làm chậm lại quá trình tiếp theo.

c. *Phân hủy quang hóa*

Nhiều chất phân tích (thuốc bảo vệ thực vật chứa clo) nhạy với ánh sáng trong dung dịch loãng. Do vậy, mẫu nên giữ ở nơi tối.

d. *Nhiễm bẩn từ bình chứa mẫu.*

Các lọ thuỷ tinh được sử dụng để chứa mẫu, không nên dùng các lọ chất dẻo vì các hợp chất hữu cơ có thể từ vật liệu chế tạo bình làm nhiễm bẩn mẫu.

e. *Hấp phụ chất phân tích lên thành bình*

Các hợp chất hữu cơ có thể bị hấp phụ trên thành bình chứa mẫu. Để giải quyết vấn đề này cần phân tích mẫu càng nhanh càng tốt nếu có thể.

Thể tích mẫu lấy để phân tích phụ thuộc vào nồng độ chất phân tích. Mặc dù nhiều kỹ thuật phân tích rất nhạy với các hợp chất hữu cơ nhưng đôi khi cũng phải qua các giai đoạn tách chiết để loại bỏ các chất ảnh hưởng hoặc làm giàu chất phân tích nên thể tích mẫu phải đủ cho tất cả các giai đoạn trong quy trình phân tích.

Khi phân tích các hợp chất có nồng độ rất thấp trong môi trường nước cần phải hết sức cẩn thận chú ý các điểm sau:

- Phân tích phải được tiến hành trong phòng thí nghiệm sạch không có chất đang được phân tích trong tất cả các dụng cụ và tác nhân sử dụng trong phân tích.
- Dung môi dự trữ nên được bảo quản cẩn thận, hạn chế tiếp xúc với không khí và cẩn thận khi sử dụng pipet hoặc xi lanh để lấy dung môi.
- Mẫu phân tích và mẫu chuẩn làm việc phải để cách xa các dung dịch đậm đặc hơn hoặc các dung môi dự trữ.
- Lượng vết của thuốc bảo vệ thực vật thường được tìm thấy trong các dung môi của phòng thí nghiệm. Do vậy nên sử dụng dung môi không chứa thuốc bảo vệ thực vật cho phân tích.
- Các dụng cụ thuỷ tinh cần phải được rửa sạch hoặc mới khi sử dụng.

#### **II.4.3. Kỹ thuật tách chiết cho phân tích sắc ký**

Chiết các hợp chất ô nhiễm từ mẫu nước vào dung môi hữu cơ là điều bình thường trước khi phân tích sắc ký với mục đích:

- Tách các thành phần không mong muốn có mặt một lượng lớn.
- Tách các thành phần nhỏ hơn có thể gây sự che phủ pích của chất cần phân tích
- Làm giàu thành phần chất phân tích.

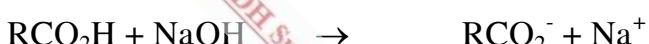
#### ***II.4.3.1. Chiết dung môi***

Trong phương pháp chiết dung môi, mẫu nước được lắc với dung môi hữu cơ không trộn lẫn mà chất phân tích có thể hòa tan trong dung môi đó. Hexane và ether dầu mỏ là các dung môi sử dụng phổ biến nhất. Lớp hữu cơ được tách ra và sau khi làm khô được bơm vào cột sắc ký. Chiết có thể được tiến hành một cách chọn lọc theo các thành phần ba zơ hoặc axit bởi thay đổi pH của lớp nước. Nếu như mẫu được axit hóa, các thành phần bazơ sẽ không bị chiết. Ví dụ:



- Amine: tan trong các dung môi không phân cực
- Amine hydrochloride: ít tan trong các dung môi không phân cực

Tương tự, nếu như mẫu được tạo bazơ, các thành phần axit sẽ không bị chiết:



Axit carboxylic, tan trong các dung môi không phân cực. Muối carboxylate, ít tan trong các dung môi không phân cực

Khi lựa chọn dung dịch chiết, sự đáp ứng của detector sắc ký cũng được xem xét. Hexane và ether dầu mỏ sẽ xuất hiện một đỉnh chiếm ưu thế trong phổ sắc ký nếu như sắc ký khí và dầu dò ion hóa ngọn lửa được sử dụng. Số có những ảnh hưởng không tốt đến kết quả nếu như đỉnh của dung môi xuất hiện trước píc của chất phân tích và các đỉnh khác của tạp chất có trong dung môi. Do vậy, các dung môi tinh khiết phân tích cũng có thể phải chưng cất lại trước khi sử dụng.

Nếu như detector sắc ký chọn lọc được sử dụng có thể dùng các dung môi chiết như hecxane và đo bằng các detector có độ nhạy thấp hoặc ether dầu mỏ cho detector bắt electron với sắc ký khí. Các dung môi mạch vòng thơm nên tránh nếu như sắc ký được sử dụng bằng dầu dò tử ngoại.

Nếu như không thể tránh được việc sử dụng các dung môi không thích hợp (như là dung môi clo hóa, hoặc oxi hóa thường được phát hiện bằng dầu dò chiếm electron sau này) và chất phân tích có độ bay hơi thấp, có thể bay hơi dịch chiết cho đến khô và hòa tan lại cặn trong một dung môi thích hợp khác. Nhưng tốt nhất là không nên sử dụng loại dung môi này.

Chiết lỏng – lỏng đã được xem là phương pháp chiết chuẩn, nhưng gần đây phương pháp này đã được thay thế bằng kỹ thuật chiết pha – rắn. Kỹ thuật này được thực hiện với thời gian ngắn và dễ dàng tự động hóa.

#### **II.4.3.2. Chiết pha - rắn**

Kỹ thuật này được sử dụng và phát triển nhanh chóng trong vài năm gần đây. Chiết pha – rắn được tiến hành trong cột thuỷ tinh chứa 100 – 500 mg vật liệu hấp phụ (chất trao đổi ion, hợp chất có nhóm octadecylsilane liên kết với silicagel làm giá đỡ...).

Trước khi sử dụng, cột cần phải được điều kiện trước bằng cách cho qua cột một lượng thể tích nhỏ metanol, sau đó cho mẫu nước qua cột bằng cách hút nhẹ hoặc bằng nén áp suất. Các thành phần hữu cơ của mẫu giữ lại trên cột. Sau khi kết thúc, rửa cột bằng nước cất hoặc dung môi thích hợp để loại bỏ các hợp chất ảnh hưởng và làm khô bằng không khí nếu như dung môi rửa không trộn lẫn. Hợp chất cần phân tích sau đó được rửa ra khỏi cột bằng vài ml dung môi thích hợp. Thể tích mẫu phân tích có thể đến vài trăm ml, hệ số làm giàu trong kỹ thuật chiết pha – rắn khoảng 100 lần là bình thường.

Nhiều loại dung môi có thể sử dụng, chất chiết tốt nhất thường sử dụng khi độ phân cực của dung môi ngược với chất chiết, như là hecxane có thể sử dụng cho các hợp chất bảo vệ thực vật chứa clo không phân cực. Giai đoạn sau của quy trình phân tích có thể cũng ảnh hưởng sự lựa chọn dung môi. Methanol hoặc acetonitrile thường được sử dụng nếu là sắc ký lỏng sử dụng như phương pháp tách. Quy trình chiết pha – rắn được tổng kết trong Bảng 2.2.

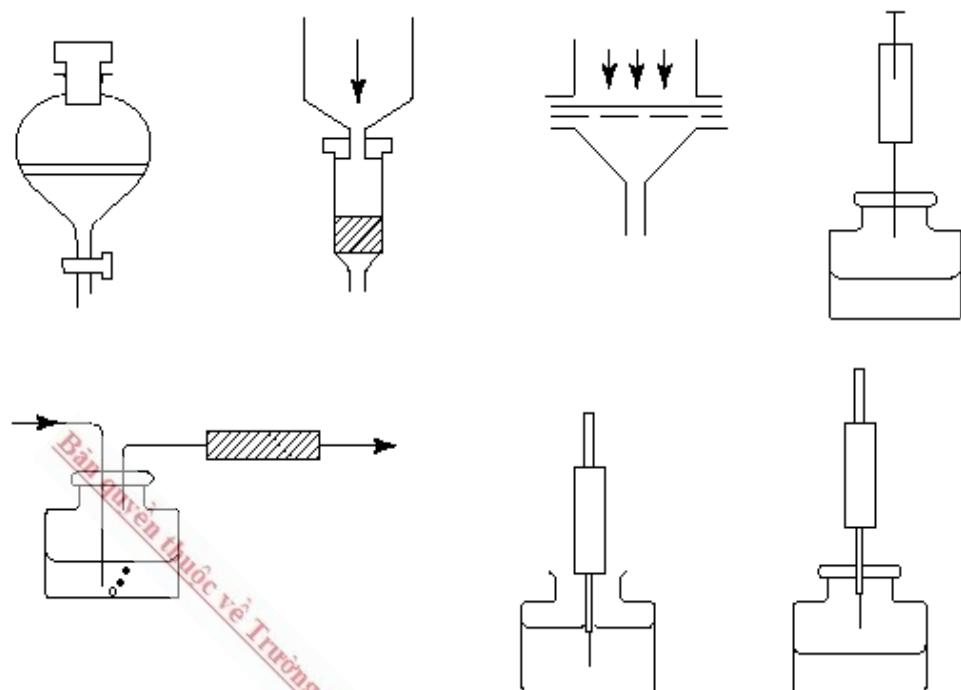
Bảng 2.2 Các bước trong quá trình chiết pha – rắn

- 
- Điều kiện cột với methanol
  - Cho mẫu qua cột
  - Rửa cột với nước
  - Cho dòng không khí qua cột để loại nước
  - Rửa cột với dung môi hữu cơ thích hợp.
- 

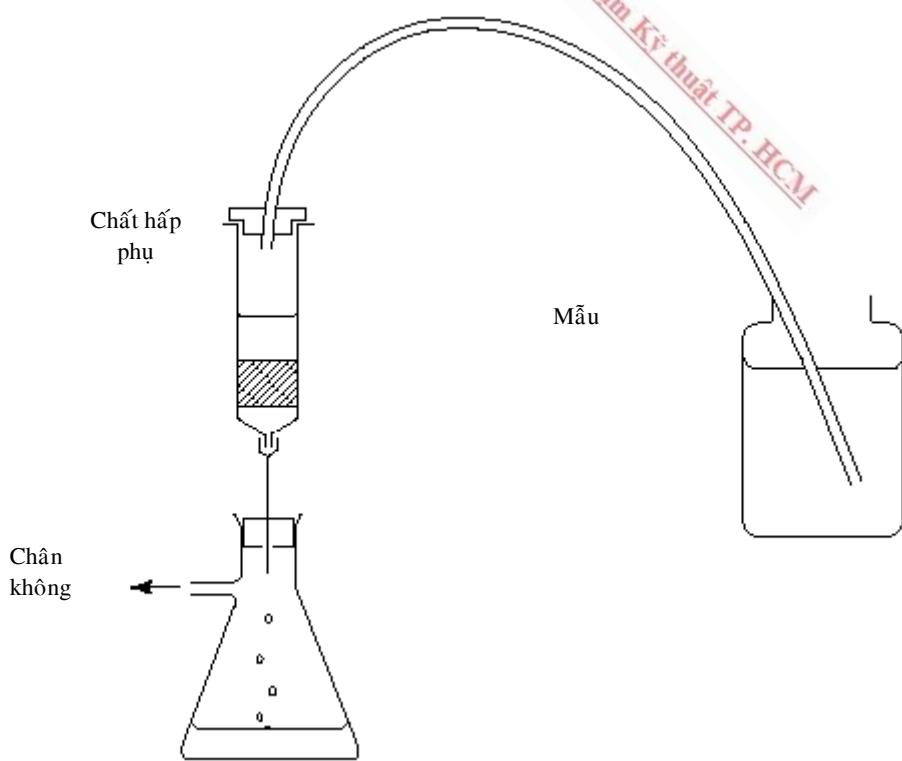
#### **II.4.3.3. Phân tích dầu khoáng trống**

Trong kỹ thuật này mẫu nước được đựng trong bình với một màng gốm trong cái nắp và có một khoảng không ở trên mẫu. Quy trình đơn giản nhất là sau khi để cho không khí đạt cân bằng với nước. Lấy mẫu khí bên trên bề mặt mẫu bằng xi lanh hoặc các dụng cụ đặc biệt (Hình 2.7 và Hình 2.8). Đưa mẫu không khí (chứa các thành phần hữu cơ bay hơi vào thiết bị sắc ký khí. Kỹ thuật này đã vượt qua được các trở ngại trong chiết lỏng – lỏng do bị ảnh hưởng bởi dung môi. Độ nhạy của phương pháp phụ thuộc vào các chất riêng biệt và độ bay hơi của nó. Kỹ thuật

phân tích đầu khoảng trống thích hợp cho các hợp chất có khối lượng phân tử thấp, các hợp chất trung tính. Độ nhạy có thể tăng lên nếu như đun nóng mẫu, trong trường hợp này hơi nước cũng sẽ tăng lên vì tăng áp suất hơi của nước nên cần phải kiểm tra tính tương hợp nước của cột sắc ký.



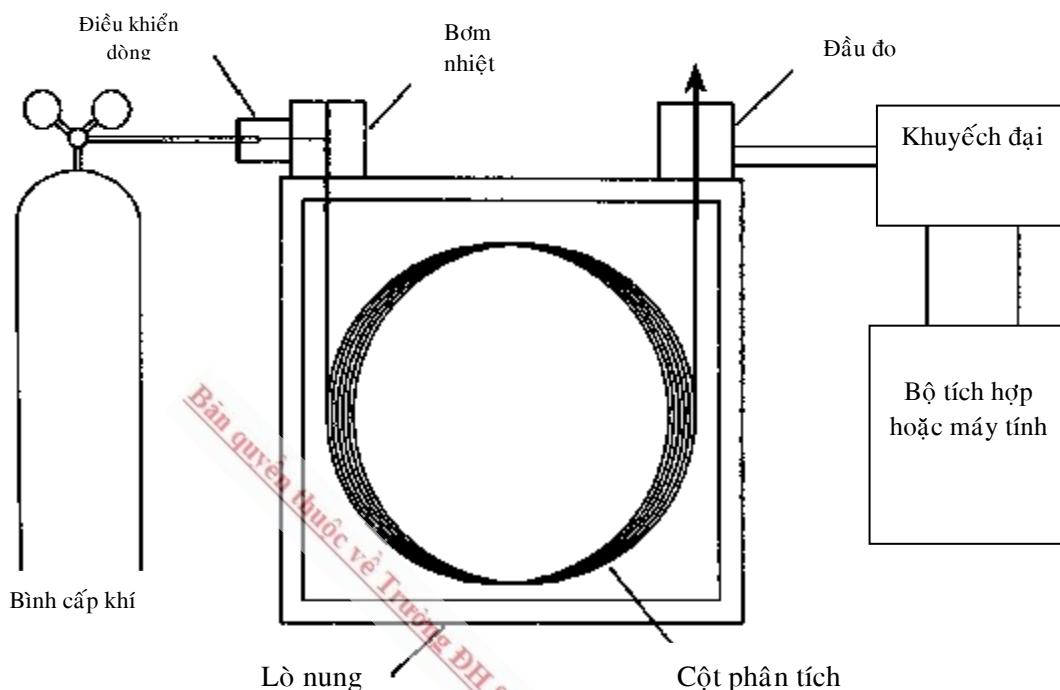
Hình 2.6. Các dụng cụ tách mẫu khí



Hình 2.7. Dụng cụ làm giàu mẫu

#### II.4.3.4. Sắc Ký Khí

Tách sắc ký khí của hỗn hợp xảy ra bởi sự phân chia khác nhau của các cấu tử giữa pha tĩnh và pha động. Trong sắc ký khí – lỏng, pha động là chất khí và pha tĩnh là chất lỏng hấp phụ trên pha rắn hoặc liên kết hóa học với pha rắn. Sơ đồ máy sắc ký khí đưa ra trong Hình 2.9.



Hình 2.8. Các bộ phận chính của một máy sắc ký khí

##### 1. Detector

Các detector sử dụng phổ biến nhất để phân tích mẫu môi trường được liệt kê trong Bảng 2.3.

##### 2. Cột sắc ký và pha tĩnh

Các cột sắc ký hiện nay có thể chia thành nhóm theo trình tự giảm hiệu suất tách dưới đây:

###### a. Cột mao dẫn lỗ hẹp

Kích thước điển hình : chiều dài: 30 –60m; đường kính bên trong: 0,2 mm; dòng 0,4 ml/ phút He.

###### b. Các cột mao quản lỗ rộng

Kích thước đặc trưng: chiều dài : 15 – 30 m; đường kính bên trong: 0,53 mm; dòng 2.5 ml/phút He

###### c. Các cột né

Kích thước đặc trưng: dài 2m; đường kính trong 2mm; dòng chảy 20 ml/ phút.

Các phương pháp phân tích nước phổ biến gần đây sử dụng hai kiểu cột mao quản lỗ hẹp và mao quản lỗ rộng.

Các cột mao quản lỗ hẹp có độ nhạy xác định lớn nhất và được sử dụng để phân tích gần với giới hạn xác định. Tốc độ dòng khí mang thấp thích hợp để xác định của khối phổ kế. Tuy nhiên, bơm mẫu trực tiếp vào cột bằng xi lanh rất khó. Do vậy thiết bị phân tách được trang bị để đưa mẫu vào cột.

Bảng 2.3. Các loại detector sử dụng trong sắc ký khí

<b>Detector</b>	<b>Ap dụng</b>
Detector ion hoá ngọn lửa	Detector nhạy với tất cả các hợp chất hữu cơ.
Detector bắt electron	Detector đặc trưng, độ chọn lọc cao đáp ứng cho các nguyên tử với ái lực Electron cao như là clo. Phân tích đặc thù: thuốc trừ sâu clo hóa và dung môi clo hóa.
Detector độ dẫn chất điện ly	Detector đặc trưng, độ nhạy cao cho halogen, nitơ và lưu huỳnh.
Detector điện tử	Phân tích đặc thù cho thuốc trừ sâu và trihalomethane.
Detector quang kế ngọn lửa	Detector đặc trưng cho các hợp chất chứa nitơ và phospho. Các chất. Phân tích đặc biệt bao gồm cả thuốc trừ sâu.
Detector quang ion hoá	Detector đặc trưng cho các hợp chất chứa lưu huỳnh và phospho, chất phân. Đặc biệt bao gồm cả thuốc trừ sâu.
Detector khối phổ kế	Đặc thù cho các hợp chất với vòng thơm hoặc liên kết đôi. Đặc biệt bao gồm các dung môi công nghiệp

Các cột mao quản lỗ rộng có dung tích mẫu lớn và có thể bơm mẫu trực tiếp vào cột. Một dung tích mẫu lớn hơn cũng có thể sử dụng nếu như detector có độ

nhạy thấp. Các cột mao quản lỗ rộng ít bị ảnh hưởng chất nhiễm bẩn từ các thành phần bay hơi trong mẫu và được sử dụng các mẫu nước bị ô nhiễm cao như là mẫu nước thải.

Nhiều các hợp chất hữu cơ trong môi trường có khối lượng phân tử tương đối cao và độ bay hơi thấp, nên trong quá trình tách thường phải trong môi trường nhiệt độ cao. Do vậy, các polymer silicon thường được lựa chọn để làm pha tĩnh hoặc poly(ethylene glycol). Trong sắc ký khí, hiệu suất tách tốt nhất đạt được khi pha tĩnh có độ phân cực tương tự với chất phân tích. Ví dụ, dầu đốt được tách trên cột không phân cực (như dimethylsilicone), thuốc trừ sâu và các dung môi clo hóa thường được tách trên cột có độ phân cực trung bình như diphenyl/dimethyl silicone), ngược lại 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin có thể tách từ các đồng phân của nó bằng cách sử dụng các cột có độ phân cực cao (như cyanopropyl silicone).

Pha tĩnh có thể được hấp phụ hoặc liên kết hóa học trên thành mao quản và cột lỗ rộng, hoặc mang trên các vật liệu trong cột nhồi. Để phân tích gần với giới hạn xác định và ở nhiệt độ cao, sự rỉ của cột có thể trở nên một hệ số có ý nghĩa. Sử dụng cột mang thấp (độ dày lớp mỏng khoảng 0.1 – 0.25 µm), hoặc các pha liên kết hóa học có thể làm giảm ảnh hưởng này. Khi cột mang cao (độ dày 1 – 5 µm) để phân tích các hợp chất bay hơi ở nhiệt độ thấp. Lớp mỏng dày hơn có dung tích mẫu cao hơn cho các thành phần đậm đặc, nhưng sẽ giảm tương ứng hiệu suất của cột so với lớp mỏng hơn.

### 3. Các phương pháp bơm mẫu

Nếu như sử dụng mao quản lỗ hẹp, thì thiết bị cần thiết để giảm thể tích microlit được bơm bằng xi lanh vào một thể tích nanolit, với thể tích đó cột có thể chấp nhận mà không bị tràn ra ngoài. Một số kỹ thuật bơm mẫu được tổng kết dưới đây.

**Phun phân chia:** mẫu từ xi lanh đưa vào buồng bay hơi ở đó duy trì một nhiệt độ cao và có một dòng khí bên cạnh đi qua. Chỉ có một phần nhỏ của mẫu đi vào cột, phần mẫu còn lại thoát ra ngoài không khí qua một cái van.

**Phun út phân chia:** toàn bộ mẫu được hóa hơi trước khi đưa vào cột, ở đây nhiệt độ được giữ dưới điểm sôi của dung môi. Sự làm giàu (tập trung) của mẫu trong phần nhỏ của mao quản sao cho khi chương trình nhiệt độ bắt đầu rửa dung môi ở một dải hẹp mà không ảnh hưởng đến đỉnh của chất phân tích. Một phần khí thoát ra từ một lỗ nhỏ ở cuối đường di chuyển trên cột. Toàn bộ mẫu được đưa vào. Do vậy, kỹ thuật này có độ nhạy hơn kỹ thuật phun phân chia.

**Kỹ thuật phun thể tích lớn:** được sử dụng để phân tích vết và ở giai đoạn làm giàu. Thể tích của mẫu tới 250 µm được phun chậm vào một cột ngắn ngoại tại đó có thể là bó các mao quản hoặc vật liệu nhồi. Hầu hết hoặc tất cả dung môi dần dần bị bay hơi (20÷30s) trước khi nung nóng nhanh để chuyển mẫu đậm đặc vào cột.

#### **II.4.3.5. Sắc ký lỏng**

Trong nhiều năm, sắc ký lỏng (LC) có vai trò tách các loại hợp chất khó được thực hiện bằng phương pháp sắc ký khí. Ngày nay LC được áp dụng rộng rãi vì được thiết kế chế tạo LC-MS để bàn và tăng sự sử dụng của chiết pha – rắn đặc biệt thích hợp giao diện với thiết bị LC.

LC được sử dụng khá rộng rãi để phát hiện độ dẫn điện đối với các ion vô cơ, các axit carboxylic có khối lượng phân tử thấp (axit formic và axit acetic) có đặc tính rất giống các axit vô cơ.

Một nhóm hợp chất có thể phát hiện bằng huỳnh quang có độ nhạy cao là các hydrocarbon thơm đa nhân (PAHs). Các hợp chất này là những hợp chất gây ung thư cao được tạo ra một lượng vết khi đốt cháy nguyên liệu hóa thạch.

#### **II.4.3.6. Phương pháp trắc quang**

Thông thường, kỹ thuật đòi hỏi đo tổng nồng độ của nhóm các hợp chất trong mẫu phân tích hơn là xác định các chất riêng biệt. Sự xác định như vậy bao gồm phân tích sau:

- Tổng phenol
- Chất hoạt động bề mặt (các chất hoạt động bề mặt tổng cộng, anion, cation và trung tính)
- Tổng các hydrocarbon.

Phép đo phổ vùng nhìn thấy thường được sử dụng để phân tích phenol và chất hoạt động bề mặt sau khi tạo thành các dẫn suất.

Tính đơn giản của phương pháp có thể thấy bởi phân tích chất hoạt động bề mặt anion sử dụng “methylene – blue”. Ở điều kiện bazơ, muối tạo thành giữa methylene – blue và chất hoạt động bề mặt. Muối này được chiết vào dung môi  $\text{CHCl}_3$ . Độ hấp thụ của chất chiết được đo trong vùng nhìn thấy (652 nm) và nồng độ chất hoạt động bề mặt được xác định bằng phương pháp so sánh với đường chuẩn.

Đo phổ hồng ngoại được sử dụng để xác định tổng hàm lượng hydrocarbon được chiết từ mẫu nước đã axit hóa trong dung môi hydrocarbon không phân cực ( $\text{CCl}_4$ ) và đo độ hấp thụ ở  $2920 \text{ cm}^{-1}$  tương ứng với tần số của liên kết C – H.

#### **II.4.4. Xác định vết ion kim loại**

Các ion kim loại có thể tìm thấy trong tự nhiên từ sự chiết ra của mỏ quặng và cũng từ các nguồn nhân tạo (con người tạo ra) như các quá trình luyện kim, nước thải công nghiệp, chôn lấp chất thải rắn...) Nhiều chất thải rắn bao gồm tro đốt của nhà máy nhiệt điện, bùn nước cống, bùn nạo vét cảng chứa một lượng lớn kim loại. Các kim loại này có thể bị hòa tan khi tiếp xúc với nước.

Để phân tích các ion kim loại, các kỹ thuật chủ yếu sau đây thường được sử dụng:

- Phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (FAAS)
- Phổ hấp thụ nguyên tử lò graphi (GFAAS)
- Phổ phát xạ quang ghép plasma cảm ứng (ICP – OES)
- Khối phổ kế ghép plasma cảm ứng (ICP – MS)

#### **II.4.4.1. Lưu giữ mẫu cho phân tích các ion kim loại**

- Sử dụng các lọ chứa mẫu bằng polyethylene vì vật liệu này không chứa vết kim loại có thể gây nhiễm bẩn cho mẫu. Nhưng nên sử dụng lọ bằng thuỷ tinh để đựng mẫu khi phân tích Hg và Hg dễ phản ứng với nhiều hợp chất hữu cơ.
- Dung dịch mẫu được axit hóa để giảm thiểu kết tủa ion kim loại. Quy trình điển hình là thêm 2 ml axit HCl có nồng độ 5M cho mỗi 1 lit mẫu.
- Làm sạch chai lọ trước khi đựng mẫu.

#### **II.4.4.2. Xử lý sơ bộ**

Hầu hết các phép phân tích đòi hỏi xác định tổng hàm lượng kim loại của mẫu, không kể đến bản chất hóa học của nó. Xử lý sơ bộ có thể là bay hơi cho đến khô và hòa tan lại trong axit, bay hơi từng phần với axit hoặc phân huỷ với axit ở nhiệt độ thích hợp trong vài giờ để hòa tan các chất lơ lửng và đảm bảo rằng kim loại tồn tại ở trạng thái ion tự do. Nhiều kỹ thuật phân tích có độ nhạy đủ lớn nên không cần phải xử lý mẫu trước.

Hầu hết các kỹ thuật phân tích đòi hỏi phải làm giàu trước khi phân tích như kỹ thuật phân tích FAAS hoặc phổ khả kiến... các giai đoạn tách/ làm giàu đã loại bỏ những ngần ngại có thể tồn tại lượng lớn trong mẫu.

Phương pháp thông dụng nhất được tiến hành với sự tạo thành phức trung tính với ion hữu cơ và được chiết phức này vào dung môi hữu cơ. Bằng phương pháp này có thể làm giàu tới vài chục lần chỉ trong một giai đoạn chiết. Tác nhân tạo phức sử dụng phụ thuộc vào quy trình phân tích sau đó. Các phương pháp chiết/làm giàu bao gồm sử dụng cột trao đổi ion hoặc nhựa chelat. Các ion kim loại giữ trên cột hoặc là tạo phức với vật liệu nhồi trong cột (cột chelat) hoặc bằng trao đổi ion. Sau đó các ion kim loại được rửa như là chiết tập trung với dung môi thích hợp, thông thường là dung dịch đệm.

Làm giàu vết ion kim loại bao hàm hai quá trình: đó là quá trình tách kim loại khỏi các thành phần khác có mặt trong mẫu và tăng hàm lượng của kim loại đó trong một đơn vị thể tích. Rõ ràng rằng quá trình làm giàu sẽ cải thiện được độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp phân tích.

Làm giàu mẫu có thể được định nghĩa theo các tiêu chuẩn sau đây:

- Hệ số nồng độ
- Hệ số khử nhiễm
- Thu hồi

#### a. Hệ số làm giàu

Quy trình làm giàu làm giảm thể tích  $V_0$  hoặc khối lượng  $G_0$  mẫu ban đầu thành các giá trị mới  $V_1$  và  $G_1$  ở điều kiện định lượng cao nhất của chất phân tích. Nếu giới hạn xác định của phương pháp là  $(L_Q)_m$ . Trong trường hợp mẫu không được làm giàu thì:

$$V_1 \cdot \overline{C}_0 > (L_Q)m$$

$$\text{Hoặc } G_1 - \overline{C}_0 > (L_Q)_m$$

Do vậy:

$$X \cdot V_1 - \overline{C}_0 = V_1 \overline{C}_1 \geq (L_Q)m$$

Hoặc

$$X \cdot G_1 - \overline{C}_0 = G_1 \overline{C}_1 \geq (L_Q)m$$

Trong đó  $X$  chuẩn cho hệ số nồng độ và  $\overline{C}_1$  chuẩn cho nồng độ trung bình trong phần làm giàu.

Nồng độ thực của các mẫu riêng biệt sẽ thay đổi xung quanh giá trị xác định trung bình. Nếu như sự thay đổi này tuân theo phân bố Poisson,  $o(\overline{C}_0) = \sqrt{\overline{C}_0}$  và 99% mẫu sẽ được thu hồi bằng phân tích nếu như được duy trì:

$$X \cdot V_1 \cdot (\overline{C}_0 - 2.5\sqrt{\overline{C}_0}) \geq (L_Q)_m$$

$$X \cdot G_1 \cdot (\overline{C}_0 - 2.5\sqrt{\overline{C}_0}) \geq (L_Q)_m$$

#### b. Hệ số khử nhiễm

Hạn chế các chất ảnh hưởng gây ra trong quá trình làm giàu có thể biểu diễn qua hệ số khử nhiễm Y như sau:

$$Y = \left[ \frac{\text{Nồng độ nguyên tố phân tích}}{\text{Nồng độ nguyên tố ảnh hưởng}} \right] \text{ Trước / sau khi làm giàu}$$

#### c. Thu hồi

Thu hồi R được định nghĩa là 100 [ lượng thu lại ] / [ lượng có mặt]. Nếu tỷ lệ p = [ khối lượng của tác nhân ] / [ khối lượng chất phân tích] thì trong trường hợp lý tưởng phản ứng xảy ra hoàn toàn và với tỷ lệ tỷ lượng  $\alpha$ , ta có:

$$R = \frac{100}{\alpha} \cdot p$$

Các phương pháp làm giàu có thể là đồng kết tủa vết kim loại với các tác nhân kết tủa của một nguyên tố có hàm lượng lớn hơn. Chiết vết ion kim loại trong các dung môi chiết ở khoảng pH thích hợp hoặc bằng sắc ký trao đổi ion....

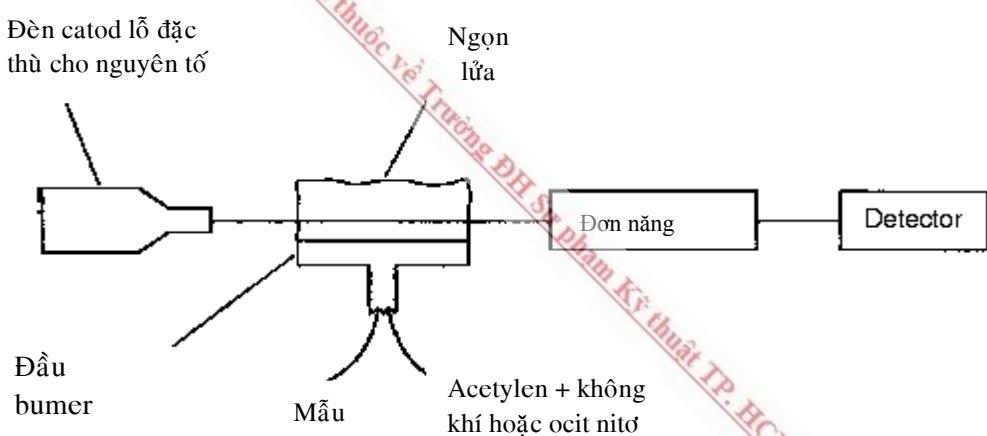
#### **II.4.4.3 Đo Phổ nguyên tử**

##### **1. Phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa**

Hình 2.10 đưa ra sơ đồ phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa. Trong kỹ thuật này tia sáng có bước sóng chính xác đặc trưng cho kim loại riêng biệt được hướng trực tiếp qua ngọn lửa. Ngọn lửa nguyên tử hóa mẫu, tạo ra nguyên tử trong trạng thái năng lượng cơ bản (năng lượng thấp nhất). Các nguyên tử này có khả năng hấp thụ bức xạ từ đèn.

Mặc dù thiết bị xuất hiện có các dạng khác nhau của phổ hấp thụ, nhưng tất cả đều tuân theo định luật hấp thụ ánh sáng và mối liên quan giữa nồng độ chất phân tích và độ hấp thụ.

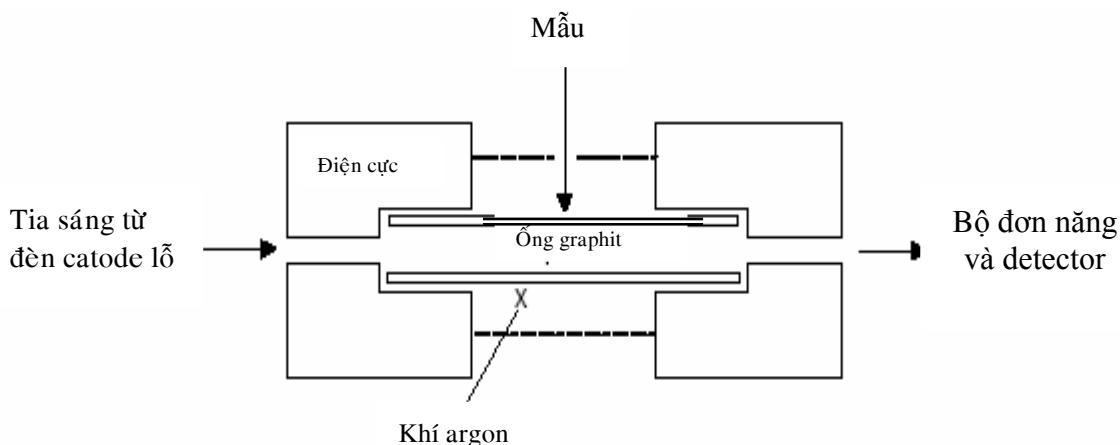
Vùng nồng độ tuân theo định luật Beer – Lambert đối với phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa thường từ 0 ~~–~~ 5 mg/l.



*Hình 2.9. Sơ đồ thiết bị hấp thụ nguyên tử*

##### **2. Hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa**

Thay thế ngọn lửa bằng các phương pháp khác để nguyên tử hóa mẫu, độ nhạy có thể tăng lên và có thể không cần phải làm giàu trước khi phân tích. Đối với hầu hết các nguyên tố, phương pháp này có thể sử dụng lò graphic để nguyên tử hóa (Hình 2.11)



Hình 2.10. Sơ đồ lò graphite

Phổ hấp thụ nguyên tử lò graphit liên quan đến sự phun mẫu (tối 25  $\mu\text{l}$ ) vào trong một cái ống graphit nhỏ (2-3 cm x 5-10 mm) được nung nóng theo chương trình đặt trước:

- Làm khô
- Phân hủy
- Nguyên tử hóa.

Độ hấp thụ của tia sáng chiếu qua cell được đo trong giai đoạn nguyên tử hóa. Nhiệt độ tối ưu và khoảng thời gian của mỗi một giai đoạn phụ thuộc vào kim loại với sự hoàn tất của chương trình từ 2 – 3 phút.

Sự tán xạ phụ thuộc cao vào bước sóng, theo biểu thức:

$$\text{Tán xạ } \alpha \frac{1}{\lambda^4}$$

Trong đó  $\lambda$  là bước sóng của bức xạ.

Bước sóng phân tích sử dụng cho Pb và Cd có khuynh hướng ở cuối vùng tử ngoại xa. Bước sóng phân tích 283.3 nm thích hợp cho Pb chọn lọc hơn bước sóng 217 nm, ít ảnh hưởng sự tán xạ ánh sáng.

Ánh hưởng của nền cũng có thể xảy ra từ các nguồn khác tương ứng với chất phân tích bao gồm sự có mặt của các ion phân tử bền nhiệt.

Kỹ thuật nguyên tử hóa ngọn lửa khác có thể được sử dụng cho một số nguyên tố riêng biệt. Các muối vô cơ của thuỷ ngân có thể bị khử hóa học bằng cách dùng thiếc (Sn (II)) clorit hoặc natri borohydrit. Nguyên tố Hg tạo thành được kéo theo dòng nitơ hoặc dòng không khí vào cuvet khí để đo hấp thụ trong một máy đo phổ cài tiến. Sn, Pb và một số kim khác (As, Se...) có thể khử bằng natri borohydrit thành hydrat bay hơi và được cuốn theo dòng khí. Sự đốt nóng vừa phải phân huỷ hydrat để tạo thành nguyên tố ở trạng thái cơ bản thích hợp để đo độ hấp thụ. Sự khác biệt về AAS không ngọn lửa và ngọn lửa được tổ kết trong bảng 2.4 và 2.5.

Bảng 2.4. So sánh những ưu điểm của phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa và có ngọn lửa

Ưu điểm của chiết dung môi / ngọn lửa AAS	Ưu điểm của lò graphite
<ul style="list-style-type: none"><li>• Kỹ thuật đơn giản</li><li>• Giai đoạn chiết dung môi có thể tích sử dụng để loại bỏ ảnh hưởng cần thiết</li><li>• Thiết bị dễ tìm</li><li>• Thời gian cung cấp dụng</li><li>• Giá thành thấp</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Độ nhạy tăng lên</li><li>• Giảm toàn bộ thời gian phân như giai đoạn chiết đôi khi không</li><li>• Đòi hỏi mẫu nhỏ hơn</li><li>• Hạn chế sự cố ô nhiễm mẫu</li></ul>

Bảng 2.5. Các phương pháp hiệu chỉnh phóng thông thường

Phương pháp	Điểm đặc trưng
Đèn deuteri	Đo độ hấp thụ thứ cấp trên toàn bộ vùng bước sóng (phương pháp liên tục) lớn hơn bước sóng nguyên tử hấp thụ cho số đo phóng
Zeeman	Trường điện từ phân chia sự hấp thụ thành các thành phần từ ở bước sóng khác nhau. Đo độ hấp thụ với và không với trường từ có thể tiến hành để hiệu chỉnh phóng.
Smith – hieftie	Sự tăng xung trong dòng của đèn loại bỏ hấp thụ nguyên tử chỉ để lại phóng.

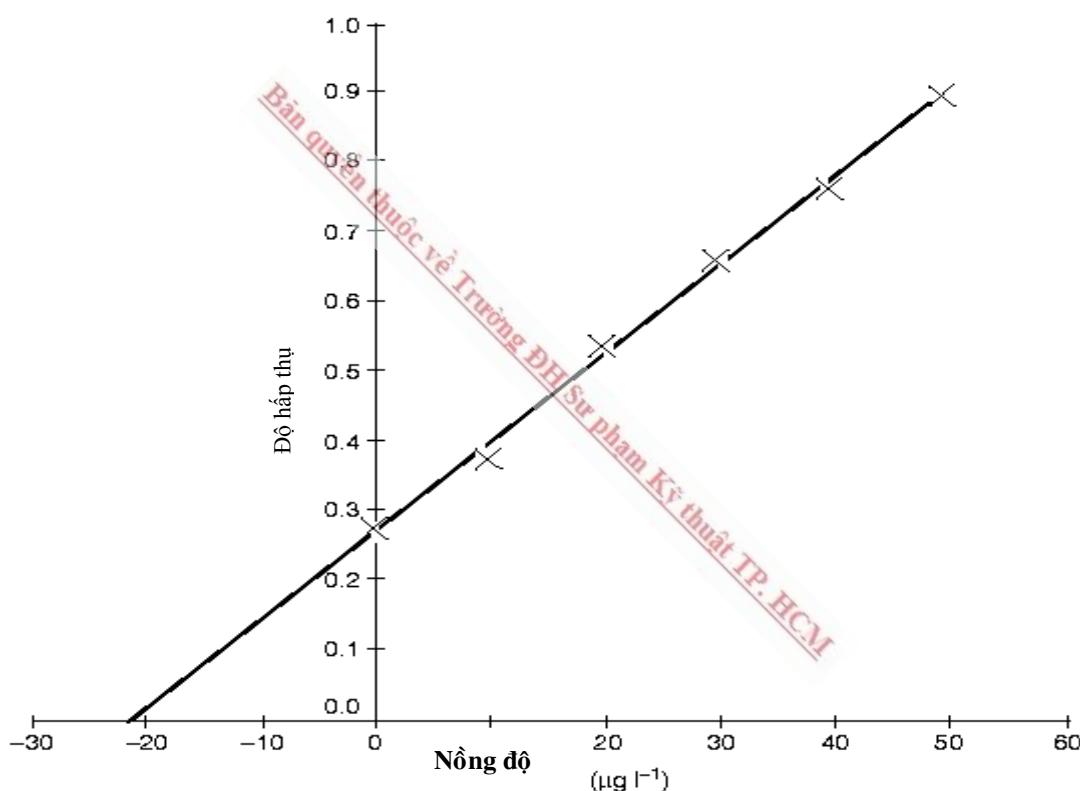
### 3. Định lượng

Ưu điểm chính của hấp thụ nguyên tử hơn các kỹ thuật khác là không có ảnh hưởng, đặc biệt là giữa các kim loại. Tất cả điều đó sẽ xuất hiện tính cần thiết để định lượng sẽ được sử dụng chuẩn nội để xây dựng một đồ thị chuẩn.

Tuy nhiên có một số yếu tố ảnh hưởng đến độ chính xác của phép phân tích. Một trong những ảnh hưởng đó là các muối chịu lửa tạo thành giữa kim loại và

anion. Các ảnh hưởng này đã được biết và thường được trình bày trong hướng dẫn kèm theo thiết bị. Mối quan tâm chính của mẫu môi trường là ảnh hưởng của phophat tới canxi, nó làm giảm sự hấp thụ vì tạo thành phosphat canxi chịu lửa và không tan. Có thể khắc phục bằng cách thêm một lượng nhỏ tác nhân giải phóng vào môi dung dịch. Dung dịch Lantan 10% thường được sử dụng. Lantan phản ứng với Phosphat, thay cho dung dịch Lantan có thể sử dụng dung dịch EDTA để tạo phức với can xi.

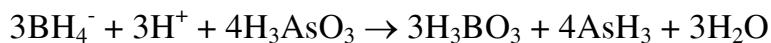
Đối với các chất phân tích phức tạp, các yếu tố khác cũng có thể ảnh hưởng đến độ chính xác bao gồm ảnh hưởng vật lý như độ nhớt, sức căng bề mặt của dung dịch bị thay đổi. Các tính chất vật lý như vậy sẽ làm ảnh hưởng sự hút dung dịch vào ngọn lửa.



Hình 2.11. Đường chuẩn bằng phương pháp thêm trong AAS

Phương pháp đường chuẩn thêm thường được sử dụng để hạn chế các ảnh hưởng đã nêu. Đường cong chuẩn được xây dựng từ một loạt mẫu có nồng độ tăng dần bằng cách thêm một lượng đã biết của ion kim loại được xác định. Lượng của kim loại thêm vào cần phải tính toán sao cho sự tăng độ hấp thụ theo một trình tự bắt đầu từ mẫu ban đầu. Ví dụ nếu thêm lượng ion kim loại gấp đôi ban đầu thì độ hấp thụ đo được tương ứng cũng tăng gấp đôi. Đường cong chuẩn bằng phương pháp thêm đưa ra trong Hình 2.11.

Trong những năm gần đây, kỹ thuật hydrit được áp dụng để phân tích các nguyên tố Arsen (As) và Selen (Se)... các nguyên tố này tạo hydrit trong dung dịch axit với  $\text{NaBH}_4$ . Ví dụ phản ứng của Boronhydrit với As(III) để tạo thành Arsin :



Hydrit tạo thành có thể kéo ra khỏi dung dịch để đi vào buồng nguyên tử hóa. Khi Borohydrid được thêm vào dung dịch axit, lượng dư khí Hydro cũng được tạo thành theo phản ứng:

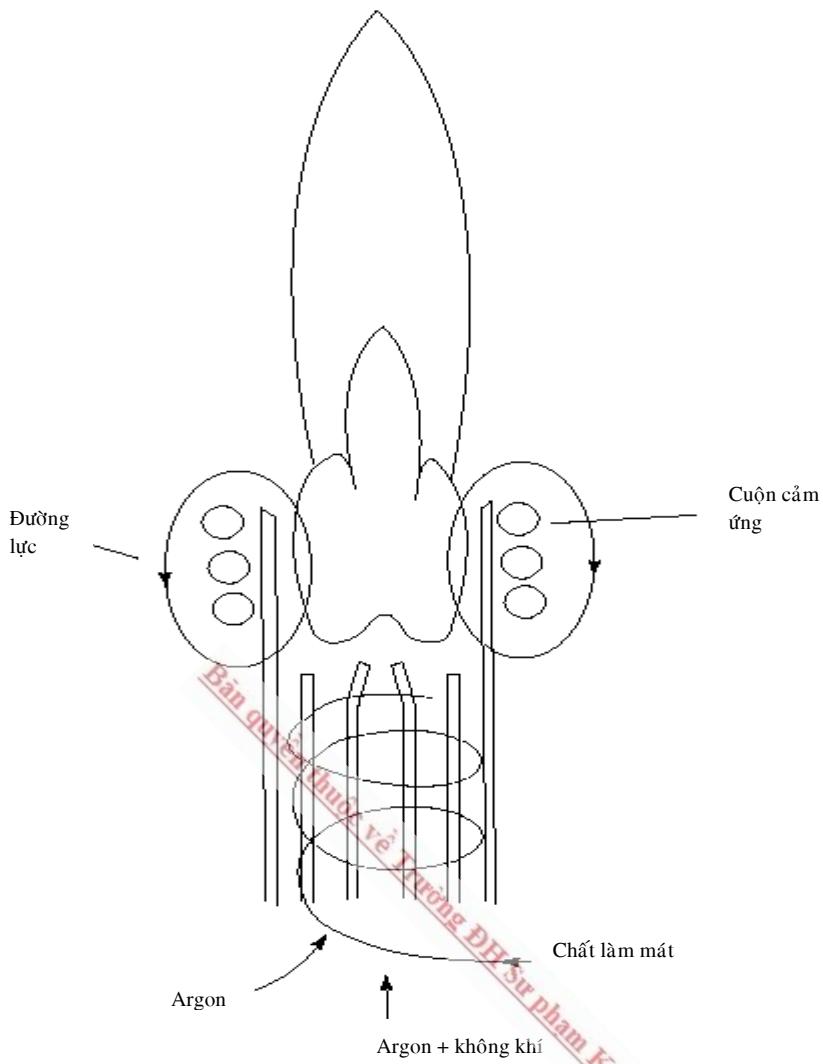


Có hai ưu điểm của kỹ thuật hydrit, thứ nhất là chất phân tích được tách khỏi matrix của mẫu, do vậy có thể làm giảm ảnh hưởng từ các nguyên tố khác. Thứ hai là giới hạn xác định được cải thiện có thể tới mức ng/ml hoặc thấp hơn bởi vì tất cả chất cần phân tích trong 1 đến 50 ml mẫu được đưa vào bộ phận nguyên tử hóa trong một vài giây (nghĩa là mật độ nguyên tử lớn hơn rất nhiều so với kỹ thuật phun mẫu).

#### **II.4.4.4. Kỹ thuật Plasma ghép cảm ứng**

Phổ hấp thụ nguyên tử có một số nhược điểm khi phân tích một số lớn mẫu có thành phần và nồng độ kim loại thay đổi. AAS chỉ xác định được một nguyên tố trong một khoảng thời gian nhất định.

Phát triển các kỹ thuật plasma ghép cảm ứng (ICP) để phân tích nước có thể xem là một sự cố gắng để phân tích được nhiều nguyên tố trong cùng một lúc. Kỹ thuật ICP duy trì được những ưu điểm của phổ hấp thụ nguyên tử lò graphite là đủ nhạy, không cần phải qua giai đoạn làm giàu và chúng cũng không sử dụng ngọn lửa hoặc các khí dễ nổ. Trong cả hai phương pháp, mẫu được nguyên tử hóa trong ngọn lửa plasma ở 6000 – 10 000 K (Hình 2.12). Plasma được tạo ra bởi dòng khí argon bị ion hóa bằng cách áp vào trường điện từ. Bộ phận chính của ngọn lửa plasma cảm ứng bao gồm một ống bằng thạch anh (có đường kính từ 15 – 30 mm) được bao quanh bằng cuộn dây cảm ứng nối với một máy phát tần số cao. Máy phát hoạt động ở tần số từ 4 đến 50 MHz (khoảng 27 MHz là phổ biến) và công suất lối ra từ 1 – 5 kW. Dòng khí trơ (Ar) thổi qua ống là khí hỗ trợ cho ngọn lửa plasma và để làm nguội ống thạch anh. Để tạo thành plasma, tia lửa điện từ cuộn Tesla được sử dụng để tạo mầm electron và ion trong vùng cuộn dây cảm ứng.



Hình 2.12. Sơ đồ bộ phận ngọn lửa plasma sử dụng trong kỹ thuật ICP để nguyên tử hóa mẫu.

#### II.4.4.5. Phổ phát xạ quang - plasma ghép cảm ứng (ICP – OES)

Kỹ thuật ICP-OES có thể xác định đồng thời 60 nguyên tố hoặc nhiều hơn ở một lần phân tích, bao gồm các halogen, các á kim và kim loại.

Tuy nhiên kỹ thuật ICP – OES còn có những nhược điểm là phổ bị che chấn bởi nhiều nguyên tố khác nhau vì mỗi nguyên tố có nhiều vạch trong phổ phát xạ của nó. Do vậy cần phải lựa chọn vạch phổ đặc trưng và không bị ảnh hưởng bởi các vạch phổ của nguyên tố khác. Đối với phân tích nước vấn đề này có thể vượt qua với độ nhạy và các vạch phổ không ảnh hưởng đã được ghi nhận. Phân tích định lượng có thể thực hiện bằng cách dùng chuẩn nội sau khi xác nhận lần thử nhất bước sóng lựa chọn không bị ảnh hưởng.

Các vấn đề khác cũng cần phải khắc phục trong phương pháp ICP – EOS là ảnh hưởng của đuôi plasma lên phần quang học. Một phương pháp khắc phục là làm chệch hướng đuôi plasma cách xa phần quang bởi dòng đối xứng xuyên tâm của chất khí.

#### **II.4.4.6. Khối phổ kế – plasma ghép cảm ứng (ICP – MS)**

Plasma ghép cảm ứng như là nguồn anion đối với khối phổ. Đây là phổ kế bốn cực như trong hệ quen thuộc GC – MS. Khối phổ của hỗn hợp vô cơ khá đơn giản so với phổ của các hợp chất hữu cơ và ít bị ảnh hưởng trong phân tích kim loại. Kỹ thuật ICP – MS có thể xác định 20 nguyên tố trong thời gian khoảng 4 giây. Độ nhạy hơi thấp hơn FAAS nhưng vẫn đủ để xác định vết ion kim loại dưới 1 µg/l. Vùng tuyển tính từ 6 – 8 theo trình tự độ lớn. Vì mỗi một kim loại được xác định tương ứng với tỷ lệ khối lượng / điện tích, nên có thể có những ảnh hưởng nhỏ trong kỹ thuật ICP-MS. Nồng độ cao của muối có thể gây lăng đọng chất rắn trong thiết bị; một số đồng vị của nguyên tố có cùng tỷ lệ khối lượng / điện tích; Các ion phân tử có thể tạo thành đặc biệt với các nguyên tố chịu lửa, ví dụ,  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$  có cùng tỷ số khối lượng / điện tích như  $^{60}\text{Ni}^+$ , trong khi đó  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  có thể ảnh hưởng đến  $^{75}\text{As}^+$ . Hầu hết các vấn đề này có thể được khắc phục bằng cách xử lý trước mẫu để loại bỏ ảnh hưởng khi đưa vào hệ ICP –MS. Kỹ thuật bơm dòng chảy cũng có thể được sử dụng để tự động hóa quá trình và cũng có thể sử dụng để làm giảm bớt vấn đề nồng độ muối cao nếu như sự pha loãng mẫu là không thể. Tránh sử dụng axit HCl để axit hóa vì ảnh hưởng của clo.

Mỗi một sự phát triển phổ nguyên tử đã mang sự lớn lên có ý nghĩa giá cả của thiết bị. Giá của các thiết bị AA nói chung được sắp xếp theo dãy:

F-AAS < Fn – AAS < ICP – OES < ICP – MS

#### **II.4.4.7. Phổ khả kiến**

Cho đến nay, các kỹ thuật đo phổ nguyên tử được sử dụng rộng rãi, phổ khả kiến vẫn được sử dụng rộng rãi để phân tích ion kim loại. Các phương pháp sử dụng màu, tạo thành các tác nhân phức, độ chọn lọc đạt được trong phân tích bằng phổ khả kiến theo hai cách khác nhau :

- Chiết dung môi, ví dụ: Cr được phân tích khi tạo phức với diphenylcarbazide sau khi chiết vào hỗn hợp trioctylamine/chloroform. Phương pháp này có giới hạn xác định 5 µg/ Cr/l trong mẫu ban đầu. Tác nhân tạo phức dithyzone có thể sử dụng để xác định 17 kim loại. Sự lựa chọn đạt được bởi điều chỉnh pH chính xác và các tác nhân che.
- Lựa chọn tác nhân tạo phức màu có thể được sử dụng đủ nhạy và chọn lọc để sử dụng trực tiếp trong mẫu mà không cần chiết (một số ví dụ trong Bảng 2.6)

Kỹ thuật này đã được áp dụng để phân tích các nguyên tố Fe, Mn, Cr và Cu trong các đối tượng môi trường.

Có thể so sánh hai kỹ thuật AAS và VIS-S để có thể thiết lập và lựa chọn thiết bị phân tích trong môi trường:

- Mặc dù đo phô vùng khả kiến nói chung là đơn giản khi phân tích mẫu nước không bị ô nhiễm (các sông và hồ), chúng có thể trở nên phức tạp và mất nhiều thời gian với các mẫu phức tạp như là nước thải cống rãnh.
- Đo phô khả kiến thường bị ảnh hưởng từ các nguyên tố khác. Điều này có thể minh họa bằng sự xác định Fe sử dụng 2,4,6-tripyridyl-1-1,3,5-triazine. Nồng độ ảnh hưởng lên giá trị thực 1,0 mg/l của Fe.

Tuy nhiên phép đo phô khả kiến vẫn còn thường xuyên sử dụng và là giải pháp tốt nhất để lựa chọn khi không có AAS.

Bảng 2.6. Một số các tác nhân tạo phức màu

Kim loại	Tác nhân	Giới hạn xác định ( $\mu\text{g/l}$ )
Fe(II)	2,4,6-Tripyridyl-1-1,3,4-triazine	60
Mn	Formaldoxime	5
Al	Pyrocatechol Violet	13

#### II.4.4.8. Đo thế hòa tan anode

Một số phương pháp điện hóa đủ nhạy để xác định mức nồng độ vết của ion kim loại điển hình tìm thấy trong mẫu nước mà không phải tách làm giàu. Đo thế anode hòa tan (ASV) đã tìm được sự sử dụng đặc biệt trong phân tích môi trường. 19 nguyên tố có thể xác định bằng phương pháp này.

Thiết bị sử dụng bao gồm một bình điện phân chứa điện cực làm việc (giọt thuỷ ngân, hoặc lớp mỏng thuỷ ngân lăng đọng trên điện cực thuỷ tinh carbon), điện cực tham khảo và một điện cực so sánh. Hệ ba điện cực này được sử dụng sao cho dòng và thế áp có thể đo độc lập. Điều này cố gắng để bù trừ đối với sự thay đổi sụt thế vì điện trở của dung dịch thí nghiệm trong khi phân tích.

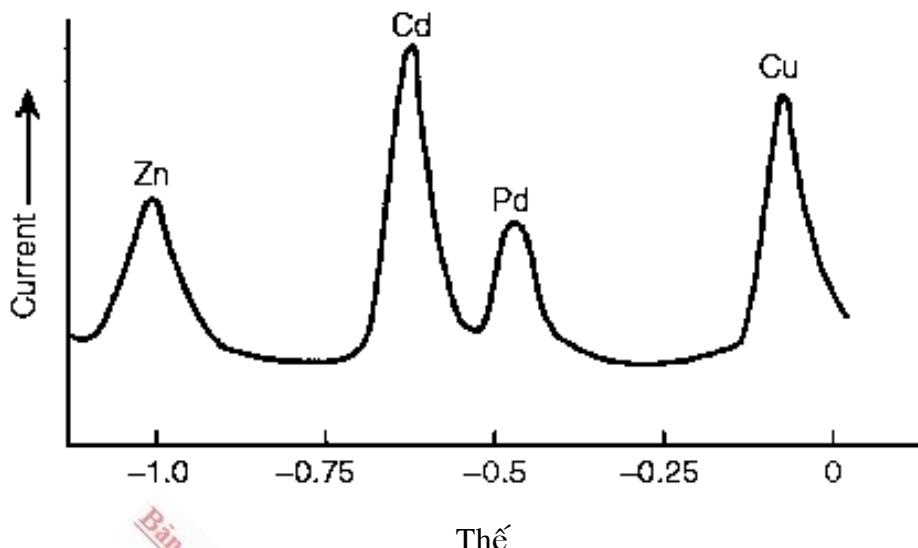
Mẫu được đưa vào bình điện phân cùng với chất điện ly (ví dụ như dung dịch đệm acetat pH = 4,5). Khí nitơ hoặc argon được thổi qua dung dịch để loại bỏ oxi. Điện cực làm việc giữ ở một thế âm thấp theo điện cực tham khảo trong khi dung dịch được khuấy. Sự khử ion kim loại thành kim loại tự do xảy ra ở điện cực làm việc. Dưới điều kiện kiểm soát của thời gian lăng đọng và tốc độ khuấy, lượng kim loại lăng đọng trên điện cực tỷ lệ với nồng độ ban đầu:



Sau một thời gian đặt trước, thế của điện cực từ từ thay đổi theo hướng dương. Ở các thế đặc trưng, phụ thuộc vào kim loại và chất điện ly, mỗi một kim loại bị oxi hóa và trở lại dung dịch theo phản ứng:



Quá trình này được ghi nhận bằng đồ thị biểu diễn sự thay đổi dòng điện cực làm việc và điện cực so sánh theo thế (Hình 2.13). Chiều cao của đỉnh trong đường cong tỷ lệ với nồng độ của kim loại.

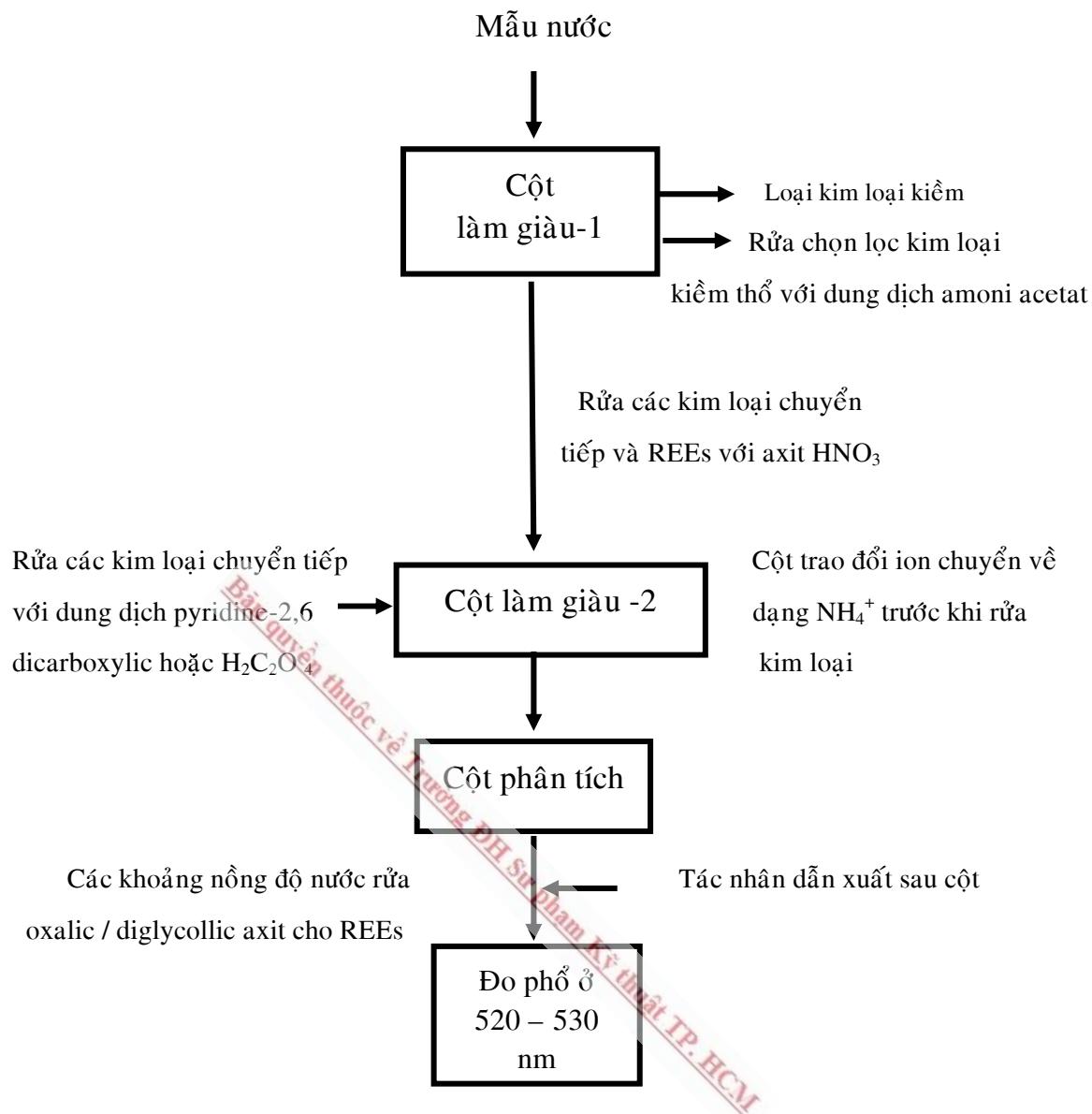


Hình 2.13 Phổ thế anot hòa tan của các kim loại

Chất điện ly nền cần thiết cho mỗi kim loại có trong các tài liệu điện hóa. Chất điện ly thường là axit khi thế của chúng ít ảnh hưởng bởi sự thay đổi nhỏ trong thành phần mẫu. Các tác nhân phức (như acetat) thỉnh thoảng cũng được đưa vào để làm bền trạng thái oxi hóa riêng biệt hoặc di chuyển thế hòa tan của kim loại cách xa thế hòa tan của chất ảnh hưởng. Bốn kim loại trong mẫu môi trường được quan tâm là Cu, Pb, Cd và Zn có thể phân tích trong mỗi lần quét bằng cách sử dụng đệm acetat. Phương pháp Volta hòa tan có nhiều nhược điểm so với phương pháp AAS như thời gian tiến hành phân tích lâu, chỉ phân tích mỗi lần được một kim loại.

#### II.4.4.9. Sắc ký lỏng

Phương pháp sắc ký sử dụng cả hai thành quả nghiên cứu của sắc ký ion và sắc ký lỏng cao áp thông thường (HPLC). Phương pháp nhạy nhất cho các kim loại chuyển tiếp sử dụng sắc đồ trong sắc ký ion chelat. Phương pháp bao gồm sự sử dụng hai cột làm giàu (Hình 2.14) và ghi nhận phổ sau khi trộn lẫn với tác nhân dẫn xuất, như là 4-(2-pyridylazo)resorcinol. Giới hạn xác định là 0,2 – 1 µg/l trong 20 ml mẫu.



Hình 2.14. Sơ đồ hệ sắc ký ion chelat

Sau khi phân huỷ mẫu để đảm bảo rằng kim loại có mặt ở trạng thái ion tự do, cho mẫu vào cột thứ nhất, rửa tới cột thứ hai và sau đó tới cột phân tích. Mặc dù sắc ký ion không cần giai đoạn làm giàu, nhưng có thể thấy sự làm giàu trước vẫn xảy ra bên trong thiết bị như là bước phân tích có thể là cần thiết. Quá trình tách tất cả các kim loại chuyển tiếp mất ít hơn 14 phút.

Một trong những áp dụng khá phổ biến của sắc ký là để tách các dạng hóa học khác nhau như ion  $\text{Cr}^{3+}$  và  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Các chất được xác định bằng đo phổ khả kiến sau khi điều chế dẫn xuất. Pyridine dicarboxylic axit phản ứng với  $\text{Cr}^{3+}$  thành dạng phức anion bền trước khi cho vào cột trao đổi anion. Diphenyl carbazide được thêm vào sau khi rửa từ cột (tạo phản ứng sau cột) phản ứng với  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Cả hai chất này sau đó được đo ở 520 nm.

Phương pháp phổ biến để xác định vết các kim loại khi sử dụng HPLC bao gồm tách các phức thiocarbamate. Lượng dư thiocarbamate (các muối diethylthiocarbamate và pyrrolidine dithiocarbamate được sử dụng đồng thời) được thêm vào mẫu và các phức của kim loại chuyển tiếp tạo thành được tập trung bởi chiết lỏng – lỏng hoặc chiết pha – rắn. Dịch chiết làm giàu được bơm vào hệ HPLC và tách bằng cách sử dụng kỹ thuật chuyển pha. Các ion kim loại không tạo dẫn xuất có thể được tách bởi kỹ thuật cặp ion chuyển pha hoặc bằng sử dụng cột trao đổi ion.

Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM

## Chương III

# CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐẤT, CHẤT RẮN VÀ CHẤT THẢI

Trong chương này sẽ giới thiệu phương pháp lấy mẫu và chiết các chất rắn của đối tượng nghiên cứu. Đây là giai đoạn cần thiết trước khi hoàn tất phân tích bằng các kỹ thuật dụng cụ.

### **III.1. CÁC MẪU VẬT ĐỘNG VẬT VÀ THỰC VẬT**

Đây là mối quan tâm trực tiếp ảnh hưởng độ độc của hợp chất tỷ lệ với nồng độ của nó bên trong sinh vật. Sự nghiên cứu cũng sẽ thích đáng cho các mẫu vật xa hơn theo chuỗi dây truyền thực phẩm khi xác định con đường di chuyển của chất ô nhiễm trong môi trường.

Thực vật và động vật có thể sử dụng như là sinh vật chỉ thị để quan trắc chất ô nhiễm tìm được ở nồng độ thấp trong môi trường rộng hơn. Ví dụ, nhiễm bẩn kim loại nặng trong nước biển thường được quan trắc bằng cách phân tích tảo biển hơn là phân tích trực tiếp nước biển.

Ảnh hưởng của chất ô nhiễm tới sinh vật sống có thể cũng được nghiên cứu bằng cách kiểm soát mức các thành phần tìm thấy trong tự nhiên của sinh vật. Ảnh hưởng của mưa axit tới cây cối, ví dụ như làm giảm nồng độ của các ion kim loại kiềm thổ trong lá.

### **III.2. ĐẤT VÀ ĐẤT BỊ Ô NHIỄM**

Đất là một vật liệu phức tạp bao gồm các thành phần sau đây:

- Đá phong hóa
- Mùn
- Nước
- Không khí

Đất cung cấp chất bổ dưỡng cho thực vật cũng như là nơi cho cây mọc lên và phát triển. Các chất bổ dưỡng bao gồm nitơ (trong dạng nitrat và amoni), phospho (trong dạng orthophosphat) và vết các kim loại như là Cu, Fe, Mn và Zn... Tuy nhiên không phải tất cả các chất ion trong đất có thể được hấp thụ bởi thực vật, một số chất liên kết rất mạnh trong cấu trúc của đất.

### **III.3. CHẤT THẢI VÀ VỊ TRÍ CHÔN LẤP CHẤT THẢI**

Phương pháp xử lý chất thải hiện nay là chôn lấp. Chất thải có thể chứa một lượng lớn các vật liệu dễ phân rã sinh học với nồng độ thấp của các chất độc (chất thải đô thị) hoặc chứa nồng độ cao các vật liệu độc hại (chất thải độc hại hoặc chất thải đặc biệt).

Khi bã chôn lấp bị đầy, lớp trên được phủ một lớp đất sét. Mặc dù có tính bền vật lý, nhưng nơi chôn lấp không bền về phương diện hóa học và thành phần của nó tiếp tục thay đổi trong nhiều năm. Chất thải thoát ra ở dạng nước rò rỉ có thể làm ảnh hưởng đến nước ngầm. Do vậy, nơi chôn lấp chất thải cần thiết phải được kiểm soát.

### **III.4. TRẦM TÍCH VÀ BÙN CỐNG RÃNH**

Các hợp chất hữu cơ có độ tan thấp trong nước và các ion kim loại có khuynh hướng tích luỹ bởi sự hấp thụ của trầm tích sông hoặc trầm tích biển. Phân tích kim loại có nồng độ cao hơn trong trầm tích có thể là một nhiệm vụ dễ dàng hơn là phân tích môi trường nước ở xung quanh. Quá trình bao gồm phân tích các chất hấp thụ hoặc tổng trầm tích. Trong trường hợp phân tích tổng trầm tích có thể phân chia thành cấp hạt trước khi phân tích. Điều này hết sức quan trọng vì sự hấp phụ chất ô nhiễm thường liên quan tiết diện bề mặt nghĩa là liên quan đến kích thước các hạt. Kích thước hạt cũng ảnh hưởng đến sự di chuyển của trầm tích và khả năng tiêu hóa của sinh vật biển.

Bùn cống là vật liệu trơ tạo ra được xem là sản phẩm cuối của quá trình xử lý nước thải. Bùn cống đôi khi được trải rộng trên mặt đất để làm màu mỡ cho đất hoặc có thể xử lý bằng cách thiêu đốt, hoặc chôn như là chất thải. Quan tâm lớn nhất là lượng bùn này có chứa hàm lượng kim loại, có thể tồn tại với nồng độ rất cao.

### **III.5. NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG TRONG PHÂN TÍCH CHẤT RĂN**

#### **III.5.1. Lấy mẫu**

Nồng độ của chất phân tích có thể thay đổi rất rộng giữa các mẫu, cả về phạm vi địa phương (như là các mẫu đất được lấy gần nhau) cả về phạm vi lớn hơn (các cảnh đồng liền kề). Thực vật được biết có thể có mức nhiễm bẩn khác nhau. Ví dụ, các lá ở hướng gió của cây bị ô nhiễm không khí lớn hơn các lá phía dưới gió. Sự thay đổi hoặc không đồng nhất phải được phản ánh trong một số mẫu được lấy. Phép phân tích sau đó có thể đổi với mỗi mẫu riêng biệt hoặc kết hợp số lớn mẫu và phân chia nhỏ mẫu được lấy để thu được nồng độ trung bình. Các vị trí lấy mẫu phải được lựa chọn cẩn thận. Để quan trắc một diện tích rộng lớn, lựa chọn kế hoạch cẩn thận vị trí lấy mẫu. Một số phương pháp chung được sử dụng đưa ra trong Bảng 3.1.

Tính không đổi như địa hình hoặc có các mẫu thực vật thích hợp cho việc thu mẫu.

Bất cứ lúc nào có thể, mẫu đất được lấy ở mỗi một vị trí để đánh giá tính không đồng nhất cục bộ. Nếu như quan trắc liên quan đến nguồn điểm đi vào trong khí quyển (phát ra từ nhà máy), thì phải xem xét hướng gió hiện tại, với sự tăng lên số vị trí lấy mẫu trong vùng bị nhiễm bẩn cao nhất. Thêm nữa, dòng nước chảy hiện tại cũng nên xem xét.

Mẫu kiểm tra nên được lấy ở một điểm xa vùng nghiên cứu và cố gắng làm sao cho vị trí kiểm tra gần với vị trí lấy mẫu. Ví dụ, nếu như sự thải ra của nhà máy ở trong môi trường đô thị được quan trắc, vậy thì vị trí kiểm tra nên ở vị trí đô thị ở đó không có thể ô nhiễm tương tự.

Lấy mẫu vùng bị ô nhiễm có thể sử dụng các kỹ thuật lấy mẫu bằng cách khoan hoặc đào. Đây là sự tiềm tàng gây nhiễm bẩn mẫu từ các dụng cụ sử dụng và cũng rất khó làm sạch dụng cụ giữa các lần lấy mẫu. Các thành phần của dụng cụ lấy mẫu tiếp xúc trực tiếp với mẫu phải trơ và được làm bằng thép không rỉ hoặc polyethylene có mật độ cao. Cẩn thận cũng hết sức cần thiết để ngăn cản sự ô nhiễm gián tiếp từ bơm, hoặc môtơ sử dụng để lấy mẫu hoặc từ bất cứ cái gì từ nơi lấy mẫu.

*Bảng 3.1. Một số phương pháp chung được sử dụng để xác định vị trí lấy mẫu*

Phương pháp	Trình bày
Kẻ ô quy tắc	Vùng được chia nhỏ bằng sử dụng các ô, và mẫu được được lấy khớp với vị trí trên biểu mẫu. Ô vuông thường được sử dụng, mặc dù đôi khi kiểu mẫu phức tạp như kiểu chữ chi.
Lấy mẫu phân tầng ngẫu nhiên	Nơi lấy mẫu được chia thành các vùng nhỏ có kích thước tương đương và đánh số điểm lấy mẫu lựa chọn một cách ngẫu nhiên bên trong mỗi vùng.
Lấy mẫu không đều nhau	Sử dụng để nghiên cứu sơ bộ đưa ra vùng nồng độ cao kích thước của vùng lấy mẫu và số mẫu được quyết định để xác định vùng nhiễm bẩn chính xác hơn.

### **III.5.2. Xử lý trước mẫu**

Quá trình xử lý trước mẫu bao gồm:

- Rửa mẫu
- Làm khô mẫu
- Nghiền/ làm đồng đều

Các quy trình xử lý mẫu thường cho là đơn giản, nhưng cần hết sức chú ý vì hầu hết các mẫu đang xảy ra các hoạt động hóa học và sinh học và thậm chí xảy ra trong khi rửa, làm ấm kéo dài, hoặc lưu giữ ở nhiệt độ phòng có thể thay đổi thành phần của chúng.Thêm vào đó một số chất phân tích có thể không bền nhiệt, bay

hở hoặc thậm chí không bền quang hóa. Nhiễm bẩn hoặc chất phân tích bị mất cũng có thể xảy ra ở mỗi giai đoạn của quy trình phân tích.

### **III.5.3. Chiết chất phân tích**

Đều này có thể liên quan bấy kỳ các quá trình sau đây, phụ thuộc vào sự phân tích sẽ được tiến hành:

- Chiết vào dung môi hữu cơ – chất hữu cơ bán bay hơi
- Chiết pha – hơi – chất hữu cơ bay hơi
- Tro hóa và hòa tan tiếp theo – thành phần các nguyên tố
- Chiết bằng cách sử dụng dung dịch nước – các ion có sẵn.

Nhiều chất phân tích là những chất nhiễm bẩn khá phổ biến (như là DDT) có thể cũng có mặt trong tác nhân chiết hoặc hấp phụ trên các dụng cụ. Các tác nhân có độ sạch cao đặc biệt cho phân tích sẽ được sử dụng. Ví dụ, các dung môi loại không có thuốc trừ sâu có sẵn từ các nhà sản xuất. Mẫu trắng cũng nên đưa vào sơ đồ phân tích để kiểm tra sự nhiễm bẩn trong quá trình phân tích, nhưng chuẩn bị mẫu trắng cũng sẽ rất khó vì chất nhiễm bẩn kiểu như DDT.

### **III.5.4. Làm sạch mẫu**

Quá trình tách chiết chất phân tích từ các mẫu rắn sẽ không thể tránh được các hợp chất khác cùng chiết. Các hợp chất cùng chiết bao gồm không chỉ các chất hữu cơ có khối lượng phân tử thấp (có thể các chất ô nhiễm khác) mà còn các vật liệu có khối lượng phân tử cao. Thuật ngữ “lipid – chất béo” thường được sử dụng cho các chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn tìm thấy trong tự nhiên có thể bị chiết vào dung môi hữu cơ. Như vậy làm sạch mẫu là quá trình hết sức cần thiết trước khi tiến hành sắc ký. Loại bỏ lipid đã được trình bày trong các phần sắc ký cột và chiết pha – rắn. Các kỹ thuật khác cũng được sử dụng để loại lipid như là sắc ký thẩm gel tách các hợp chất tương ứng với kích thước phân tử. Dụng cụ sử dụng để tách lipid có thể là cột sắc ký áp suất thấp cổ điển hoặc sắc ký lỏng cao áp. Phương pháp hóa học cũng đã được áp dụng như là xà phòng hóa hoặc oxi hóa (axit sulfuric đậm đặc) cho các chất ô nhiễm thô như thuốc trừ sâu chứa phot pho hữu cơ...

## **III.6. PHÂN TÍCH CÁC MẪU SINH HỌC**

### **III.6.1 Lấy mẫu và lưu giữ mẫu thực vật**

Các mẫu thực vật có thể là bộ lá, rễ hoặc toàn bộ cả cây. Nếu như chỉ lấy lá không thì chiều cao tối thiểu của mẫu được lấy phải lấy và không bị nhiễm bẩn từ đất. Lượng mẫu thích hợp thường từ 500 – 1000 g. Mẫu có thể được giữ trong tủ lạnh trong vài ngày nếu như không thể phân tích ngay sau khi lấy mẫu

### **III.6.2 Xử lý sơ bộ**

#### **III.6.2.1 Rửa mẫu**

Chất phân tích cũng có thể bị mất trong quá trình rửa mẫu. Sử dụng giấy lau để làm khô mẫu cũng có thể làm nhiễm bẩn kim loại nặng cho mẫu. Nên tránh rửa toàn bộ mẫu cùng một lúc. Rửa nhẹ từng bộ phận của mẫu dưới dòng nước chảy nhẹ và có thể dùng bàn chải mềm chà nhẹ lên các mẫu vật. Làm sạch mẫu là một quá trình hết sức quan trọng đối với phân tích vết kim loại vì có thể nồng độ kim loại cần phân tích trong mẫu thấp hơn nồng độ vết kim loại trong môi trường xung quanh.

Một số chất ô nhiễm có thể lăng đọng từ khí quyển lên bề mặt lá. Nếu như nghiên cứu sự hấp thu chất ô nhiễm bởi thực vật thì nên sử dụng phương pháp rửa. Nếu như nghiên cứu sự di chuyển của chất ô nhiễm trong chuỗi dây truyền thực phẩm thì nên lưu ý đến tất cả các trường hợp hấp thu chất ô nhiễm kể cả sự lăng đọng chất ô nhiễm trên bề mặt của lá. Ví dụ dioxin không bị hấp thu bởi thực vật, nhưng có thể đi vào dây truyền thực phẩm bằng cách lăng đọng trên lá sau đó bị tiêu thụ bởi các động vật ăn cỏ.

#### **III.6.2.2 Sấy khô và làm đồng đều mẫu**

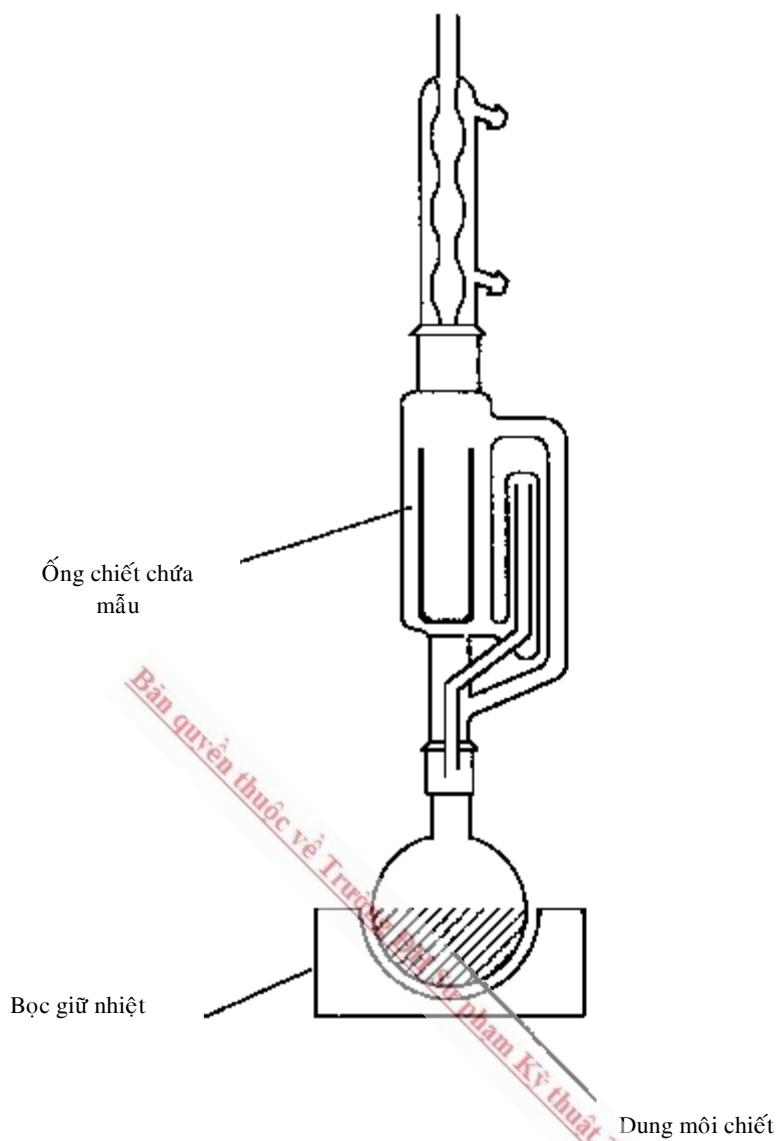
Hai yếu tố cần phải xem xét để sấy khô mẫu sinh học đó là nhiệt độ và thời gian làm khô. Nhiệt độ quá thấp với thời gian sấy quá dài sẽ tăng nhanh sự hoạt động của vi sinh vật và nhiệt độ quá cao với thời gian ngắn hơn thì dẫn đến làm mất các chất dễ bay hơi.

Quy trình làm khô mẫu điển hình là thổi dòng không khí khô qua mẫu trong thời gian 12 giờ. Nhiệt độ không vượt quá  $50^{\circ}\text{C}$ . Ngoài ra mẫu cũng có thể làm đồng khô, nghĩa là làm đồng sâu mẫu giảm áp suất và loại bỏ nước bằng thăng hoa.

Làm đồng mẫu, mẫu đã sấy khô thường được sử dụng máy nghiên tốc độ cao. Cần phải chú ý để đảm bảo không làm ô nhiễm mẫu một lần nữa khi nghiên mẫu.

#### **III..6.2.3. Kỹ thuật chiết đổi với chất nhiễm bẩn hữu cơ**

Nếu như chất nhiễm bẩn có mặt với nồng độ trong khoảng  $\mu\text{g}/\text{kg}$  hoặc thấp hơn. Phương pháp đơn giản nhất để chiết chất hữu cơ là lắc mẫu với dung môi chiết (hexane hoặc ether dầu mỏ đối với chất hữu cơ trung tính) và để hai pha tiếp xúc với nhau trong vài giờ. Phương pháp thay thế được sử dụng là chiết Soxhlet. (Hình 3.1) Trong phương pháp này, dung môi sạch được hồi lưu liên tục qua mẫu được chứa trong một cái ống đục lỗ và hệ thống hút loại dịch chiết ngược vào dung môi hồi lưu. Quá trình chiết hồi lưu kéo dài 12 giờ và sử dụng 300 ml dung môi sạch. Kỹ thuật chỉ được áp dụng cho chất phân tích có thể chịu đựng được nhiệt độ hồi lưu của dung môi.



Hình 3.1. Sơ đồ hệ chiết Soxhlet

### III.6.2.4. Kỹ thuật tro hóa và hòa tan mẫu để phân tích vết các kim loại

Nồng độ vết kim loại có thể nằm trong khoảng mg/kg. Tuy nhiên nồng độ này có thể thay đổi giữa các mẫu và trong các thời kỳ phát triển. Để chiết kim loại, các vật liệu hữu cơ được phân huỷ bằng tro hóa ướt hoặc tro hóa khô.

Tro hóa khô là đốt nóng mẫu trong lò nung, điển hình là ở  $400 - 600^{\circ}\text{C}$  trong thời gian từ 12 – 15 h. Sau đó hòa tan tro trong axit loãng được dung dịch chứa kim loại. Sự không chính xác của phương pháp tro hóa khô có thể nảy sinh từ các kim loại dễ bay hơi và bị giữ lại ở dạng không tan trên thành chén nung.

Tro hóa ướt là đun nóng mẫu với các tác nhân oxi hóa để phân huỷ các hợp chất hữu cơ. Thông thường quy trình tro hóa ướt được tiến hành trước hết đun nóng mẫu với axit nitric, sau đó với axít perchloric. Có thể kết hợp các hỗn hợp axit để phân huỷ mẫu như hỗn hợp axit  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HNO}_3$  hoặc  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ .

Ưu điểm của phương pháp ướt là sẽ mất ít vì sự bay hơi (nhiệt độ thấp và trong điều kiện lỏng), nhưng nó có thể bị nhiễm bẩn các kim loại từ dung dịch axit. Cần phải cẩn thận khi sử dụng với axit perchloric. Axit này thường chứa vết các kim loại và dễ nổ khi làm khô. Chỉ nên phân huỷ một lượng mẫu nhỏ và không được làm khô hỗn hợp trong bình phá mẫu.

### **Phân tích các tế bào động vật**

Có những điểm khác biệt trong áp dụng phân tích mẫu thực vật cho phân tích tế bào động vật như mẫu động vật dễ phân huỷ và khi lưu giữ phải để ở nhiệt độ dưới 0°C.

Các hợp chất hữu cơ được chiết mà không làm khô mẫu. Thông thường, lượng lớn mẫu được làm đồng nhất bằng cách nghiền trong máy nghiền với nước và một phần mẫu nghiền (hỗn hợp mẫu – nước) được lấy ra để chiết. Giai đoạn phân hủy bằng kiềm cũng thường được sử dụng để tách chất béo trước khi chiết hữu cơ. Các kim loại, một lần nữa, được chiết ra từ mẫu sau khi tro hóa ướt hoặc tro hóa khô.

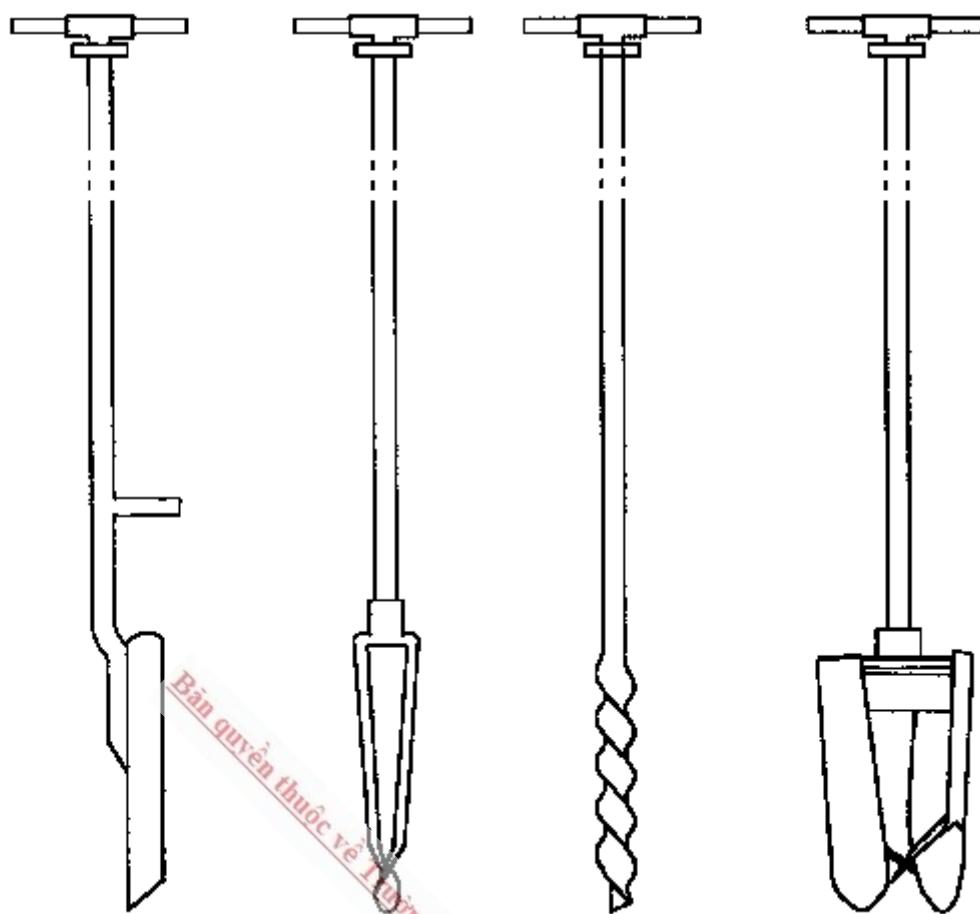
## **III.7. NHỮNG XEM XÉT ĐẶC BIỆT KHI PHÂN TÍCH ĐẤT**

### **III.7.1. Lấy mẫu và lưu giữ mẫu**

Thành phần của đất có thể thay đổi rất lớn trong toàn bộ một vùng nhỏ. Do vậy cần phải lấy mẫu ở một số vị trí để thu được một thành phần trung bình thích hợp của mẫu. Thành phần mẫu cũng sẽ khác nhau theo độ sâu lấy mẫu.

Đối với đất bị ô nhiễm, cần phải chú ý đến nguồn ô nhiễm và sự di chuyển của nó bên trong đất. Sự di chuyển của chất ô nhiễm trong đất phụ thuộc vào thành phần đất và pH. Một số chất ô nhiễm lỏng động từ khí quyển nói chung không di chuyển và sẽ giữ lại bên trong lớp bề mặt. Nghiêm bẩn chì từ ống thải của xe cộ giảm rất nhanh (trong vài cm) theo độ sâu. Tương tự dioxin giữ lại ở lớp trên cùng với các phân tử liên kết mạnh bên trong cấu trúc đất. Các chất ô nhiễm khác có thể di chuyển. Mẫu nên được làm nguội hoặc làm đông để di chuyển tới phòng thí nghiệm.

Một số dụng cụ lấy mẫu đặc biệt đưa ra trong Hình 3.2. Nếu như đất bị xáo trộn (cày xới...) mẫu nên được lấy từ toàn bộ cả vùng xáo trộn. Nếu như sự nghiên cứu quan tâm đến khả năng hấp thu bởi thực vật hoặc mùa màng, thì lấy mẫu phải trên toàn bộ độ sâu mà hệ thống rễ lan truyền. Đối với khu vực chôn lấp chất thải, mẫu nên được lấy hoàn toàn ở độ sâu của khu vực.



Hình 3.2. Các dụng cụ lấy mẫu đất

### III.7.2. Xử lý sơ bộ mẫu đất

#### III.7.2.1. Làm khô

Mẫu đất được làm khô bởi bằng cách làm cân bằng với khí quyển ở nhiệt độ phòng (trong một số tình huống có thể tăng lên đến  $30^{\circ}\text{C}$ ) không ít hơn 24 giờ. Trong những điều kiện khắc nghiệt, mức các chất bổ dưỡng có giá trị trong đất có thể thay đổi (đặc biệt đối với photpho, kali, sunphua và mangan), trong khi các hợp chất chứa nitơ chuyển đổi qua lại. Do vậy, khi phân tích các hợp chất chứa nitơ nên sử dụng mẫu ướt – hiện trường.

#### III.7.2.2. Nghiền

Quá trình làm khô cho phép đất trong trạng thái một khối lớn và cần phải làm vỡ vụn thành các thành phần hạt có kích thước từ  $2000\text{ }\mu\text{m}$  đối với thành phần cát thô, tới  $2\text{ }\mu\text{m}$  đối với sét. Để làm được điều đó cần phải sử dụng cối và chày nghiền mẫu. Rây lấy cỡ hạt  $2\text{ }\mu\text{m}$  để loại bỏ sỏi và các phần tử lớn khác.

#### III.7.2.3. Phân chia mẫu

Đây luôn là một vấn đề với chất rắn, khi bất kỳ sự rung động nào có khuynh hướng trộn phân chia tương ứng với kích thước hạt. Các hạt nhỏ hơn có khuynh hướng rơi xuống dưới các phần tử lớn hơn. Các phương pháp chuẩn đã được thiết

lập để vượt qua vấn đề này với một cách đơn giản là kỹ thuật chia 4 và chia kiểu hình nón. Trong đó, toàn bộ mẫu được tạo thành hình nón đối xứng. Chia hình nón theo chiều đứng thành các phần và các phần liền nhau được kết hợp lại, với nửa số phần còn lại thì bỏ đi. Quá trình này có thể lặp lại cho đến khi lượng mẫu cần thiết đạt được.

#### **III.7.2.4. Chiết các chất nhiễm bẩn hữu cơ**

Các chất nhiễm bẩn hữu cơ điển hình trong khoảng nồng độ  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Chiết các hợp chất bay hơi thấp gần giống như kỹ thuật sử dụng đối với mẫu thực vật. Đối với mẫu đất có nồng độ chất nhiễm bẩn thấp, mẫu được trộn với nước và phân tích chất hữu cơ bay hơi. Khi nồng độ cao, đầu tiên chất hữu cơ được chiết từ đất với metanol, sau đó thêm nước vào hỗn hợp chiết metanol.

#### **III.7.2.5. Chiết các ion có lợi**

Nồng độ của vết kim loại và chất bổ dưỡng có giá trị có thể mong đợi nằm trong khoảng  $\text{mg}/\text{kg}$ .

Trước hết cần phải hiểu rõ thế nào là nguyên tố hoặc chất bổ dưỡng có “ích”. Cấu trúc của đất hoạt động như là chất trao đổi ion đối với cả cation và anion, ở đó các ion đơn giản bị giữ trong đất bởi lực ion. Các ion này chỉ có thể được giải phóng vào nước bởi sự thay thế ion của kim loại khác. Sự giải phóng ion kim loại vào nước phụ thuộc vào kiểu của đất và thành phần hóa học của nước chiết.

Quy trình phân tích cho các ion trao đổi là một sự cố gắng để tái tạo lại điều kiện môi trường bằng cách lựa chọn dung dịch chiết thích hợp. Quy trình khá đơn giản như lắc mẫu đất với dung dịch chiết ở một thời gian nhất định, điển hình là 1 giờ. Các chất chiết thường được sử dụng là amoni axetat, axit axetic loãng, axit clohydric loãng và dung dịch EDTA...

#### **III.7.2.6. Nitơ trao đổi**

Các chất chưa nitơ tìm thấy trong đất là:

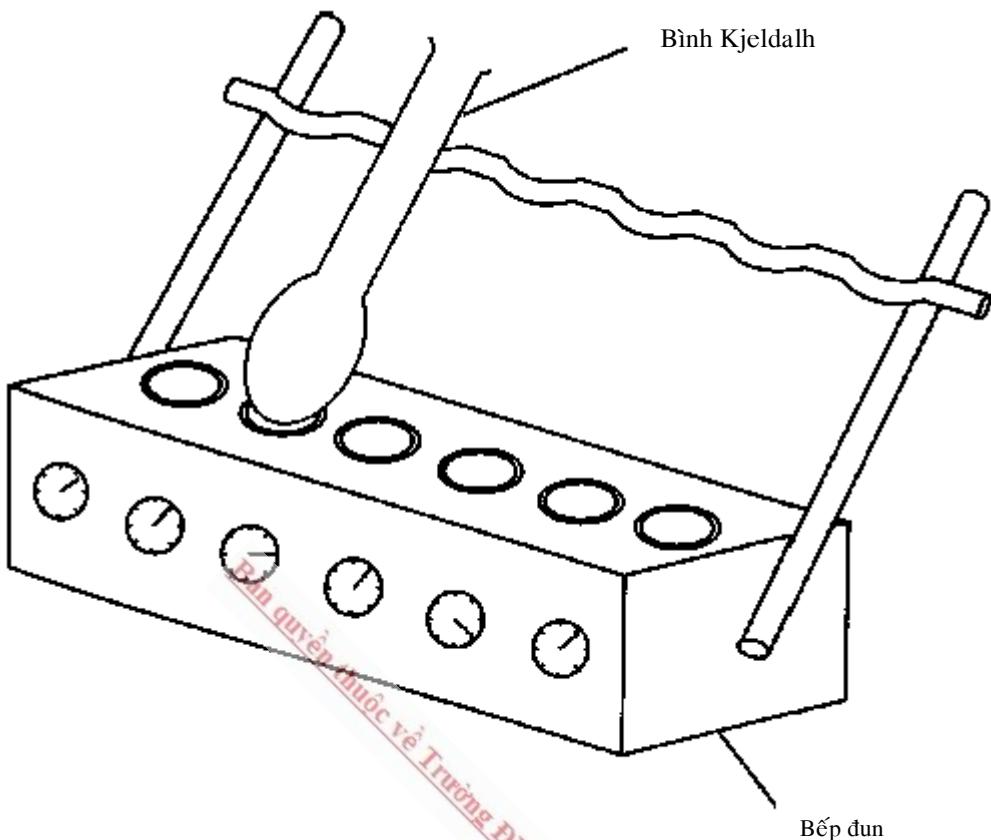
- Nitơ hữu cơ
- Nitrat
- Nitrit
- Amoni (amonii tự do và amoni ion)

Chỉ có nitrat, nitrit và amoni là nitơ trao đổi. Các vật liệu hữu cơ bị phân hủy bởi vi sinh vật sẽ giải phóng ra chất bổ dưỡng trong toàn bộ chu kỳ thời gian, do vậy nên đưa cả nitơ hữu cơ vào sơ đồ phân tích.

Các dạng ion của nitơ có thể được chiết với dung dịch KCl. Sau đó khử với titan (III) sunphat, chuyển định lượng toàn bộ ion thành amoni.

Nitơ hữu cơ được xác định sau khi chuyển thành amoni, bằng cách đun sôi mẫu với axit sunphuaric trong vài giờ (phương pháp Kjeldahl – Hình 3.3). Kali sunphat

được thêm vào để tăng điểm sôi của axit sunphuaric, cùng với chất xúc tác, selen hoặc thuỷ ngân thường được sử dụng trong phương pháp này.



Hình 3.3. Dụng cụ phân hủy mẫu xác định nito

### III.7.2.7. Kỹ thuật hòa tan để xác định tổng kim loại trong đất

Nồng độ kim loại trao đổi chỉ là một phần của toàn bộ nồng độ tổng kim loại trong đất.. Phân tích tổng kim loại nhiều khi cũng được yêu cầu để nghiên cứu môi trường. Các kỹ thuật hòa tan mẫu đất bao gồm là phân huỷ mẫu đất bằng cách đun mẫu với hỗn hợp các axit HF/HClO<sub>4</sub>, hoặc nung chảy với hỗn hợp nung chảy kiềm (N<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) sau đó hòa tan lại bằng axit loãng.

### III.7.2.8. Xác định pH của đất

pH của đất được xác định như là nồng độ ion hydro trong dung dịch, Như vậy, pH của đất là pH của nước trong khi cân bằng với đất riêng biệt. Để đo được pH của đất, thêm dung dịch (CaCl<sub>2</sub> hoặc KCl) vào mẫu đất tạo thành bột nhão, sau đó để cho cân bằng khoảng 1 giờ để đạt được cân bằng.

## III.8. NHỮNG XEM XÉT ĐẶC BIỆT CHO PHÂN TÍCH LIÊN QUAN ĐẾN CHẤT THẢI VÀ XỬ LÝ CHẤT THẢI BẰNG CHÔN LẤP

### III.8.1. Các dạng chất thải và xử lý chất thải

Mỗi một nước có sự định nghĩa của chính mình về chất thải. Nhưng nói chung, có ít nhất hai tiêu chuẩn chính. Đó là chất thải không độc hại và chất thải độc hại

đòi hỏi phải xem xét cẩn thận khi xử lý. Chất thải không độc hại có thể bao gồm chất thải đô thị, chất thải thương mại và một số chất thải công nghiệp khác. Thành phần điển hình của chất thải đô thị trong các nước phát triển đưa ra trong Bảng 3.2. Chất thải độc hại tương ứng với định nghĩa của chương trình môi trường liên hợp quốc (United Nation Environmental Programme – UNEP) là “Chất thải có thể gây ra sự nguy hiểm cho sức khỏe hoặc môi trường hoặc một mình nó hoặc kết hợp với chất thải khác”. Các hợp chất có thể là, chất phản ứng hóa học, chất độc, chất nổ hoặc chất ăn mòn. Các loại chất thải này có thể bắt nguồn từ các gia đình sử dụng các tác nhân làm sạch và thuốc trừ sâu.

Mặc dù các dạng chất thải thường được xem là chất thải rắn, thành phần riêng biệt của chất thải có thể là bùn nhão hoặc chất lỏng. Điều này đưa ra những vấn đề lớn cho phân tích, không chỉ cho quan trắc, vị trí xử lý mà còn các vật liệu thải trước khi xử lý.

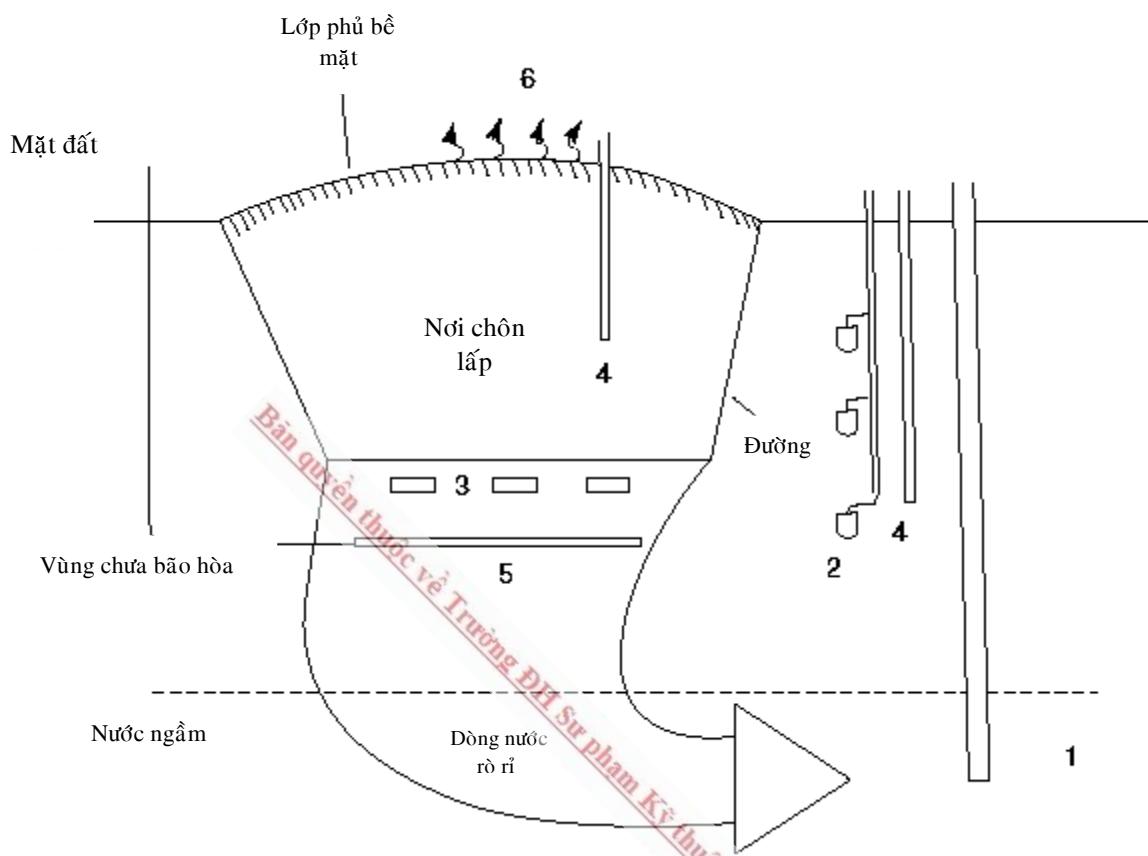
Nhiều chất thải được xử lý bằng cách chôn lấp. Có sự khác nhau trong quá trình chôn lấp, không chỉ tương ứng với dạng chất thải mà còn giữa các nước với nhau. Phương pháp chôn lấp, tất nhiên, sẽ ảnh hưởng đến tự nhiên và tốc độ phát khí độc hại vào môi trường. Vị trí chôn lấp chất thải ô nhiễm được xây dựng với lớp sét/ đá phiến hoặc nhựa nhân tạo. Bất kỳ chất lỏng (nước rò rỉ) thoát ra vào môi trường xung quanh phải được hạn chế nhưng cũng phải được quan trắc một cách nghiêm ngặt. Vị trí cùng chôn lấp là nơi một số loại chất thải được trộn lẫn để gia tăng quá trình phân rã tự nhiên. Hầu hết các vị trí chôn chất thải hiện đại có hệ thống thu hồi nước rò rỉ để xử lý. Có những chất thải rất khó phân hủy được giữ trong những hầm chôn ở điều kiện khô ráo trong một thời gian khá dài. Quan trắc khu vực chôn lấp chất thải là rất cần thiết, không chỉ nơi chôn lấp đã bị đầy, mà còn tiếp tục ở những nơi chôn lấp đã lâu. Quan trắc phải kéo dài cho nhiều thập kỷ. Phân tích sẽ được tiến hành ngoài hiện trường bằng cách sử dụng các phòng thí nghiệm di động hoặc sử dụng mẫu được lấy tới các phòng thí nghiệm ở xa.

*Bảng 3.2. Thành phần điển hình của chất thải rắn đô thị  
trong các nước phát triển*

Thành phần	Hàm lượng (%)
Giấy	25-40
Kim loại/ thuỷ tinh	7-25
Chất thải thực phẩm	6 – 18
Chất thải sân, vườ <sup>n</sup>	5 – 20
Chất dẻo	4 – 10
Vải, sợi	0 – 4

### III.8.2. Lấy mẫu và lưu giữ mẫu

Quan trắc đối với chất lỏng, chất khí sinh ra và vị trí lấy mẫu là một quá trình lâu dài tại nơi chôn lấp chất thải. Hình 3.4 đưa ra các vị trí bị ô nhiễm điển hình ở khu vực chôn lấp chất thải.



Hình 3.4. Sơ đồ vị trí nhiễm bẩn điển hình và các vị trí lấy mẫu nơi chôn cất rác thải.

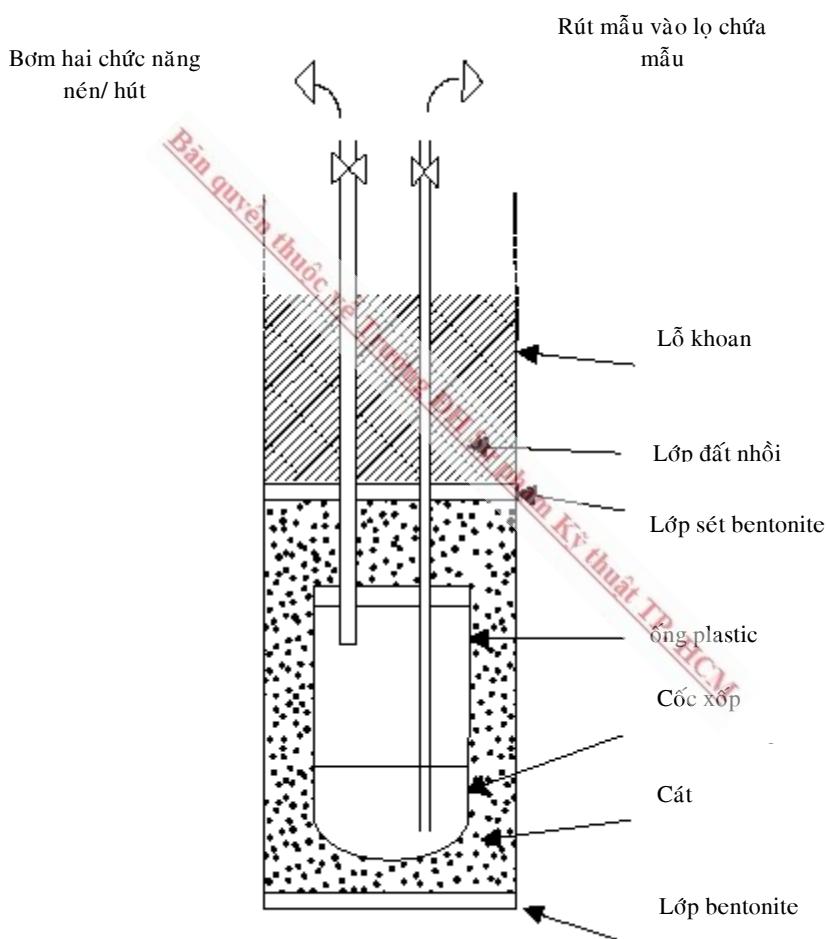
1: Các giếng quan trắc nước, độ sau thay đổi; 2: khí cụ hút do độ tan; 3: khí cụ đo độ tan thu gom; 4: các giếng quan trắc khí; 5: máy dò lấy mẫu khí; 6: quan trắc khí bê mặt.

Sự rò rỉ của chất lỏng từ vị trí chôn chất thải sẽ thẩm thấu xuống dưới cho đến khi đến được nước ngầm. Trong thời gian thiết kế nơi chôn lấp, phải điều tra trước các thông tin này để đưa ra quyết định có thể hướng dòng chảy và quan trắc các vị trí trên cở sở các thông tin nhận được. Nước ngầm được quan trắc bằng các lỗ khoan có độ sâu khác nhau.Thêm vào đó, quan trắc các vị trí gần với vị trí chôn lấp cũng phải được tiến hành (đặc biệt ở dưới mặt đất nơi chôn chất thải) ở đó đất không bị bão hòa nước. Điều này đã được biết là vùng chưa bão hòa. Lấy mẫu lỏng trong vùng này sử dụng thiết bị là khí cụ đo độ tan. Kiểu phổ biến để quan trắc vị trí cho chất thải là khí cụ đo độ tan hút. Chiết chất lỏng từ đất bằng áp suất âm bên trong bình lấy mẫu xốp (Hình 3.5). Có thể thiết kế khí cụ đo độ tan đơn giản hơn như kiểu hình chảo để sử dụng dưới đất của nơi nhiễm bẩn. Nó có hình dáng của một

cái một cái khay phẳng, rộng chứa đầy đá và sỏi, phía trên phủ một lớp vải. Độ ẩm của đất thấm vào trong khay và được làm kiệt sau đó vào trong bình hứng. Chất lỏng được tách ra theo chu kỳ từ bình chứa để phân tích.

Mẫu chất khí được lấy cả bên trong lòng đất và trên bề mặt. Lấy mẫu trong lòng đất sử dụng các lỗ khoan cố định hoặc đầu đòn lấy mẫu. Các đầu đòn khí này là các ống được khởi động có thể dễ dàng đi vào vật liệu rắn và nó có thể khoan tới hoặc tạo khe ở độ sâu yêu cầu. Một lần nữa, mẫu nên được lấy ở các độ sâu khác nhau để thu được một bức tranh toàn cảnh của vị trí chôn chất thải.

Các mẫu rắn có thể thối rữa hoặc tạo ra các phản ứng hóa học. Chúng cần được để ở  $4^{\circ}\text{C}$ . Các mẫu nước nên bảo quản theo nguyên tắc đã được nêu ở các phần trên.



Hình 3.5. Sơ đồ của một khí cụ hút mẫu

### III.8.3. Xử lý sơ bộ mẫu rắn và mẫu lỏng với hàm lượng chất rắn cao

#### III.8.3.1. Thí nghiệm lượng lớn

Có một số thí nghiệm có thể tiến hành ở chất thải rắn để xác định tính chất toàn phần. Các quy trình hóa học xác định hàm lượng tro và hàm lượng ẩm và thành

phân hóa học các nguyên tố. Trước khi thí nghiệm, chất thải có thể cần thiết làm khô, dần, đậm hoặc nghiền và sau đó chia nhỏ để tạo thành mẫu đại diện.

### **III.8.3.2. Chất hữu cơ bán bay hơi**

Giai đoạn chiết là cần thiết trước khi phân tích sắc ký gel. Quy trình chấp nhận phụ thuộc vào phần trăm lượng chất rắn:

- Đối với mẫu chứa 1% chất rắn, chiết lỏng – lỏng có thể sử dụng, điển hình với dichloromethane làm dung môi.
- Đối với mẫu chứa từ 1 – 3 % chất rắn, mẫu được pha loãng tới 1% với nước trước khi chiết như ở phần trên.
- Đối với mẫu chứa > 30% chất rắn, dung dịch natri sunphat được thêm vào mẫu. Sau đó tiến hành chiết với hỗn hợp dung môi acetone/dichloromethane (1:1) và lắc bằng siêu âm.

### **III.8.3.3. Chất hữu cơ bay hơi**

Đối với nồng độ thấp ( $< 1\text{mg/kg}$ ), chất rắn đã đun nóng được trộn với nước và chất hữu cơ để chiết. Đối với mẫu có nồng độ cao ( $> 1 \text{ mg/kg}$ ) có thể hòa tan hợp chất với methanol. Nếu như không thể hòa tan, chất rắn được trộn với tetruglyme hoặc poly(ethylene glycol). Trong cả hai trường hợp, sau đó thêm nước vào và tiến hành chiết bằng kỹ thuật thanh lọc- và – bãy.

Để kiểm tra mẫu ban đầu, EPA (Environmental Protection Agency) đã đưa ra quy trình rút đặc trưng độ độc cho mẫu tiếp xúc với dung dịch ngâm chiết acetone/natri hydroxit trong thời gian 18 giờ. Vật liệu bay hơi sau đó được chiết bằng kỹ thuật thanh lọc và bãy, sau đó xác định bằng phương pháp sắc ký. Nếu như bất kỳ một tập hợp các chất hữu cơ bay hơi có mặt ở mức trên mức giá trị ngưỡng thì chất thải đó được xem là độc.

### **III.8.3.4. Các kim loại**

Phân huỷ mẫu thường được tiến hành bằng hồi lưu với axit nitric (1: 1) và sau đó cho thêm  $\text{H}_2\text{O}_2$ , hoặc axit HCl đặc khi phân tích một số kim loại (như Cu, Fe). Sau khi pha loãng và lọc, hoặc ly tâm, phân tích các nguyên tố bằng AAS, hoặc bằng các kỹ thuật khác.

## **III.8.4. Phân tích nước rỉ**

Các thành phần chính và nồng độ điển hình đối với nước rỉ của các chất được đưa ra trong Bảng 3.3. Có thể thấy rằng các giá trị BOD và COD (giảm ở những vị trí chôn lấp đã kết thúc lâu) và nồng độ rất cao của các ion vô cơ thông thường.

Các thành phần vết bao gồm chất hữu cơ từ chất thải ban đầu và ngoài ra từ các nội phản ứng và các sản phẩm phân huỷ. Nước rỉ hầu như cũng có thể chứa bất kỳ hợp chất hữu cơ khói lượng phân tử thấp.

Bảng 3.3. Khoảng nồng độ điển hình của các thành phần chính được chọn lọc trong nước rỉ

Thành phần	Khoảng nồng độ (mg/l)	
	Vị trí mới	Vị trí không còn sử dụng
BOD	2000 – 30 000	100 – 200
COD	3000 – 60 000	80 – 160
Nitơ hữu cơ	10 – 800	80 – 120
Nitrat	5 – 40	5 – 10
Orthophosphate	4 – 80	4 – 8
Tổng độ cứng	300 – 10 000	200 – 500
Clo	200 – 3000	100 – 200
Sunphat	50 – 1000	20 – 50
Fe	50 – 1200	20 – 200

#### **III.8.4.1. Hàm lượng vết chất hữu cơ**

Trong trường hợp này, phân tích thường được tiến hành bằng GC, HPLC với đầu dò UV có thể sử dụng để phân tích thành phần vết trong nước rỉ có khả năng chứa nồng độ cao các hydrocacbon.

#### **III.8.4.2. Các hợp chất đánh dấu**

Nghiên cứu sơ bộ có thể được đơn giản hóa nếu như các hợp chất có thể nhận diện như là chất hoạt động đánh dấu cho sự ô nhiễm được gọi là hợp chất đánh dấu. Sự áp dụng điển hình có thể để nhận biết nếu như nước ngầm bị ô nhiễm, thường là sử dụng các chất hữu cơ bay hơi không phân cực. Các hợp chất đánh dấu cũng được sử dụng để nhận biết các loại hợp chất trong một hỗn hợp phức. Hợp chất BTEX (benzene – toluen – ethylbenzene – xylene) có thể sử dụng để nhận diện các sản phẩm dầu mỏ.

#### **III.8.4.3. Phân tích vết kim loại**

Phương pháp AAS thường được sử dụng để phân tích vết kim loại trong nước rỉ. Nếu như các kỹ thuật quang phổ được áp dụng, ion kim loại bổ xung có mặt trong hỗn hợp phức tạp có thể gây ảnh hưởng đến sự phân tích. Chuẩn bị mẫu nước rò rỉ có thể khác với nước tự nhiên. Quyết định trước hết cần được thực hiện là hoặc phân tích kim loại hòa tan hoặc kim loại trong chất lơ lửng. Hàm lượng kim loại trong chất rắn lơ lửng thực tế là có thể cao hơn trong dung dịch và như vậy bất cứ

giai đoạn hòa tan nào sẽ dẫn đến một nồng độ phân tích không đại diện. Điều đó có thể xem xét một cách tốt hơn để phân tích chất rắn và thành phần hòa tan một cách riêng biệt. Mẫu nhất định được phân tích càng nhanh càng tốt vì kỹ thuật bảo quản tiêu chuẩn đối với kim loại (axit hóa) có thể biến đổi theo một tỷ lệ tương đối của pha hòa tan và không hòa tan. Nếu như phổ hấp thụ nguyên tử được sử dụng thì hiệu chỉnh nền là cần thiết vì thành phần mẫu phức tạp và nhiều chất không được biết.

### **III.9. NHỮNG XEM XÉT ĐẶC BIỆT KHI PHÂN TÍCH TRẦM TÍCH, BÙN CỐNG THẢI**

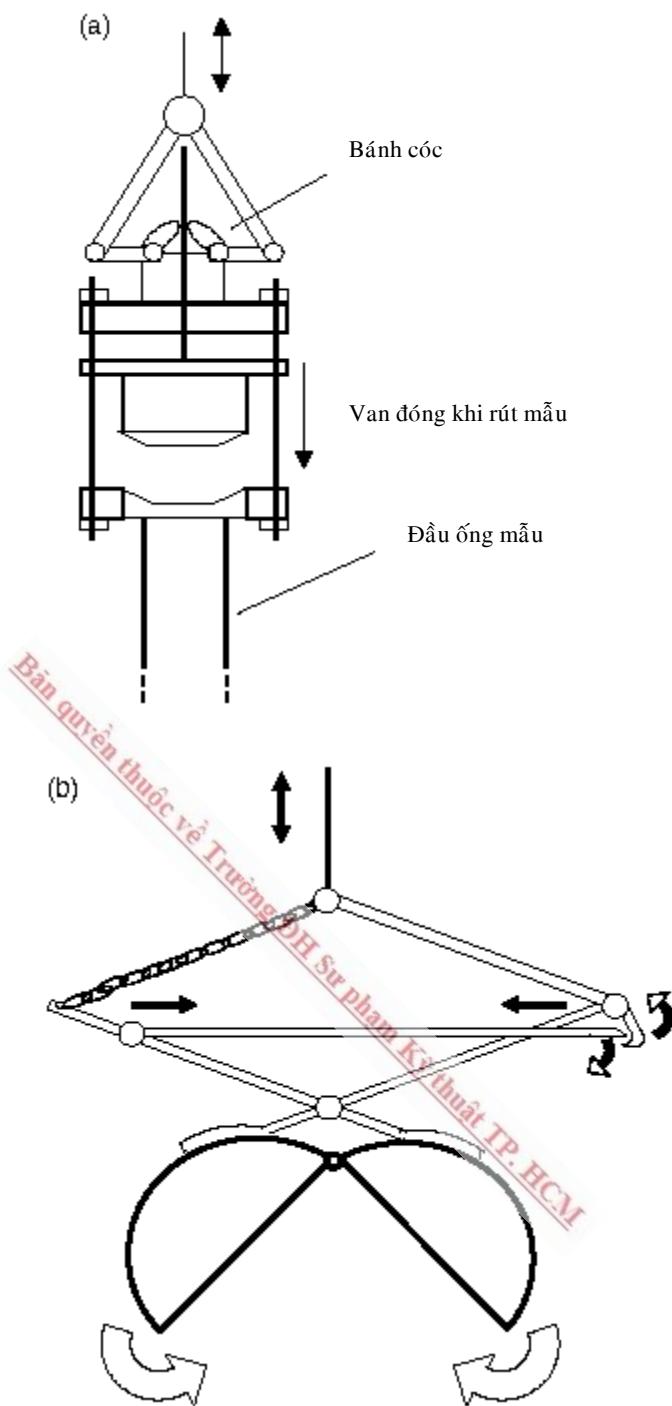
#### **III.9.1. Lấy mẫu và lưu giữ mẫu**

Vấn đề đầu tiên với phân tích trầm tích là thu được mẫu từ đáy sông hoặc đáy biển. Dụng cụ lấy mẫu khoan khá thông dụng đối với vùng nước nông. Thiết bị khoan mẫu đơn giản cho vùng nước nông đưa ra trong Hình 3.6 (a). Khi sử dụng thiết bị này, một cái ống hình trụ được đưa vào trầm tích, khi lấy ống ra, hệ thống van đóng lại cho phép mẫu giữ lại trong ống. Ngay sau khi đưa lên khỏi mặt nước ống được gắn kín lại để giữ nguyên cấu trúc của mẫu trầm tích. Bằng phương pháp này, các phần của mẫu tương ứng với độ sâu khác nhau của trầm tích có thể được phân tích và cung cấp những ghi nhận lịch sử về sự lắng đọng của chất ô nhiễm. Dụng cụ lấy mẫu kiểu càng của minh họa trong Hình 3.6 (b) có thể sử dụng để lấy mẫu ở những nơi sâu hơn, hoặc ở những nơi trầm tích không chắc. Máy nạo vét cũng có thể sử dụng để lấy mẫu trầm tích ven bờ. Các mẫu sau khi lấy được lưu giữ trong điều kiện đông sâu.

Mẫu trầm tích có đặc tính là chứa một lượng lớn nước. Do vậy, trước hết mẫu được bóp tan ra và sàng để loại bỏ các vật liệu kích thước lớn như đá và cành cây, nếu cần thiết có thể sử dụng áp suất. Sau đó làm khô mẫu ngoài không khí. Nếu như xác định các chất hữu cơ thì nên phân tích ngay trong điều kiện mẫu ướt. Các mẫu để phân tích kim loại có thể sấy khô ở nhiệt độ  $110^{\circ}\text{C}$ . Xử lý sơ bộ cũng có thể bao gồm các giai đoạn phân loại các cấp hạt bằng giây ướt.

#### **III.9.2. Các kỹ thuật chiết đổi với chất hữu cơ**

Phân tích hữu cơ một lần nữa lại dựa trên cơ sở chiết của hỗn hợp đồng nhất (tạo ra bằng dụng cụ nghiền trộn tốc độ cao), thường sử dụng thiết bị Soxhlet. Các dung môi sử dụng trong chiết cho các mẫu trầm tích là những dung môi phân cực như acetonitrit. Nồng độ các chất ô nhiễm trong trầm tích nằm trong khoảng  $\mu\text{g/kg}$ .



Hình 3.6. Dụng cụ lấy mẫu trầm tích, (a) dụng cụ lấy mẫu lỗ khoan, (b) dụng cụ lấy mẫu kiểu càng cua.

### III.9.3. Kỹ thuật hoà tan đối với vết kim loại

Hoà tan mẫu bằng axit thường được sử dụng để phân tích các ion kim loại hấp thu bởi trầm tích nhưng cũng phải chú ý cẩn thận là không được hòa tan toàn bộ mẫu trầm tích. Hỗn hợp axit thích hợp là axit nitric và hydro peroxit.

Để phân tích toàn bộ các nguyên tố, mẫu được hòa tan bằng axit HF trong bình teflon kin.

### **III.9.4. Phân tích bùn cống**

Bùn cống chứa rất cao hàm lượng nước, do vậy cách xử lý sơ bộ cũng giống như xử lý mẫu trầm tích. Tuy nhiên với hàm lượng khá cao các chất hữu cơ, cho nên khi tiến hành phân tích các nguyên tố cần phải tiêu huỷ các hợp chất hữu cơ. Phương pháp thường dùng là đun nóng mẫu với axit nitric đặc trong bình Kjeldahl, và chiết kim loại bằng các kỹ thuật thích hợp sau khi mẫu phân huỷ được pha loãng với nước.

#### **III.9.4.1. Các kỹ thuật hòa tan và chiết mới**

Hiện nay các phòng thí nghiệm môi trường đã được trang bị các hệ thống chuẩn bị mẫu cho phân tích khá hiện đại thay thế cho các kỹ thuật chiết thông thường thường không được liên tục, tốn nhiều hóa chất, mất thời gian đặc biệt với những cơ sở phải phân tích một lượng lớn mẫu.

##### **1. Chiết Soxhlet tự động**

Nguyên tắc của chiết tự động Soxhlet là dựa trên sự chiết Soxhlet cũ. Thiết bị được thiết kế sao cho từ 4 – 5 mẫu có thể chiết đồng thời nhưng chỉ sử dụng một phần năm dung môi chiết trong chiết Soxhlet thông thường và tốc độ nhanh hơn gấp năm lần.

##### **2. Chiết dung môi nhanh**

Đây là một kỹ thuật tự động khi chiết chất hữu cơ từ chất rắn có thể tiến hành trong vài phút mà kỹ thuật chiết soxhlet phải mất nhiều giờ. Chiết dung môi nhanh được thực hiện ở một nhiệt độ thích hợp (thường là 100 °C) và áp suất được duy trì (1500 – 2000 psi) để ngăn cản dung môi sôi. Dung môi chiết thông thường (hoặc hỗn hợp), như là diclorometan, percloroetylen, hoặc hexan / aceton được sử dụng. Mẫu được cân tự động (5 – 15 g) được cho vào một bình và gắn kín sau đó đun nóng. Sau một khoảng thời gian xác định dịch chiết được tự động đưa đến bình thứ hai cùng với dung môi mới sử dụng để đẩy dịch chiết. Dịch chiết có thể được làm giàu để phân tích ở giai đoạn cuối cùng. Kỹ thuật chiết dung môi nhanh chỉ mất 15 phút là hoàn tất và 15 ml dung môi. Mỗi một mẻ chiết thường chiết cho 20 mẫu.

##### **3. Tiêu huỷ mẫu bằng vi sóng (microwave) và chiết trợ giúp vi sóng**

Phương pháp thay thế cho tiêu huỷ mẫu hoặc chiết có thể tăng nhanh là đưa năng lượng để nung nóng mẫu trong dạng vi sóng. Một số thiết bị vi sóng cho phép đưa mẫu và tác nhân vào bình chiết bằng cách sử dụng hệ thống dòng chảy. Thông thường khoảng 6 – 12 mẫu được phân huỷ đồng thời. Bình chiết bằng thuỷ tinh hoặc bằng teflon. Bình bằng teflon có thể chịu được nhiệt độ tới 250 – 300 °C.

Một trong những yêu cầu sử dụng vi sóng để phân hủy mẫu là hợp chất có khả năng hấp thụ bức xạ trong bình chiết. Nếu như có mặt nước trong mẫu hoặc trong dung môi chiết thì sẽ không có vấn đề gì vì nước là chất hấp thụ rất tốt bức xạ vi

sóng. Nếu như không đủ lượng nước cần thiết thì phải sử dụng dung môi hoặc hỗn hợp dung môi có thể hấp thụ bức xạ. Điều này có thể đạt nếu như trong mẫu tối thiểu phải có một thành phần phân cực cao trong hệ. Kỹ thuật cũng áp dụng cho phân huỷ mẫu bằng axit để phân tích kim loại.

Khi áp dụng để chiết các chất hữu cơ, kỹ thuật được biết là chiết trợ giúp vi sóng. Điển hình là phân tích cho các hợp chất PAH và tổng hydrocacbon dầu mỏ (TPH). Thời gian chiết ít hơn 30 phút và sử dụng khoảng 30 ml dung môi mỗi lần chiết. nếu như dung môi không phân cực sử dụng để chiết thì cần phải có đủ một lượng nước trong mẫu để hấp thụ bức xạ vi sóng. Các hỗn hợp dung môi phân cực cũng có thể sử dụng như hexan – aceton, diclromethan – aceton hoặc metanol – toluen.

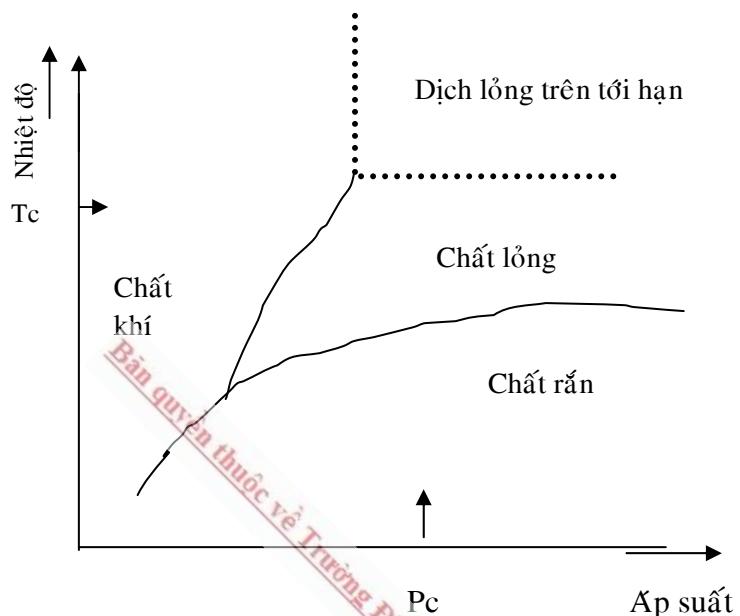
#### **4. Siêu âm**

Trong phương pháp này, bình chứa mẫu và dung dịch chiết được nhúng trong bể siêu âm. Nhiệt cũng có thể được sử dụng. Quy trình có thể gồm chu kỳ siêu âm liên tục, tiếp theo chu kỳ siêu âm gián đoạn, có thể vài phút mỗi lần cho vài giờ. Chiết gián đoạn (10 phút siêu âm cho mỗi giờ) có thể thực hiện kết hợp dịch chiết trước khi giai đoạn phân tích tiếp theo. Ưu điểm của kỹ thuật là thiết bị không phức tạp và có thể chiết đồng thời nhiều mẫu cùng một lúc thường được sử dụng để chiết hữu cơ bán bay hơi với hàm lượng chất rắn cao.

#### **5. Chiết dịch lỏng tới hạn**

Dịch lỏng tới hạn là chất được duy trì trên nhiệt độ và áp suất tới hạn. Dưới điểm tới hạn này (nhiệt độ/ áp suất) Các chất chuyển thành khí hoặc lỏng. Tính chất này được minh họa trong biểu đồ pha Hình 3.7.

Tính chất của chất lỏng tới hạn có thể được xem là trung gian của chất lỏng hoặc chất khí. Nó giống chất lỏng do chất có độ tan giới hạn trong chất lỏng, trong khi đó nó giống chất khí bởi có độ nhớt thấp và sức căng bề mặt. Độ nhớt thấp cho phép dịch lỏng thẩm qua chất rắn xốp một cách dễ dàng. Số chất khí có thể sử dụng để tạo ra dịch lỏng tới hạn để áp dụng trong phân tích là CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> có nhiệt độ tới hạn là 31 °C, có nghĩa là chiết có thể tiến hành chỉ ở nhiệt độ không cao lắm. Áp suất tới hạn của CO<sub>2</sub> là 74,8 atm. Điều kiện chiết điển hình là ở 50°C và 400 atm. CO<sub>2</sub> là phân tử không phân cực và là dung môi lý tưởng cho các hợp chất không phân cực, mặc dù độ tan của các hợp chất phân cực trung bình có thể thấp nhưng có thể được cải thiện bằng cách thêm vào vài phần trăm metanol hoặc aceton để làm tăng độ phân cực của dung môi. Nhiệt độ và áp suất cũng ảnh hưởng đến độ tan. Ưu điểm thứ hai của chiết dịch lỏng tới hạn là quá trình chiết rất chọn lọc bởi thay đổi các chân thêm vào, thay đổi nhiệt độ và áp suất.



Hình 3.7. Giản đồ pha đối với chất khí, minh họa sự tạo thành dịch lỏng trên tối hạn trên điểm tối hạn (nhiệt độ/áp suất), điểm  $T_c$ : nhiệt độ tối hạn;  $P_c$  : áp suất tối hạn

## Chương IV

# CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

## KHÔNG KHÍ – CÁC CHẤT KHÍ

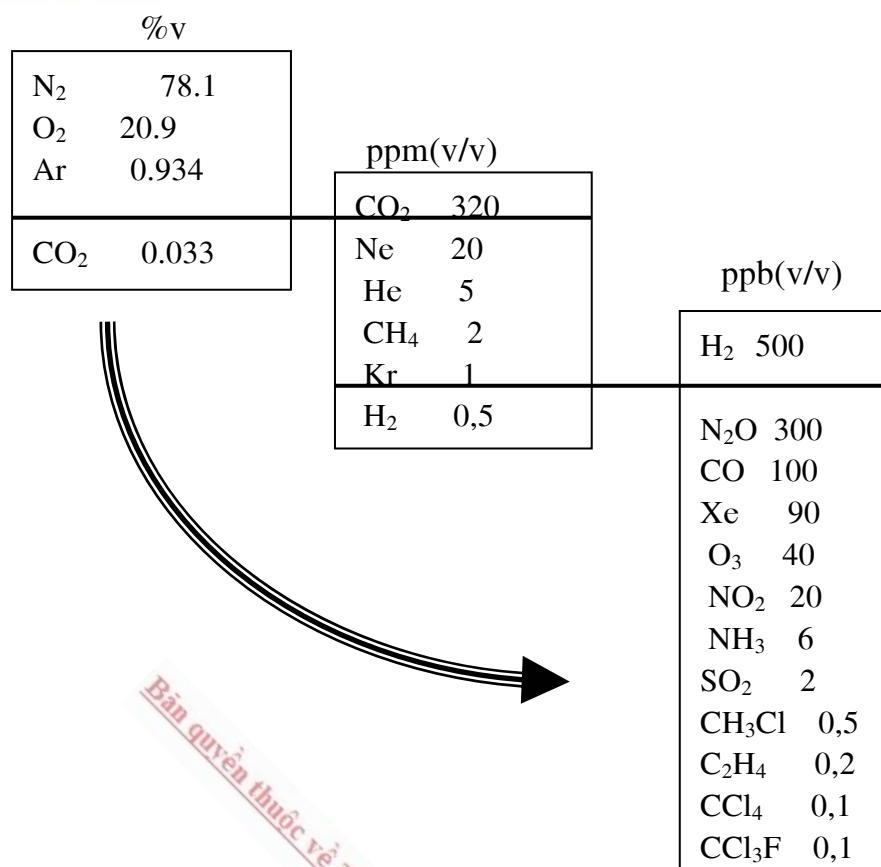
### IV.1. THÀNH PHẦN KHÔNG KHÍ

Không khí là một hỗn hợp khí nhưng chiếm phần lớn là khí Nitơ (N) và Oxy (O) và các thành phần khí khác có hàm lượng nhỏ hơn. Do các quá trình hoạt động của một số chất khí nhân tạo tồn tại trong khí quyển, Hình 4.1 mô tả thành phần khác nhau trong không khí thống kê được trong những năm gần đây.

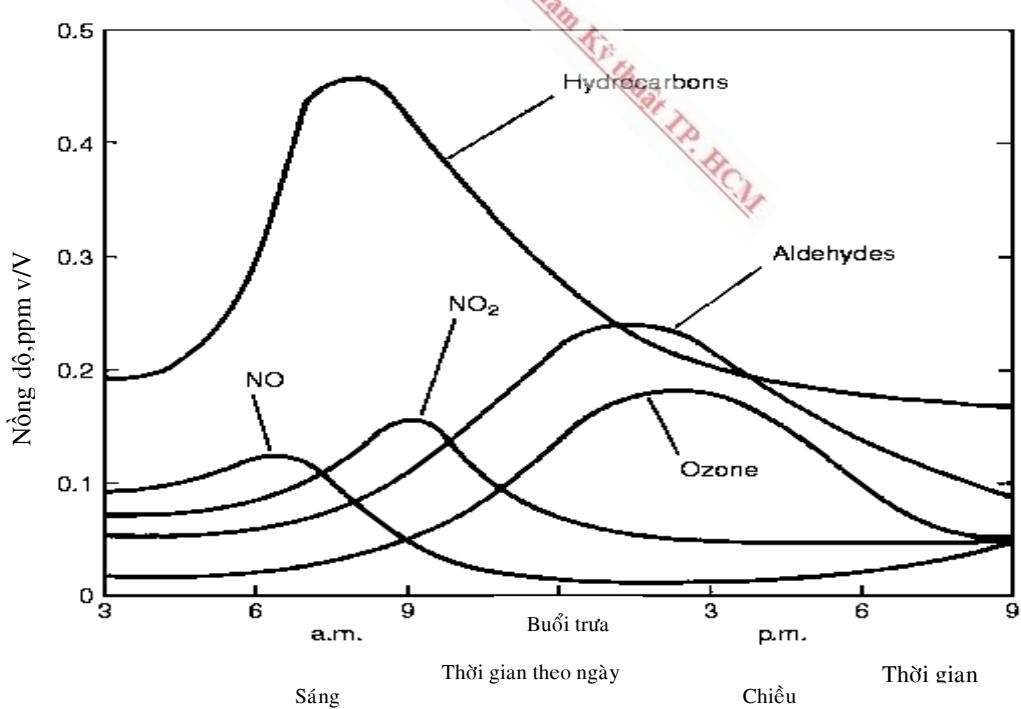
Trong chương 1 chúng ta đã được lưu ý về vấn đề mưa axit vì không khí chứa một lượng lớn sunphua và oxit nitơ. Các hợp chất này bị oxy hóa thành axit sunphuaric và axit nitric bằng sự tương tác với các thành phần khác trong không khí (như ozôn và các hạt bụi). Sự nóng lên toàn cầu do sự tăng lượng khí dioxit cacbon. Vấn đề nảy sinh là tăng sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại bởi dioxit cacbon. Đưa các hợp chất cộng hóa trị khác vào trong khí quyển, đặc biệt nếu như chúng hấp thụ bức xạ ở bước sóng mà không khí không hấp thụ (vùng cửa sổ). Điều này có thể xảy ra với các hợp chất chứa các liên kết C – H, C – Cl hoặc C – Br.

Mỗi quan tâm đặc biệt là các hợp chất như metan (khí nhà kính khác) và khí ozon (chất oxi hóa gây khó thở), nồng độ của chúng đang tăng lên thậm chí ở những vùng không có nền công nghiệp. Các vấn đề địa phương hóa trong vùng đô thị hoặc các vùng công nghiệp có thể còn phức tạp hơn nhiều không chỉ vì đưa một số lớn chất ô nhiễm mà còn các phản ứng khí quyển tạo ra những chất mới. Ở những thành phố lớn vào các ngày nắng nóng có thể thấy được hiện tượng này, Dưới điều kiện khí tượng đặc biệt (sự nghịch nhiệt khi các lớp không khí nhẹ nóng tìm thấy ở trên không khí lạnh đậm đặc tạo ra điều kiện khí quyển bền), chất ô nhiễm tập hợp lại trong không khí mà không bị phát tán. Các chất khí thoát ra từ các phương tiện giao thông (CO, NO, NO<sub>2</sub>, hydrocarbon không cháy hết ...) tương tác với nhau tạo ra một loạt các chất oxi hoá bao gồm ozon và peroxyacetyl nitrat (PAN). (Hình 4.2).

Phản ứng giữa các chất khí tạo ra sương mù bao trùm lấy thành phố, được biết là mù quang hóa và các hợp chất này gây ra các bệnh về đường hô hấp. Các chất hữu cơ bay hơi (VOCs) trong khí quyển cũng rất được quan tâm. Nhiều chất là những chất độc, tất cả là những khí nhà kính, chúng có thể đóng góp vào các phản ứng hóa học giữa các chất khí trong khí quyển.



Hình 4.1. Thành phần khí của khí quyển



Hình 4.2. Sự thay đổi nồng độ khí trong mù quang hóa học

Một trong những lý do chính quan tâm đến môi trường hiện nay là ảnh hưởng tiềm tàng của chất ô nhiễm (bao gồm chất ô nhiễm sol khí) hoặc là trực tiếp hoặc gián tiếp đến sức khỏe của con người. Phần lớn dân số của thế giới công nghiệp sử dụng ngày làm việc trong các tòa nhà hoặc ở nhà. Quan trắc không khí trong các tòa nhà (không khí bên trong) cũng là một vấn đề quan trọng. Khí quyển bên trong khu vực kín ngăn cản sự phát tán các chất ô nhiễm. Nhiều chất khí ô nhiễm đã tìm thấy trong các tòa nhà.

Không khí trong nhà cũng có sự phân bố rất rộng các chất ô nhiễm. Số lớn chất này có thể là các chất hóa học độc hại được tạo ra hoặc sử dụng bên trong toà nhà:

- Các chất khí từ đốt nhiên liệu
- Dung môi của các loại sơn
- Các chất khí từ chất lỏng làm sạch

Có nhiều nguồn không mong đợi. Thậm chí vật liệu sử dụng để cách âm tường cũng có thể phát ra khí độc.

Nồng độ chất ô nhiễm trong không khí và khí thải có thể thay đổi trong một thời gian ngắn và đối với mục đích quan trắc không khí, do vậy cần phải biết nồng độ trung bình trong suốt thời gian đó cũng như nồng độ đo được tức thời. Đây là nồng độ trung bình tải trọng thời gian (TWA – Time – Weighted Average)

#### **IV.1.1. Các đơn vị biểu diễn nồng độ chất khí trong không khí**

Thông thường nồng độ chất khí được biểu diễn là thể tích chất phân tích / tổng thể tích mẫu. Đơn vị khối lượng / tổng thể tích cũng có thể được sử dụng cho cả chất khí và các phần tử rắn:

- $\mu\text{g m}^{-3}$  cho không khí ngoài trời
- $\text{mgm}^{-3}$  cho không khí trong nhà.

Sự chuyển đổi giữa ppm và  $\text{mgm}^{-3}$  không phức tạp, đòi hỏi một cách đơn giản khối lượng phân tử tương đối của hợp chất và thể tích mol của chất khí (để chuyển đổi xấp xỉ có thể lấy 24,0 lít cho tất cả các chất khí ở  $20^{\circ}\text{C}$  và 1 atm).

*Ví dụ:* giới hạn của EC hàng tháng thải ra  $\text{NO}_2$  từ các nhà máy nhiệt điện là 650  $\text{mgm}^{-3}$ . Chuyển đổi thành ppm

*Giải:* Khối lượng phân tử tương đối của dioxit nitơ = 46

Do vậy, số mol của dioxit nitơ trong 1  $\text{m}^3$  không khí :

$$(650 \cdot 10^{-3}) / 46 = 14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Thể tích bị chiếm bởi 1 mol khí ở  $20^{\circ}\text{C}$  và 1 atm =  $24.0 \text{ l} = 0.0240 \text{ m}^3$ . Do vậy, thể tích của dioxit nitơ trong 1  $\text{m}^3$  không khí :

$$14 \cdot 10^{-3} \times 0.0240 = 338 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

Do vậy nồng độ của oxit nitơ = 338 ppm thể tích / thể tích

Công thức tổng quát cho chuyển đổi có thể viết:

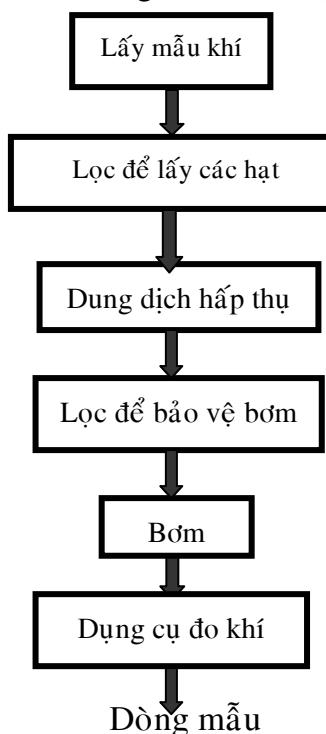
$$\text{Nồng độ ppm} = \frac{\text{Nồng độ (mg/m}^{-3}\text{)} \times 24,0}{\text{Khối lượng phân tử}}$$

#### IV.1.2. Xác định nồng độ chất ô nhiễm trong không khí

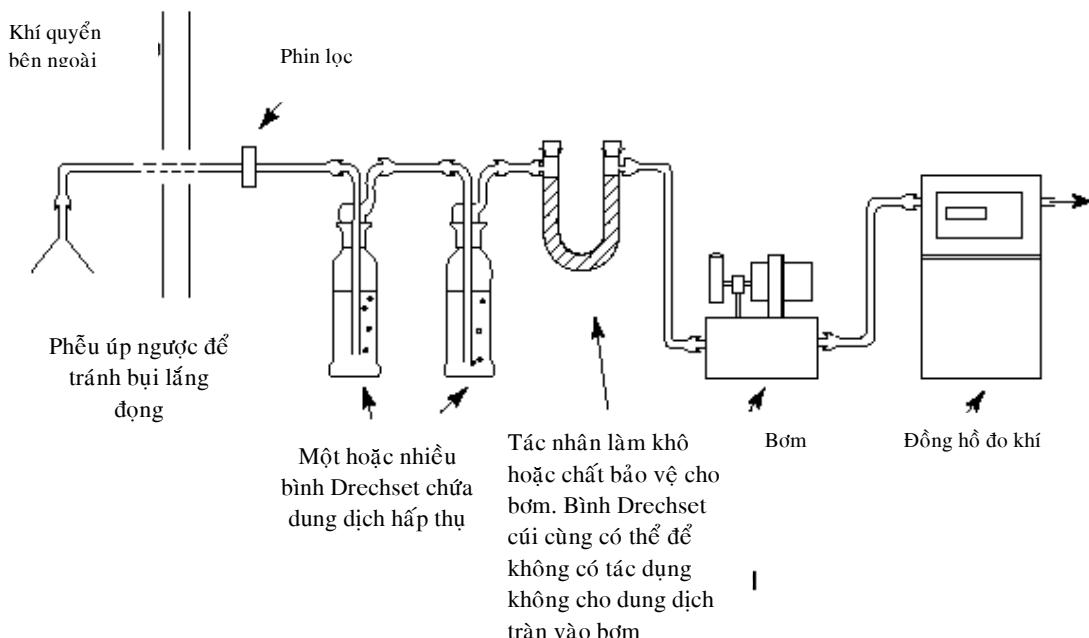
Đây là phương pháp có thể bắt gặp ngay lần đầu tiên để quan trắc các thành phần vết. Một thể tích đã biết của chất khí được thổi qua dung dịch hấp thụ. Sau khi lấy mẫu kết thúc, dung dịch được mang về phòng thí nghiệm để phân tích.

Dây chuyền hấp thụ bao gồm một số bình qua đó chất khí được hút ra. Thể tích mẫu được đo bằng khí kế, nhưng đối với thời gian lấy mẫu ngắn, dòng khí có thể giữ không đổi, dòng khí và thời gian lấy mẫu chính xác có thể được sử dụng như nhau. Cơ quan quốc tế cho để chuẩn hóa (ISO) đưa ra đặc trưng phương pháp lấy mẫu (Hình 4.3). Hệ lấy mẫu đặc trưng để quan trắc khí quyển đưa ra trong Hình 4.4 các thành phần riêng biệt của dây truyền lấy mẫu có thể thay đổi tương ứng với nhu cầu đặc biệt của phân tích.

Các tác nhân sử dụng trong lọ Drechsel (Hình 4.4) được xác định bởi chất khí phân tích. Có những tác nhân đặc trưng cho hầu hết chất khí vô cơ bao gồm SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S và NH<sub>3</sub>, trừ CO. Quy trình chuẩn đưa ra của phương pháp West và Gaeke để phân tích SO<sub>2</sub> bằng trắc quang là SO<sub>2</sub> được hấp thụ trong dung dịch nước tetrachloromercurat natri và phát triển màu bằng cách thêm p-rosanilin hydrochloric (trong HCl) và formandehyt. Độ hấp thụ được đo ở bước sóng 560nm.



Hình 4.3. Sơ đồ dây chuyền hấp thụ



Hình 4.4. Sơ đồ dụng cụ lấy mẫu khí

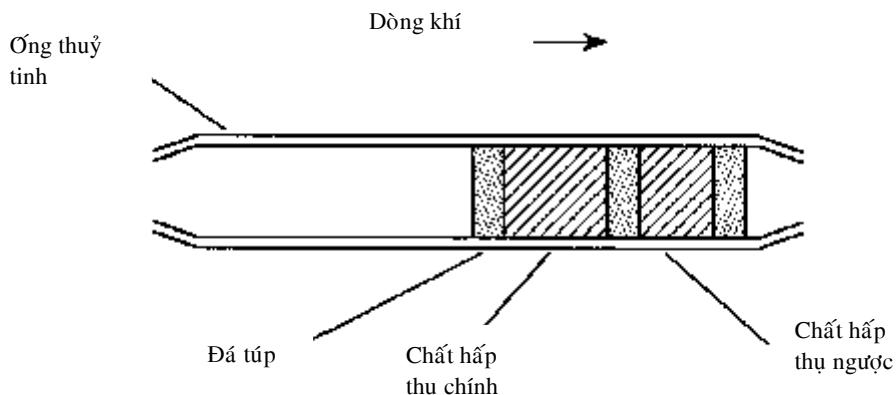
#### IV.1.2.1.1. Hấp thụ bằng chất rắn

Phương pháp sử dụng phổ biến nhất đối với các hợp chất hữu cơ bay hơi, đặc biệt cho khí quyển trong nhà là hấp thụ chất khí vào chất rắn và sau đó phân tích các thành phần bằng sắc ký khí.

Phương pháp lấy mẫu thụ động và chủ động có thể được sử dụng. Các dụng cụ lấy mẫu thụ động (đôi khi được gọi là dụng cụ lấy mẫu khuyếch tán) bao gồm chất hấp thụ (diễn hình là than hoạt tính) hoặc polymer xốp “Tenax” chứa trong một ống nhỏ hàn kín một đầu và đầu khác thì để tiếp xúc với khí quyển. Chất hấp thụ tách từ không khí bằng sự khuếch tán vào vùng hoặc là khe hở hoặc polymer xốp trơ tương ứng với nhà sản xuất. Các ống có thể kẹp chặt ở ve áo hoặc mang trong túi thở để quan trắc cá nhân.

Các phương pháp lấy mẫu chủ động là hút khí qua ống mẫu bằng một bơm hút. Tốc độ lấy mẫu có thể đạt đến 20 ml/phút sao cho lấy mẫu liên tục trong suốt thời gian tám giờ mà không vượt quá dung tích hấp thụ của ống. Một số ống hấp thụ (hình 4.5) chứa hai phần chất hấp thụ. Phần chính được sử dụng để phân tích, trong khi đó phần thứ hai được sử dụng để xác nhận là dung tích của phần phân tích chưa bị bão hòa.

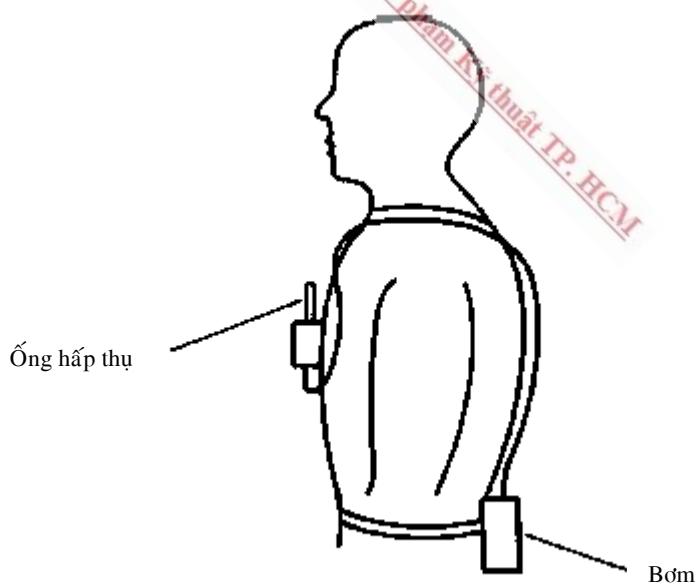
Bơm hút cần phải gọn nhẹ sao cho có thể gắn trên thắt lưng với ống mẫu gắn trên ve áo (Hình 4.6). Ưu điểm của lấy mẫu chủ động là có thể quan trắc nồng độ thấp đối với thời gian lấy mẫu đã cho.



Hình 4.5. Sơ đồ ống hấp thụ đặc biệt sử dụng để lấy mẫu chủ động

#### IV.1.2.2. Giải hấp mẫu

Đưa chất phân tích vào sắc ký hoặc bằng giải hấp nhiệt hoặc bằng chiết dung môi. Giải hấp nhiệt gồm thiết bị tương tự đã được sử dụng trong phân tích hợp chất hữu cơ dung dịch sử dụng kỹ thuật thanh lọc – và – bãy. Chiết dung môi đòi hỏi trộn chất hấp thụ với một thể tích cố định của dung môi để chiết chất phân tích sau đó bơm dịch chiết vào sắc ký khí.



Hình 4.6. Minh họa dụng cụ lấy mẫu cá nhân

#### IV.1.2.3. Phân tích sắc ký

Tách sắc ký thường không khó khi sử dụng các cột chuẩn. Thông thường có một số vấn đề nhỏ hay gặp là độ nhạy của detector. Detector ion hoá ngọn lửa thường

sử dụng. Chỉ có khó khăn là lựa chọn dung môi chiết. Dung môi chiết không tương ứng với detector ion hóa ngọn lửa (như cacbon disunphit là khí độc và điểm bắt cháy thấp)

Trong phương pháp phân tích các chất khí bằng sắc ký khí thường tính hàm lượng chất khí theo hỗn hợp khí chuẩn hoặc bơm một lượng biết trước nồng độ của chất khí tinh khiết vào chất hấp thụ và đo hiệu suất của nó.

## **1. Chuẩn bị hỗn hợp khí chuẩn**

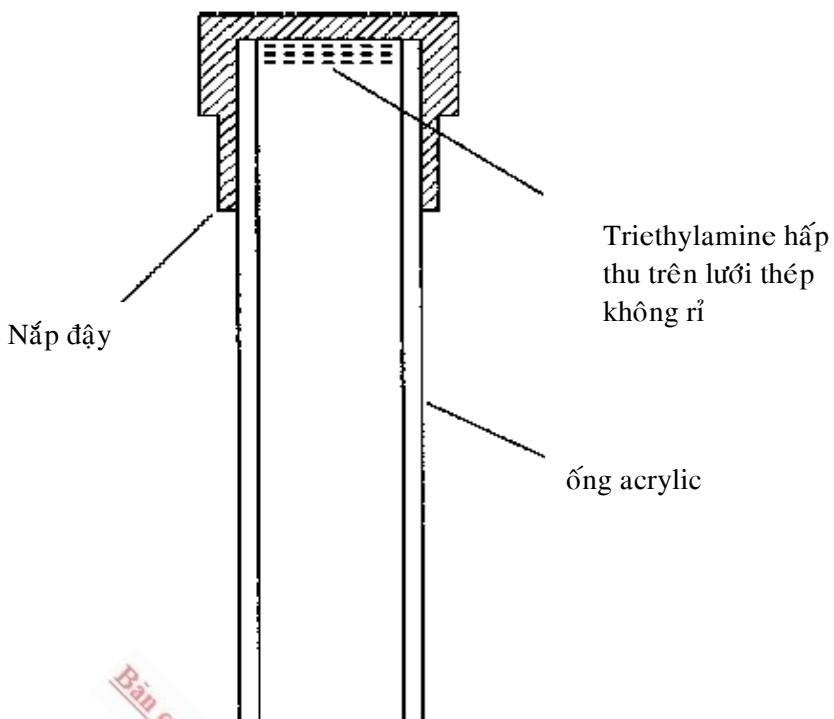
Có một số phương pháp đã được trình bày để chuẩn bị hỗn hợp chuẩn các chất khí. Tuy nhiên mỗi phương pháp chuẩn bị phụ thuộc vào những yêu cầu đặc thù để tạo ra hỗn hợp khí chuẩn:

- Các thể tích nhỏ (tới vài lit) của khí tham khảo có thể tạo ra bằng cách bơm một thể tích đã biết hợp chất tinh khiết, như là chất lỏng, qua một vách ngăn vào một thể tích kín của chất khí và cho phép chất lỏng bay hơi.
- Nếu như cần một dòng liên tục của khí tham khảo, các phương pháp động học là cần thiết. Các ống thẩm thường được sử dụng cho mục đích này. Các ống này chứa hợp chất hữu cơ bay hơi bên trong ống PTFE nhỏ cho phép thẩm chậm hơi qua thành của nó đi vào dòng đã biết của chất khí. Tốc độ khuếch tán được điều chỉnh bằng cách thay đổi nhiệt độ của ống trên toàn bộ vùng nhiệt độ phòng tới  $40^{\circ}\text{C}$ . Nồng độ tạo ra trong dòng khí có thể tính toán từ sự mất khối lượng của ống thẩm trong toàn bộ thời kỳ – thời gian đã cho và tốc độ dòng khí.
- Kỹ thuật động học thay thế cho chất khí hoặc chất lỏng bay hơi là bơm hợp chất vào dòng khí ở một tốc độ không đổi bằng cách sử dụng cù bơm -xy lanh.

## **2 .Ống Khuếch Tán**

Phần lớn sự nghiên cứu xác định nồng độ trọng tải trung bình – thời gian sử dụng hai phương pháp đã trình bày ở trên. Tuy nhiên có một số áp dụng ống khuếch tán trong các năm trước, đặc biệt khi số lớn các vị trí được quan trắc cùng một lúc. Các nét chính kết hợp của phương pháp của các kỹ thuật đã được trình bày nhưng có ưu điểm là đơn giản và dễ lắp đặt hoặc dễ dàng di chuyển.

Thiết bị gồm một ống ngắn (Hình 4.7) (đường kính tiêu chuẩn là 7,1 cm chiều dài và 0,95 cm đường kính bên trong) để hở một đầu và có chất lỏng hấp phụ trên mao luer bằng thép không rỉ ở đầu đóng kín. Phương pháp dựa trên sự khuếch tán tự nhiên của chất khí trong chất lỏng.



Hình 4.7. Sơ đồ ống khuếch tán

Tác nhân được tiếp xúc với không khí trong vài tuần, sau đó khí hấp thụ có thể bằng kỹ thuật phân tích chuẩn. Nguyên tắc của kỹ thuật này là tốc độ hấp thụ được xác định bằng tốc độ khuếch tán của chất khí dọc theo ống. Định luật Fick phát biểu rằng tốc độ khuếch tán của chất khí tỷ lệ với sự biến thiên (gradient) nồng độ. Nồng độ ở phần mở cuối của ống là nồng độ xung quanh. Ở phần kín phía cuối của ống, giả sử rằng nồng độ chất khí bằng zero và nó được hấp thụ liên tục bằng chất lỏng. Do vậy, tốc độ khuếch tán tỷ lệ với nồng độ không khí.

Kỹ thuật ống khuếch tán đã được sử dụng để xác định dioxit nitơ. Chất lỏng hấp thụ là trietanolamin.

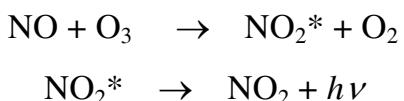
## IV.2. XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TỨC THỜI

### IV.2.1. Các thiết bị đo trực tiếp

Các thiết bị sử dụng để quan trắc các chất khí riêng biệt trong toàn bộ vùng nồng độ đã được biết. Hiện nay một số thiết bị được thiết kế có thể xách tay tới nơi quan trắc để đo nồng độ chung quanh

#### IV.2.1.1. Huỳnh quang và hóa huỳnh quang

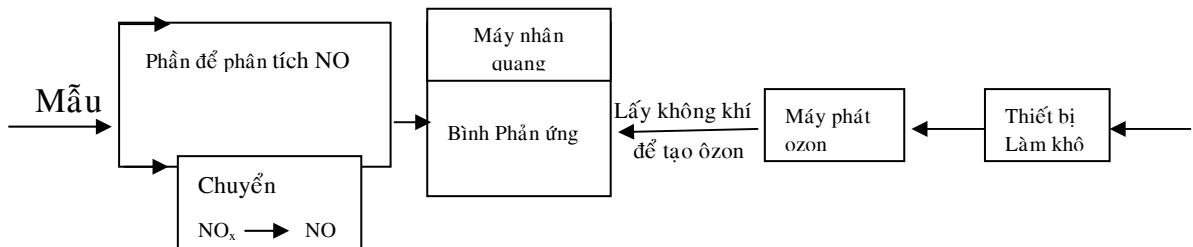
Phương pháp hóa huỳnh quang sử dụng để xác định oxit nitơ dựa trên phản ứng:



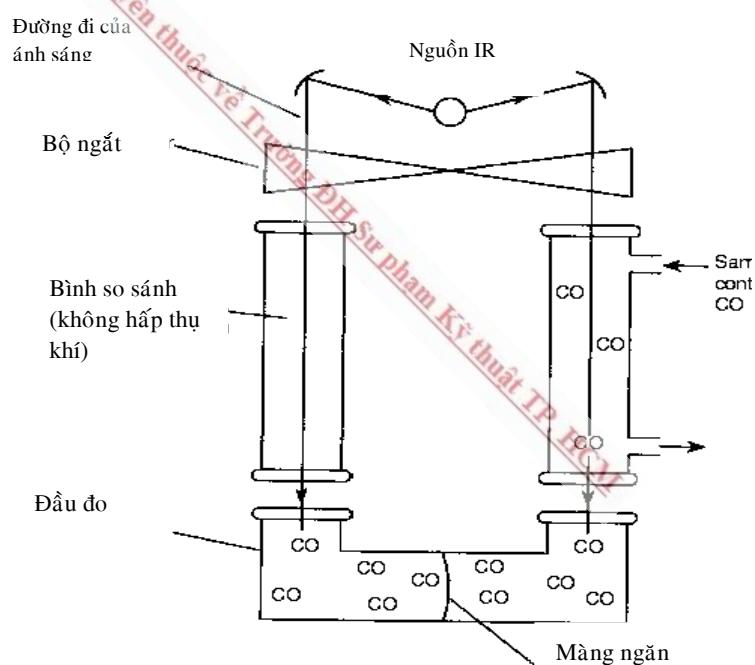
Ozon tạo ra bởi máy phát đi kèm, trộn với mẫu dưới áp suất giảm và ánh sáng phát ra được quan sát bằng máy nhän quang (Hình 4.8). Tổng oxit nitơ có thể phân tích bằng cách chuyển dioxit nitơ thành oxit nitơ trước khi phân tích.

Phản ứng của mẫu cũng có thể sử dụng để quan trắc ozôн không khí. Phương pháp huỳnh quang hóa học cũng có thể được sử dụng dựa trên phản ứng của ozôн với etylen và quan sát ánh sáng phát ra ở 430nm. Phương pháp này có ưu điểm là ít bị ảnh hưởng khi có mặt NO. Giới hạn xác định xấp xỉ bằng 1ppb ( $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Dioxit sunphua có thể đo mà không cần xử lý hóa học, bằng phổ kế huỳnh quang pha khí, cho giới hạn xác định 2ppb ( $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



Hình 4.8. Sơ đồ máy phân tích hoá huỳnh quang oxit nitơ



Hình 4.9. Sơ đồ thiết bị phân tích khí oxit cacbon (CO)

#### *IV.2.1.2. Phố Hồng Ngoại*

Phổ hấp thụ hồng ngoại được sử dụng phổ biến trong phòng thí nghiệm phân tích môi trường để quan trắc một loạt các chất khí vô cơ và các hơi chất hữu cơ.

Phổ hồng ngoại có thể khá phức tạp và mỗi một phân tử cho một kiểu hấp thụ duy nhất. Có thể mô tả nguyên lý làm việc của máy quang phổ hồng ngoại không tản man thường được sử dụng để phân tích khí như sau:

Khi phân tử khí hấp thụ bức xạ hồng ngoại, hiệu ứng thực là làm nóng chất khí. Nó có thể hấp thụ bức xạ ở tần số đặc trưng cho phân tử. Chất khí trong cell detector sẽ đốt nóng và nở ra chỉ khi bức xạ có bước sóng thích hợp đi vào cell. Không có sự ngăn cản đối với bức xạ thích hợp ở phía trái của cell để đến được detector và chất khí sẽ đốt nóng trong buồng detector. Ở phía phải, một số bức xạ ở bước sóng đặc trưng của CO sẽ bị hấp thụ bởi CO có mặt trong mẫu (Hình 4.9).

Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM

## Chương V

# CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH BỤI TRONG KHÔNG KHÍ

Các phân tử (hạt rắn) trong không khí có nguồn gốc từ:

- Các sản phẩm ngưng tụ từ quá trình cháy tự nhiên (cháy rừng, núi lửa...)
- Các sản phẩm của phản ứng các vết chất khí (muối amoni clorit, muối sun phát và muối nitrat).
- Các vật liệu phát tán từ bề mặt quả đất (hơi muối từ đại dương và bụi khoáng chất từ lục địa).

Ngoài ra, hoạt động của con người cũng là một trong những nguồn bổ sung chất ô nhiễm không khí chủ yếu ở vùng đô thị với các nguồn chính là quá trình cháy và thiêu đốt.

Các hạt bụi có vai trò quan trọng trong hóa học của khí quyển. Các phản ứng xảy ra hoặc là trên bề mặt của hạt vật chất hoặc trong pha lỏng – trong nước hấp phụ trên bề mặt của phân tử.

Sự vận chuyển của không khí trong dạng hạt là một trong những nguyên nhân chính cho sự phát tán chất ô nhiễm. Kim loại chì phát tán trong không khí chủ yếu ở dạng các muối vô cơ. Các chất hữu cơ bay hơi tìm thấy trong không khí một phần ở trạng thái hơi, một phần ở trong pha rắn, hoặc là như các phân tử hữu cơ hoặc là hấp phụ trên các phân tử vô cơ.

Các phép đo có thể sử dụng để đặc trưng hàm lượng hạt trong mẫu không khí bao gồm:

- Đo sơ bộ trước tổng nồng độ các hạt. Đây là phép đo khối lượng của chất rắn lấy ra từ một thể tích nhất định của không khí bằng các phương pháp lọc, hoặc bằng các phương pháp thích hợp khác. Các giá trị đặc trưng như sau:
  - +  $70 \mu\text{g m}^{-3}$  không khí vùng ngoại ô
  - +  $300 \mu\text{g m}^{-3}$  không khí đô thị
  - +  $10 \text{ mg m}^{-3}$  không khí trong các nhà máy
  - +  $100 \text{ mg/m}^3$  khí thải của nhà máy nhiệt điện
- Sự xem xét tiếp theo là thành phần phân tích. Đối với kim loại, thường không phức tạp. Nhiệm vụ phân tích có thể sẽ khó hơn khi phân tích mẫu nước vì các thành phần vô cơ của vật liệu hạt có thể là chất ít tan, đặc biệt nếu như có mặt muối silicat.

- Xác định sự phân bố kích thước hạt. Thời gian lưu giữ trong không khí của các hạt phụ thuộc vào kích thước của chúng. Kích thước hạt càng lớn thì các hạt càng nhanh chóng bị sa lắng xuống mặt đất. Các hạt có kích thước 0.1 $\mu\text{m}$  có thể xem là có khả năng lơ lửng vững bền trong không khí. Sự khác biệt về tính chất vật lý cũng phụ thuộc vào kích thước hạt. Các hạt có kích thước nhỏ hơn thì có khả năng lớn hơn đi vào các vùng trao đổi khí của phổi và có gây ra những ảnh hưởng sinh lý tiềm tàng nhất.

Một trong những quan tâm chính hiện nay là ô nhiễm các hạt bụi có kích thước nhỏ hơn 10  $\mu\text{m}$  trong không khí trong nhà. Các hạt bụi có kích thước nhỏ hơn 10 $\mu\text{m}$  (PM10) có nguồn gốc từ giao thông, đóng góp tới 50%, từ các nguồn khác như nhà máy nhiệt điện, đốt than.....

## V.1. PHƯƠNG PHÁP LẤY MẪU

Lấy mẫu khí là một trong những giai đoạn hết sức quan trọng trong quá trình phân tích. Trước khi xây dựng kế hoạch lấy mẫu cần phải nắm được những đặc điểm sau đây của hàm lượng chất ô nhiễm trong không khí:

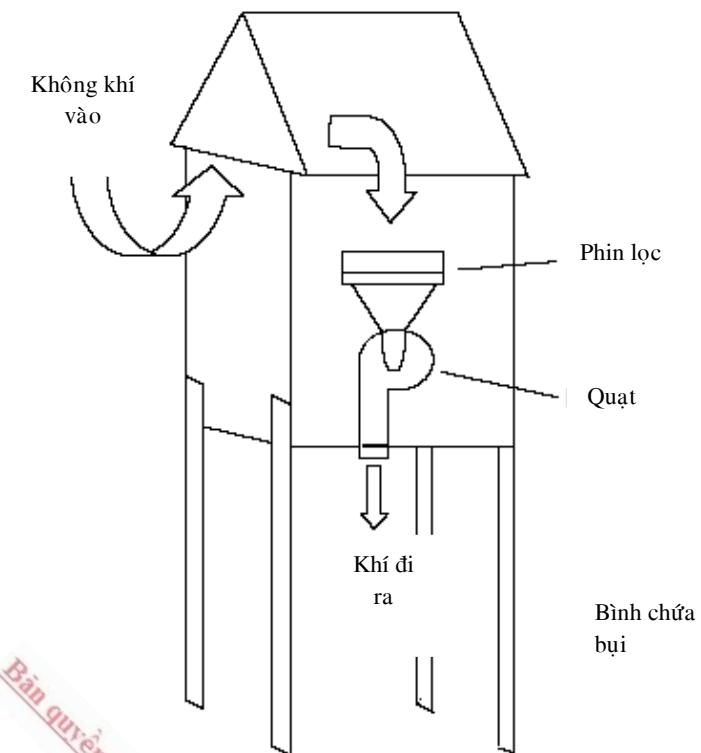
- Nồng độ thay đổi rất nhanh theo thời gian và vị trí
- Nồng độ rất khác biệt theo độ cao, thậm chí có thể thấy rõ sự khác biệt chỉ vài cm khi lấy mẫu không khí trong nhà.

### V.1.1. Thiết bị lấy mẫu thể tích lớn

Trong phương pháp này, mẫu không khí được hút qua phin lọc có đường kính lớn (20 – 25 cm), điển hình ở tốc độ 75  $\text{m}^3/\text{h}$ . Mô hình máy lấy mẫu không khí đưa ra trong Hình 5.1. Với một quạt hút phía sau phin lọc, tốc độ quạt hút có thể điều chỉnh để đạt được tốc độ không khí qua phin lọc theo ý muốn. Thời gian lấy mẫu từ 1 giờ cho không khí bị ô nhiễm và 12 giờ cho không khí không bị ô nhiễm ở đô thị.

Phin lọc được lựa chọn dựa trên các yếu tố sau:

- Giữ lại các vùng kích thước hạt bụi chính xác.
- Không có nhiễm bẩn trong phin lọc
- Có khả năng tương hợp với quy trình phân tích sau đó. Một số quy trình phân tích đòi hỏi đốt cháy và hòa tan toàn bộ phin lọc.



Hình 5.1. Thiết bị thu mẫu bụi trong không khí

Các phin lọc bằng cellulose được sử dụng cho các kim loại và các anion vô cơ, phin lọc bằng sợi thuỷ tinh (hoặc sợi silica trong một vài trường hợp) cho các chất hữu cơ.

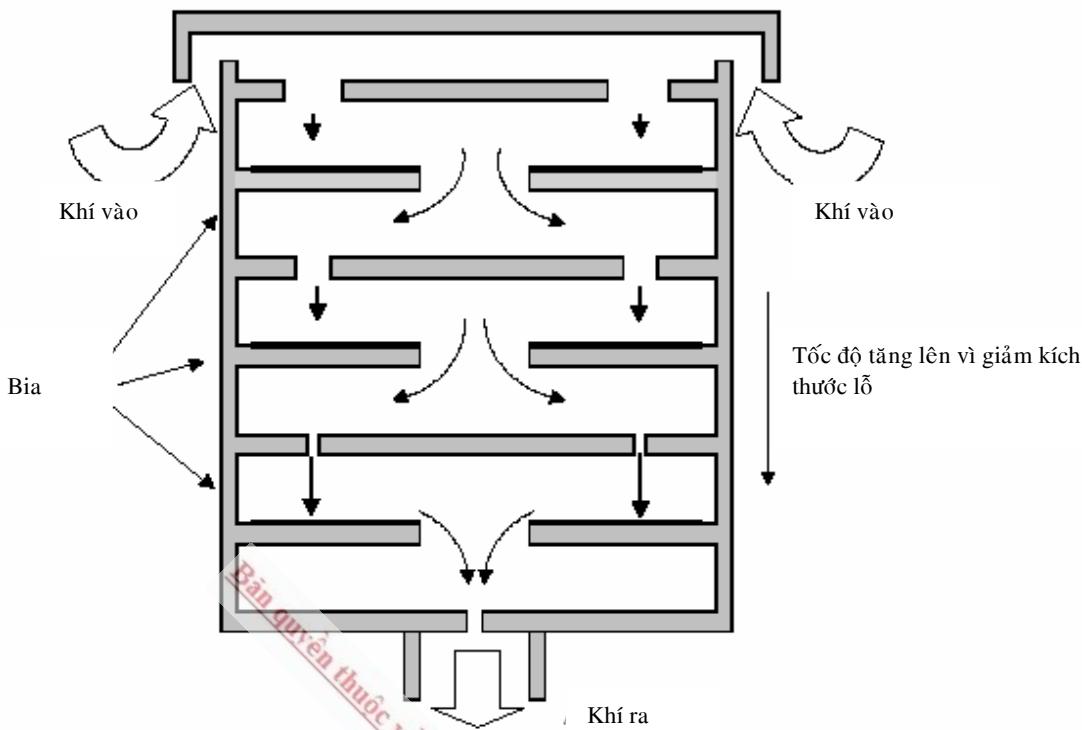
### V.1.2. Thiết bị lấy mẫu cá nhân

Dụng cụ lấy mẫu cá nhân bao gồm một giài giữ phin lọc được gắn trên ve áo và một bơm nhỏ đeo ở hông. Bơm được thiết kế tương tự như là bơm sử dụng để lấy mẫu không khí nhưng tốc độ hút cao hơn- lấy mẫu bụi ở tốc độ cao xấp xỉ 2lít/phút và không khí đi qua phin lọc có độ dày 25 mm. Phin lọc được chế tạo bằng sợi thủy tinh nếu như đơn giản là chỉ cân toàn bộ khối lượng bụi. Các phin lọc khác cũng có thể được sử dụng và phụ thuộc vào quy trình phân tích tiếp theo.

### V.1.3. Thiết bị va đập tầng

Hai phương pháp trước sử dụng phin lọc để thu thập các hạt bụi. Thiết bị va đập tầng dựa trên sự hút bám của các hạt trên bề mặt. Các hạt được phân chia tương ứng với khối lượng của chúng. Thiết bị điển hình đưa ra trong Hình 5.2. Không khí được hút qua thiết bị ở một tốc độ không đổi và chạm lên số các tấm bia có phủ dầu hoặc glycerine. Bởi sự co lại của dòng khí trước mỗi bia, tốc độ tuyến tính của không khí tăng lên. Các hạt bám vào bia nếu như chúng va đập bên trên động lượng riêng (động lượng = khối lượng × tốc độ). Vì tốc độ của không khí tăng lên qua hệ thống, một cách liên tục, các hạt nhỏ hơn sẽ bám mỗi bề mặt của bia kế tiếp. Vùng làm việc đặc trưng là 0,5 – 200 µm.

Tốc độ dòng không khí thường là  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ , lấy được chỉ vài microgam mẫu trong mỗi phân đoạn trong mỗi một giờ vận hành khi lấy mẫu không khí ở vùng đô thị.



Hình 5.2. Sơ đồ thiết bị thu mẫu bụi và đập nhiễu bạt

#### V.1.4. Lấy bụi trong dòng khí

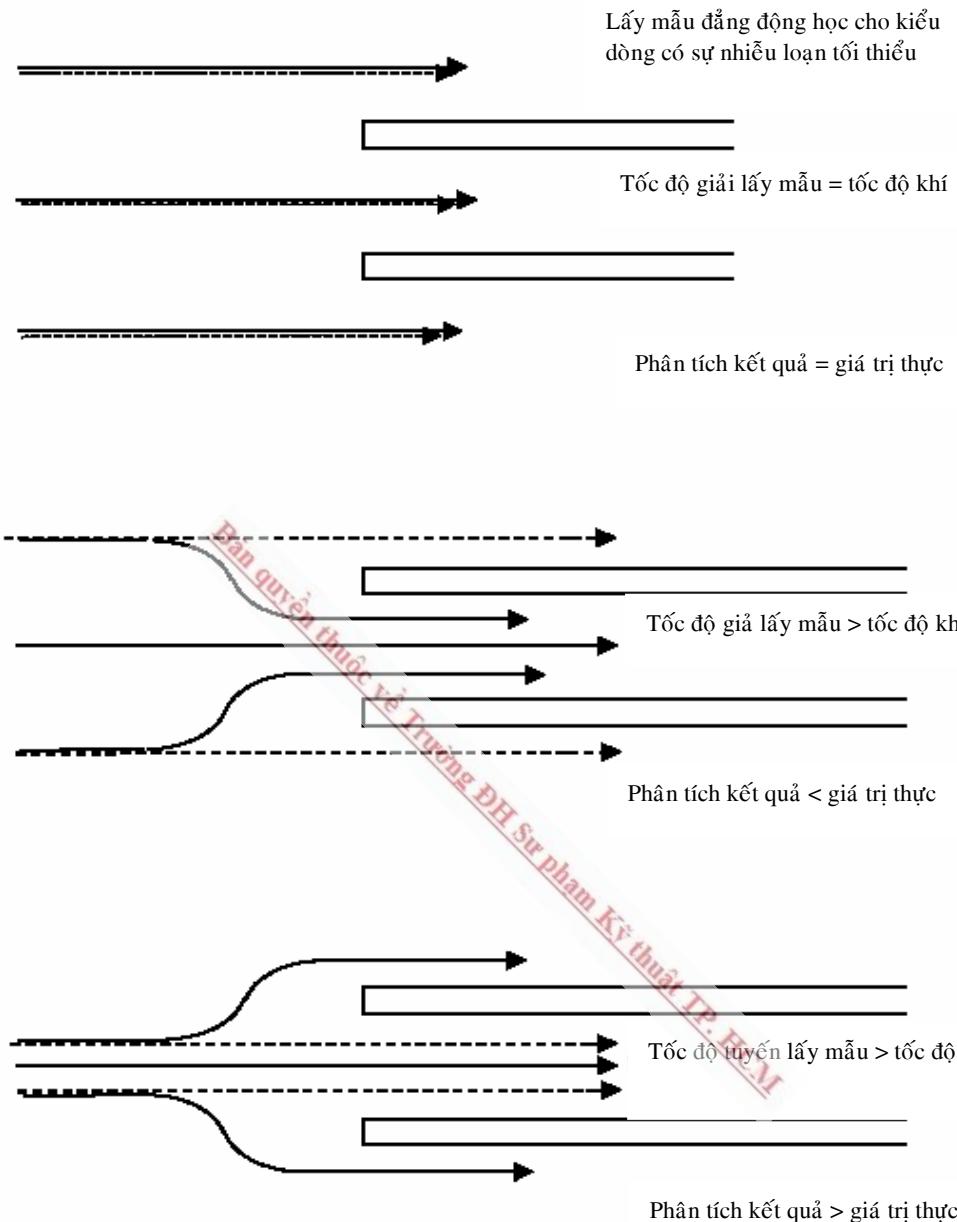
Lấy mẫu được tiến hành bằng cách sử dụng phin lọc bao gồm dây truyền lấy mẫu thiết kế hoặc là đặc thù đối với hạt hoặc là kết hợp lấy bụi và các chất khí.

##### V.1.4.1. Lấy mẫu Đẳng động lực

Đây là một sự xem xét quan trọng khi phân tích các hạt có đường kính trên  $5 \mu\text{m}$ . Khi lấy mẫu, sự xáo trộn kiểu dòng chảy của bản thân chất khí có thể dẫn đến những sai số trong nồng độ hạt bụi đo được. Nếu như tốc độ lấy mẫu là nhanh hơn tốc độ dòng khí, lúc đó kiểu dòng sẽ bị phá vỡ và sẽ uốn cong vào trong thiết bị lấy mẫu, các vật liệu rắn sẽ có độ ỳ lớn hơn các phân tử khí. Nó sẽ có khuynh hướng di chuyển theo hướng ban đầu và như vậy sẽ không đi vào thiết bị lấy mẫu. Nồng độ bụi sẽ nhỏ hơn so với thực tế. Tuy nhiên nếu dòng khí nhỏ hơn mẫu không khí được lấy, khi đó các phân tử khí sẽ bị đảo hướng trong thiết bị lấy mẫu. Hàm lượng chất rắn sẽ có khuynh hướng di chuyển trực tiếp vào dụng cụ lấy mẫu. Trong trường hợp này, giá trị phân tích sẽ lớn hơn giá trị thực. Sự nhiễu loạn tối thiểu là khi tốc độ lấy mẫu giống với tốc độ dòng khí. Đây là phương pháp lấy mẫu đẳng động (Hình 5.3).

Dụng cụ lấy mẫu trong dòng khí không có gì đặc biệt ngoại trừ có thêm một ống pitot để đo tốc độ đường thẳng của dòng khí và có khả năng làm cho tốc độ dòng lấy mẫu phù hợp với tốc độ dòng khí. Nó cũng được sử dụng nghiên cứu sơ bộ để xác định mẫu dòng chảy trong dòng khí (Hình 7.5). Sự khác biệt áp suất được đo

bởi áp kế giữa hai đầu cuối của ống, với một điểm trực tiếp đi vào dòng chảy và một điểm khác ở hướng đối diện. Sự khác biệt về áp xuất tỷ căn bậc hai của tốc độ thẳng.



Hình 5.3. Minh họa lấy mẫu dâng động học ( $\rightarrow$ ), dòng khí; ( $\longrightarrow$ ) dòng hạt.

#### V.1.4.2. Thiết kế lấy mẫu dây chuyền

Các khí thải không thay đổi ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chung quanh. Nếu như vật chất hạt không được lấy ở nhiệt độ khí thải, sự ngưng tụ nước hoặc các thành phần pha – hơi khác có thể xảy ra. Điều này sẽ dẫn đến làm tắc nghẽn dây chuyền lấy mẫu cũng như không chính xác trong các phép đo phân tích. Có hai cách giải quyết để vượt qua vấn đề này. Một là sử dụng tối thiểu phương pháp chuẩn của Châu Âu, là có một phin lọc bên trong khí thải. Kích thước của thiết bị lọc có thể ảnh hưởng đến kiểu dòng chảy bên trong khí thải. Một cách khác có thể thay thế là

sử dụng phương pháp của EPA, phin lọc đặt trong một hộp được đốt nóng bên ngoài khí thải và lấy mẫu khí thải bằng cách sử dụng đầu lấy mẫu nhiệt. Điều này sẽ cho sự nhiễu loạn nhỏ hơn của dòng khí, mặc dù vẫn còn vấn đề ngưng tụ nếu như nhiệt độ không được làm phù hợp một cách chính xác.

Một cách lý tưởng là lấy mẫu cần thực hiện ở vài vị trí trong khí thải. Các phin lọc thường là bằng thạch anh, hoặc sợi thủy tinh và đối với nồng độ hạt bụi thấp, các đĩa lọc tiêu chuẩn có thể sử dụng. Phin lọc có thể trong dạng của một cái đế đối với nồng độ cao. Phin lọc kiểu này cho diện tích bề mặt lớn nhất để thu bụi và ngoài ra hạn chế làm mất mẫu khi cần. Các phin lọc thường được đặt sau bộ tách cyclone.

#### **V.1.4.3. Lấy mẫu PM10**

Mỗi quan tâm để đo PM10 chủ yếu tập trung cho khí quyển trong nhà nhưng kiểm soát cá nhân cũng quan trọng để xác định ô nhiễm cá nhân. Một số thiết bị đã được thiết kế để thu mẫu PM10 trong đó có bộ tiền chọn lọc chỉ cho phép phần PM10 được giữ lại. Bộ tiền chọn lọc PM10 có thể sử dụng kỹ thuật cyclon hoặc kỹ thuật tác động. Phương pháp quang học cũng được áp dụng để đo PM10 dựa trên sự tán xạ ánh sáng của không khí từ các hạt lơ lửng. Các phương pháp lọc được xem là phương pháp tham khảo đối với sự lấy mẫu gián đoạn. Thiết bị lấy mẫu Partisol thay đổi tự động phin lọc trong mỗi thời gian 24 giờ. Phin lọc được cân sau khi cân bằng với khí quyển ở nhiệt độ phòng. Các thiết bị khác cũng có thể sử dụng để quan trắc liên tục như các thiết bị sau đây:

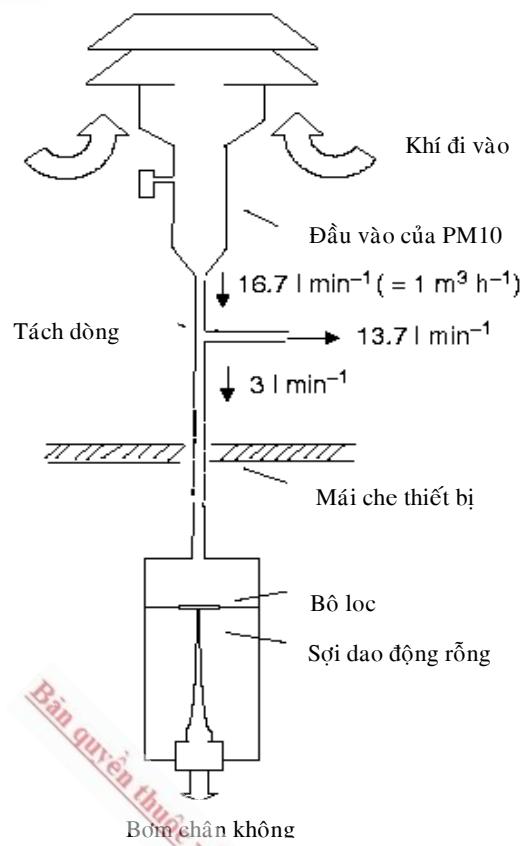
Thiết bị TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) đưa ra trong Hình 5.4. Không khí đi qua phin lọc nung nóng ( $500^{\circ}\text{C}$ ) ở điểm cuối của một ống thủy tinh thon dao động. Sự thay đổi tần số dao động khí chất khí đi qua liên quan trực tiếp đến khối lượng của vật chất tích lũy trên phin lọc.

Thiết bị hủy biến  $\beta$  thu vật chất hạt trên mảnh giấy lọc chuyển động phía sau bộ lọc PM10. Ở đây tia  $\beta$  từ nguồn phóng xạ đi qua phin lọc, với sự hấp thụ bức xạ tỷ lệ với khối lượng vật chất hạt trên phin lọc.

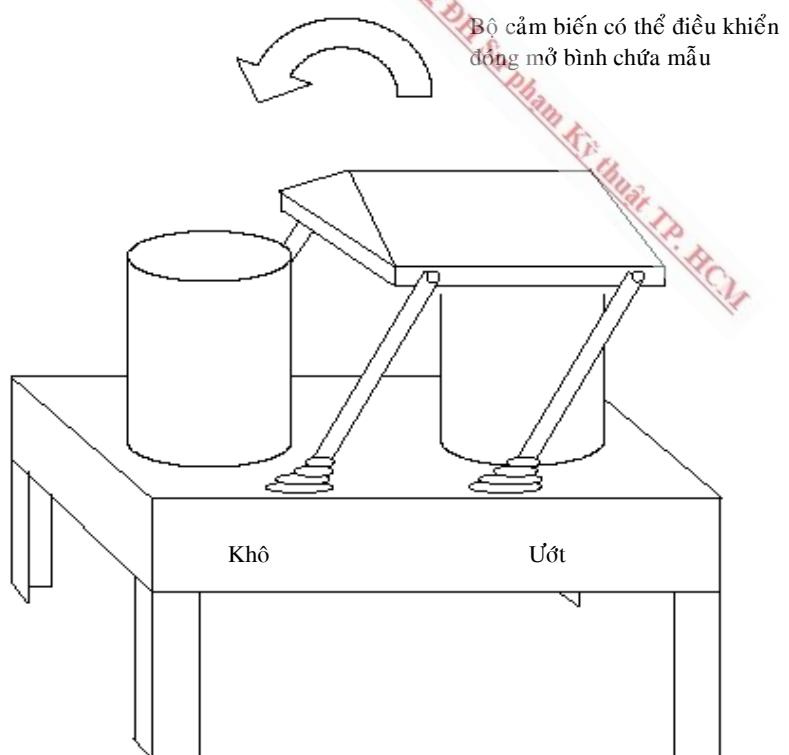
#### **V.1.4.4. Lấy mẫu lắng đọng axit**

Hóa học của mưa axit rất phức tạp không chỉ liên quan đến các hợp chất khí axit mà còn đến các hạt bụi. Trong các thành phố, thành phần chủ yếu là các vật chất hạt được biết là “sự lắng đọng khô”. Mưa axit có ảnh hưởng trên cả một vùng rộng lớn trong đó các chất khí là chủ yếu. Hiện tượng này được gọi là “lắng đọng ướt”

Bất kỳ một dụng cụ được thiết kế để quan trắc mưa axit sẽ phải có khả năng thu thập hai kiểu lắng đọng đã nói ở trên và đo chúng một cách riêng biệt. Hình 5.5 trình bày dụng cụ lấy mẫu bao gồm hai hộp đựng mẫu có thể tự động hoặc đóng lại tương ứng với lượng mưa.



Hình 5.4. Sơ đồ thiết bị lấy mẫu PM10



Hình 5.5 .Dụng cụ lấy mẫu lăng đọng axit ướt và khô

## V.2..CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH LIÊN QUAN ĐẾN HÒA TAN MẪU

Bước đầu tiên của bất kỳ quá trình phân tích là cần phải xem xét thành phần của mẫu. Đây là bước quyết định vì nó có thể cho chúng ta lựa chọn kỹ thuật hòa tan mẫu. Nếu như thành phần của mẫu không được biết sẽ gây những khó khăn khi sử dụng các tác nhân hòa tan, chai lọ đựng mẫu và cách phân hủy mẫu.

Phần lớn các mẫu môi trường như mẫu đất, bụi có thể sử dụng hỗn hợp axit HF – HNO<sub>3</sub>, HF - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>... phân hủy trong chén teflon; là mẫu thực vật có thể sử dụng hỗn hợp phân huỷ HNO<sub>3</sub>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trong bình thuỷ tinh...

Sau đây là một ví dụ các bước phân hủy mẫu bụi để phân tích chì (Pb):

- Thu mẫu bằng phin lọc sợi thủy tinh (rửa mẫu khỏi phin lọc hai lần bằng nước cất).
- Hoà tan mẫu trong axit HF nóng, bay hơi cho đến khô.
- Lặp lại với axit HNO<sub>3</sub>
- Định mức tới vạch.

### V.2.1. Phân tích trực tiếp các chất rắn

#### V.2.1.1. Phương pháp huỳnh quang tia X

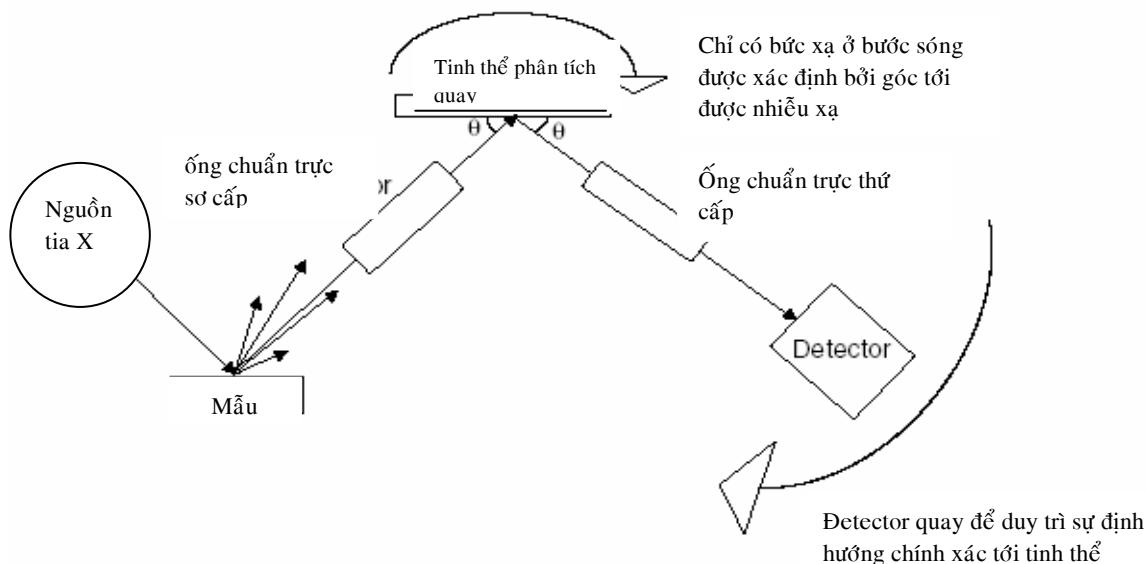
Kỹ thuật huỳnh quang tia X dựa trên cơ sở chiếu xạ nguyên tử với tia X dẫn tới giải phóng electron từ lớp vỏ bên trong của nguyên tử. Các electron của lớp vỏ bên ngoài nhảy vào lớp vỏ bên trong để lấp đầy ~~chỗ~~ trống, phát ra tia X. Bước sóng của bức xạ liên quan số nguyên tử của hạt nhân tương ứng với phương trình như sau:

$$\frac{1}{\lambda} = kZ$$

Trong đó  $\lambda$  là bước sóng của bức xạ,  $k$  là hằng số và  $Z$  là số nguyên tử.

Các nguyên tố phát ra bức xạ tia X được đặc trưng bằng bước sóng. Sự hấp thụ và phát xạ xảy ra chiếm ưu thế trong một số ít lớp bề mặt của nguyên tử. Với sự hiệu chỉnh thích hợp cho hiệu ứng nền (matrix), có thể chuẩn bị mẫu chuẩn có cùng thành phần với mẫu phân tích. Cường độ bức xạ tia X tỷ lệ với nồng độ của nguyên tố.

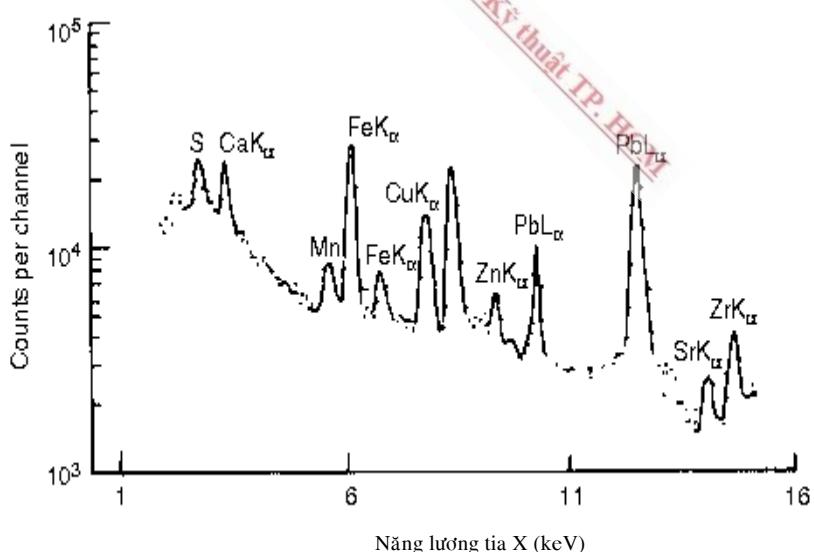
Hiện nay có hai kiểu thiết bị huỳnh quang tia X đang được sử dụng chúng chỉ khác nhau về cách phân tích bức xạ huỳnh quang. Thiết bị bước sóng - tán xạ đo bức xạ ở mỗi một bước sóng kế tiếp bằng cách sử dụng sự nhiễu xạ từ một tinh thể quay theo hướng bước sóng đặc trưng tới detector. (Hình 5.6)



Hình 5.6. Sơ đồ các bộ phận của phổ kế huỳnh quang tia X

Thiết bị tán xạ – năng lượng đo đo toàn bộ huỳnh quang đồng thời ở detector. Các đóng góp từ mỗi bước sóng được tách ra riêng rẽ bằng hệ thống điện tử.

Quang phổ huỳnh quang tia X điển hình đưa ra trong Hình 5.7. Các nguyên tố có số nguyên tử lớn hơn 40 có thể phân tích bằng phương pháp này, bằng cách sử dụng kỹ thuật chân không để ngăn cản sự hấp thụ tia X bởi các nguyên tố có khối lượng nguyên tử nhỏ trong không khí các nguyên tố từ F đến Ca có thể xác định. Mẫu bụi trên giấy lọc được đo trực tiếp mà không có bất kỳ một xử lý hóa học.



Hình 5.7. Phổ huỳnh quang tia X của mẫu bụi

### V.2.1.2. Phát xạ tia X

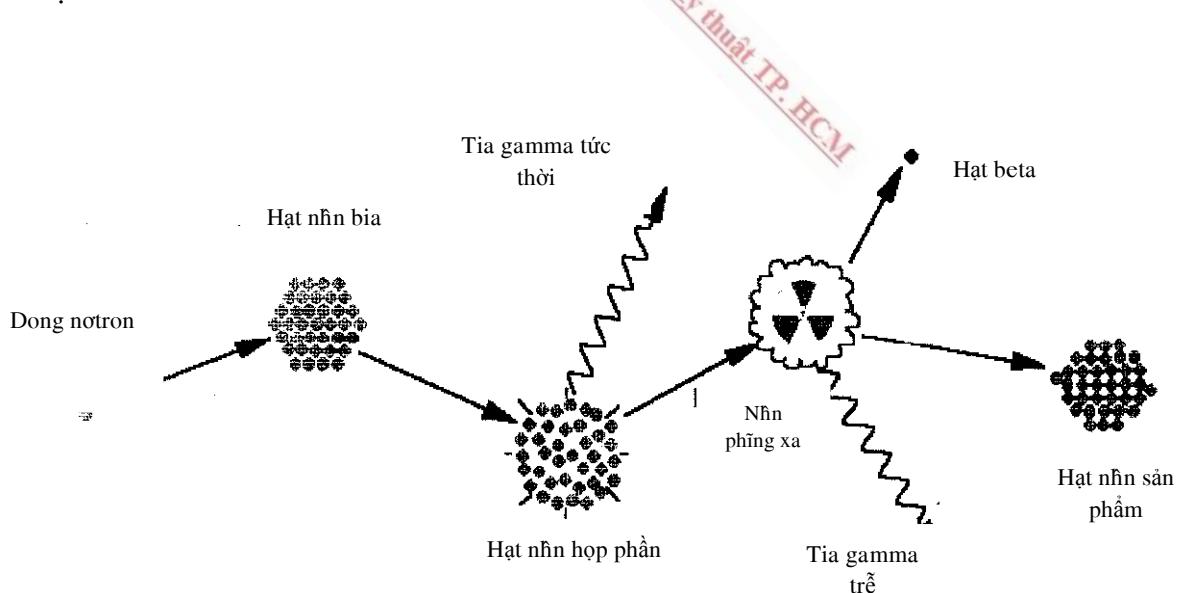
Tia X cũng có thể tạo ra bằng cách bắn phá mẫu với electron nhanh. Sự bắn phá một lần nữa gây kích thích các electron của lớp vỏ bên trong và phân rã tiếp theo đó để trở về trạng thái cơ bản sẽ phát tia X. Kỹ thuật này được sử dụng trong

máy phân tích vi đầu dò (microprobe) điện tử. Dòng electron có thể tập trung trên một diện tích rất nhỏ như là các hạt bụi riêng biệt. Do vậy, đây là một kỹ thuật khá mạnh để đánh giá thành phần mẫu bụi. Phân tích định lượng bằng kỹ thuật này cũng được áp dụng từ hình ảnh phát ra bởi tia X ở bước sóng tương ứng với từng nguyên tố riêng biệt.

#### V.2.1.3. Phân tích kích hoạt nôtron

Phân tích kích hoạt nôtron (NAA) là một kỹ thuật phân tích rất nhạy trong phân tích định tính và định lượng đồng thời cho nhiều nguyên tố ở các cấp hàm lượng đa lượng, vi lượng, vết và siêu vết trong các đối tượng khác nhau. Hiện nay phương pháp phân tích kích hoạt nôtron được xem là một phương pháp chuẩn để đánh giá sự chính xác của các phương pháp khác. Ở Việt nam, phương pháp phân tích kích hoạt nôtron được áp dụng từ đầu thập kỷ 80 trong nghiên cứu và quan trắc môi trường.

Phản ứng đặc trưng trong phương pháp NAA là ( $n, \gamma$ ), Hình 5.9. Khi nôtron tương tác với hạt nhân bia qua sự va chạm không đàn hồi, hạt nhân hợp phân được tạo thành ở trạng thái kích thích. Năng lượng kích thích của hạt nhân hợp phân chính là năng lượng liên kết của nôtron với nucleon. Ngay lập tức, hạt nhân hợp phân sẽ trở về cấu hình bền hơn thông qua sự phát các bức xạ gamma tức thời đặc trưng. Trong nhiều trường hợp, cấu hình mới của hạt nhân hợp phân sinh ra nhân phóng xạ. Nhân phóng xạ sẽ phân rã bằng cách phát ra một hoặc nhiều bức xạ gamma trễ đặc trưng, nhưng ở tốc độ chậm hơn tương ứng với đơn vị thời gian bán rã của hạt nhân phóng xạ. Thời gian bán rã ( $T_{1/2}$ ) có thể từ phân giây đến hàng chục năm.



Hình 5.8. Sơ đồ hình thành sản phẩm hạt nhân phóng xạ trong phương pháp NAA

Phương pháp NAA có thể được chia thành hai loại : (1) phân tích kích hoạt nôtron tia gamma tức thời (PGNAA), trong đó phép đo được tiến hành trong quá

trình chiếu xạ, hoặc (2): phân tích kích hoạt nôtron tia gamma trễ (DGNA), trong đó phép đo được tiến hành sau khi phân rã phóng xạ. Kỹ thuật DGNA được sử dụng chủ yếu trong NAA.

### **Nôtron**

Có nhiều nguồn nôtron (lò phản ứng hạt nhân, máy gia tốc, máy phát nôtron đồng vị) đều có thể sử dụng cho NAA. Lò phản ứng hạt nhân với dòng nôtron cao từ sự phân hạch của urani được xem là nhạy nhất đối với hầu hết các nguyên tố. Phân bố năng lượng nôtron trong lò rất khác nhau ở từng vị trí và kiểu lò phản ứng hạt nhân sử dụng. Dựa theo phân bố năng lượng có thể chia thành ba loại nôtron trong lò phản ứng hạt nhân là nôtron nhiệt, nôtron trên nhiệt và nôtron nhanh.

Nôtron nhiệt bao gồm nôtron có năng lượng thấp (dưới 0,5 eV) trong cân bằng nhiệt với các nguyên tử trong vùng điều tiết của lò. Ở nhiệt độ phòng, phổ năng lượng của nôtron nhiệt được biểu diễn theo phân bố Maxwell – Boltzmann với năng lượng trung bình là 0,025eV và tốc độ là 2200 m/s. Trong hầu hết các vị trí chiếu xạ của lò phản ứng hạt nhân, khoảng 90 – 95% bắn phá mẫu bằng nôtron nhiệt. Nói chung, lò phản ứng hạt nhân có công suất 1 megawatt có dòng nôtron nhiệt vào cỡ  $10^{13}$  nôtron / cm<sup>2</sup>.s.

Nôtron trên nhiệt bao gồm các nôtron có năng lượng từ 0,5eV – 0,5MeV. Tấm kim loại Cd có bề dày 1 mm sẽ hấp thụ hoàn toàn nôtron nhiệt nhưng cho phép nôtron trên nhiệt và nôtron nhanh xuyên qua. Trong các vị trí chiếu xạ của lò phản ứng không che chắn dòng nôtron trên nhiệt khoảng bằng 2% tổng dòng nôtron của lò. Cả nôtron nhiệt và nôtron trên nhiệt tạo ra các phản ứng ( $n, \gamma$ ) lên hạt nhân bia. Kỹ thuật NAA chỉ sử dụng nôtron trên nhiệt để tạo ra phản ứng ( $n, \gamma$ ) bằng cách chiếu xạ mẫu phân tích được bọc một lớp Cd hay B được gọi là phân tích kích hoạt nôtron trên nhiệt (ENAA).

Nôtron nhanh có năng lượng lớn hơn 0,5 MeV bao gồm nôtron phân hạch sơ cấp mà nó vẫn còn nhiều năng lượng ban đầu sau khi phân hạch. Nôtron nhanh đóng góp rất nhỏ cho phản ứng ( $n, \gamma$ ), nhưng nó có thể tạo ra các phản ứng hạt nhân và phóng ra một hoặc nhiều phần tử hạt nhân khác như phản ứng ( $n,p$ ), ( $n,n'$ ) và ( $n,2n'$ ). trong các vị trí chiếu xạ của lò phản ứng, khoảng 5% tổng dòng nôtron là nôtron nhanh. Kỹ thuật NAA sử dụng các phản ứng tạo bởi nôtron nhanh được gọi là phân tích kích hoạt nôtron nhanh (FNAA).

### **Do các tia gamma**

Thiết bị sử dụng để đo các tia gamma từ các mẫu phóng xạ bao gồm một detector bán dẫn, hệ điện tử kết hợp, máy tính cơ sở và máy phân tích đa kênh (MCA/ máy tính). Detector có độ phân giải cao (HPGe) làm việc trong điều kiện nhiệt độ của nitơ lỏng ( $77^0K$ ) đang được sử dụng khá thông dụng trong các phòng thí nghiệm NAA.

Hai đặc trưng quan trọng của detector là độ phân giải và hiệu suất. Các đặc trưng khác cũng cần phải lưu ý khi mua detector là dạng của đỉnh năng lượng, tỷ lệ đỉnh với 1 compton, đường kính tinh thể và giá cả.

Độ phân giải của detector là đo khả năng tách các đỉnh gần nhau nhất trong phổ. Độ phân giải của đầu dò được định nghĩa độ rộng đầy đủ ở một nửa cực đại (FWHM) tại đỉnh 122 keV của Co-57 và 1332 keV của Co –60. Trong hầu hết áp dụng NAA, đầu dò với độ phân giải 1,0 keV hoặc dưới 1,0 keV ở 122 keV và 1,8 keV hoặc dưới 1,0 keV ở 1332 keV là đủ.

Phổ tia gamma đặc trưng của mẫu môi trường với thời gian chiếu xạ, thời gian để nguội và thời gian đo khác nhau đưa ra trong Hình 5.9

### **Sử dụng số đếm tia gamma để tính nồng độ nguyên tố**

Quy trình chung được sử dụng để tính nồng độ của nguyên tố cần phân tích trong mẫu là chiếu xạ đồng thời mẫu phân tích và mẫu chuẩn so sánh đã biết trước nồng độ các nguyên tố quan tâm. Nếu như mẫu phân tích và mẫu chuẩn được đo cùng một detector, thì cần phải hiệu chỉnh sự khác biệt trong phân rã giữa hai mẫu. Thông thường hiệu chỉnh phân rã là đo số đếm (hoặc hoạt độ) cho cả hai mẫu theo thời gian ngược lại tại thời điểm kết thúc chiếu xạ bằng cách sử dụng thời gian bán rã của đồng vị được đo. Phương trình tính khối lượng của nguyên tố trong mẫu phân tích như sau:

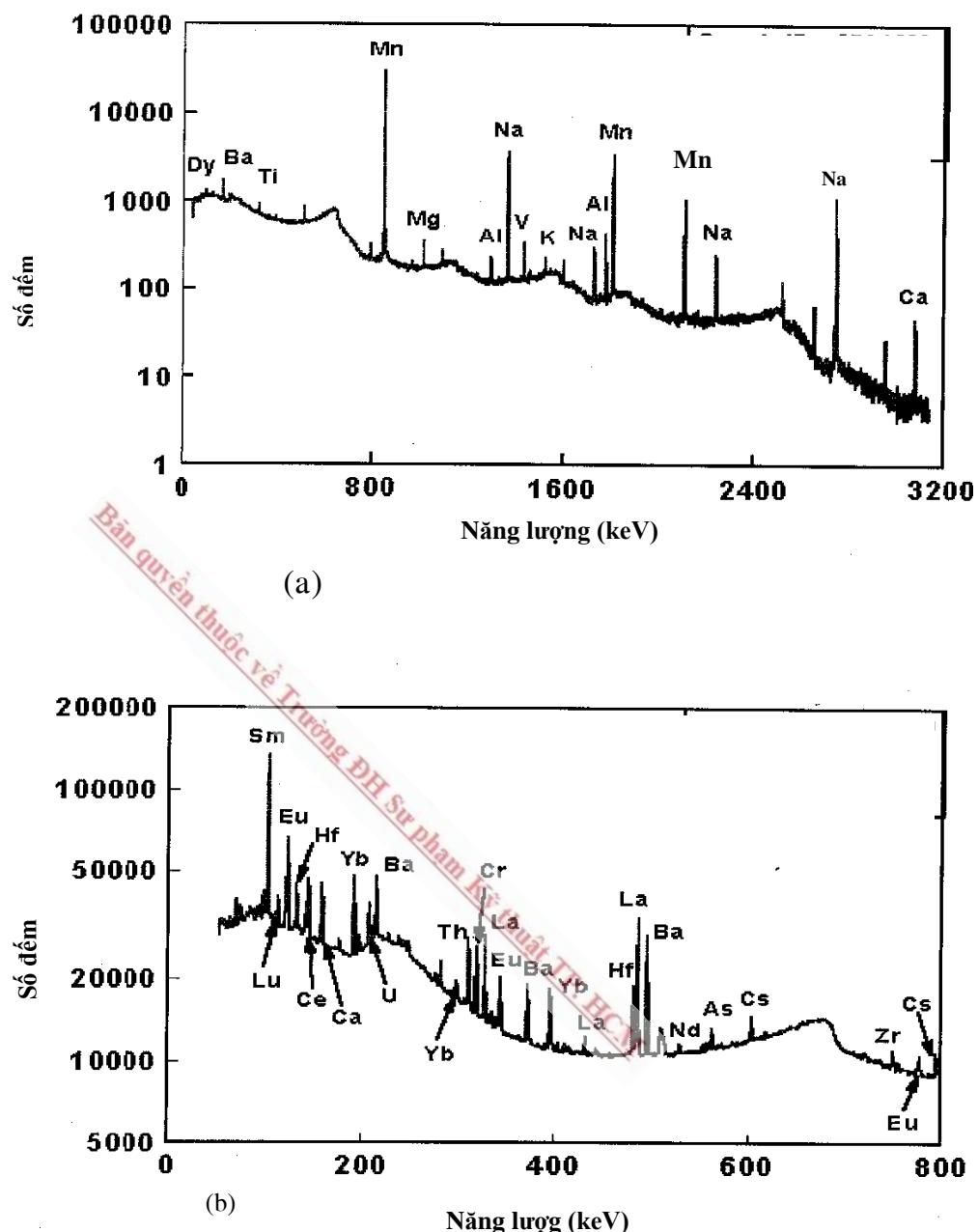
$$\frac{A_S}{A_{St}} = \frac{m_S}{m_{St}} \frac{(e^{-T_d})_S}{(e^{-\lambda T_d})_{St}}$$

Trong đó  $A$  = hoạt độ của mẫu ( $S$ ) và chuẩn ( $St$ ),  $m$  = khối lượng của nguyên tố,  $\lambda$  = hằng số phân rã đối với đồng vị và  $T_d$  = thời gian phân rã (thời gian để nguội mẫu).

Khi tiến hành chiếu xạ với thời gian ngắn, thời gian đếm, thời gian phân rã và thời gian chiếu xạ đều như nhau cho tất cả các mẫu phân tích và mẫu chuẩn, như vậy yếu tố thời gian có thể loại bỏ. Phương trình trên có thể được viết:

$$C_S = C_{St} \frac{W_{St}}{W_S} \frac{A_S}{A_{St}}$$

Trong đó  $C$  = nồng độ của nguyên tố,  $W$  = khối lượng của mẫu phân tích và mẫu chuẩn.



Hình 5.9. Phổ gamma đặc trưng của mẫu môi trường  
 (a) thời gian chiếu 5 giây, để nguội 25 phút thời gian đo: 12 phút  
 (b) thời gian chiếu 24 giờ, để guội : 9 ngày, thời gian do: 30 phút

## VI.TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. V.N.Alecxeep, Phân tích định lượng, Hoàng Tinh Dung dịch, Nhà xuất bản giáo dục, Hà nội, 1960
2. G. Saclo, Các phương pháp Hóa phân tích , Tập 1 và II, Đào Hữu Vinh và Từ Vọng Nghi dịch, Nhà xuất bản ĐH và THCN, Hà nội, 1972.
3. Roger N. Reeve, Introduction to environmental analysis, University of Sunderland, UK, John Wiley & Son, LTD, 2002.
4. The Nalcoo water handbook, second edition, Mccraw – Hill Book Company, USA, 1998.
5. Ronald E. Hester, Roy M. Harrison, Air pollution and heath, the Royal society of Chemistry, England, 1998.
6. Gerard Kiely, Environmental Engineering, International Editions, 1998.
7. James D. Ingle, JR., Stanley R. Crouch, Spectrochemical analysis, Prentice-Hall International, Inc. ISBN-0-13-826900-9.
8. Fred G. Bell, Environmental geology Principal and practice, Blackwell Sistence Ltd, London, 1998.
9. K. Babko and A.T Pilipenko, Photometric analysis, Methods of determining non – metals, Mir Publishers, Moscow, 1976.
10. A.V.Kariakin, I. F. Fripbovskaia, Methods spectroscop and luminescence in analysis of nature water, Edition “ Chemistry” Moscow, 1987.
11. F. C. Nachod, Jack Schubert, Ion exchange technology, Academic Press Inc, Publsher. New York, 1956.
12. Mackenzie L. davi, David A. Cornwell, Introduction to environmental engineering, Third edition, Printed in Singapore, 1998.
13. HA.Das, A. Faanhof, H. A. van der Sloot, Environmental radioanalysis, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York, 1983.
14. D.dr. Scete, R. Gijbels, J Hoste, Neutron activation analysis, printed in England, 1972.
15. Michael D. glascock, An oveview of neutron activation analysis; [www.Missouri.Edu/-glascock/archlab.htm](http://www.Missouri.Edu/-glascock/archlab.htm).

Bản quyền thuộc về Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM