

SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP TÍNH LẬP ĐỂ TÍNH HẰNG SỐ PHÂN LI CỦA AXIT CITRIC TRONG DUNG DỊCH NƯỚC TỪ DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM ĐO pH

Đến tòa soạn 10-9-2018

Đào Thị Phương Diệp, Trần Thế Nga, Vũ Thị Tinh
Khoa Hóa học trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

USING THE ITERATIVE APPROXIMATION METHOD TO CALCULATE THE DISSOCIATION CONSTANTS OF CITRIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION FROM EXPERIMENTAL pH VALUE

The paper has presented an iteration approximation method based on the least squares algorithm to calculate the dissociation constants of citric acid in aqueous solution through different systems: polyprotic acid system, polyprotic base system and buffer systems.

The values of equilibrium constants of citric acid which were determined from experimental data are in a very good agreement with publicized documents.

The programme has been written with the PASCAL language.

Keywords: *Dissociation constant; citric acid; iteration approximation method; least squares algorithm.*

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp tính lập gần đúng liên tục dựa trên thuật toán bình phương tối thiểu (BPTT) đã được sử dụng hiệu quả để xác định hằng số cân bằng (HSCB) của các axit, bazơ đơn chức [1], 2 chức [2] và 3 chức [3], [4], [5] từ dữ liệu thực nghiệm đo pH. Từ các kết quả thu được cho thấy đối với hỗn hợp các đơn axit hoặc các đa axit có các hằng số phân li axit từng nấc chênh lệch nhau rất nhiều (lớn hơn hoặc bằng 10^4 lần) thì phương pháp nghiên cứu không thể xác định được đồng thời các HSCB của các axit này từ giá trị pH thực nghiệm và phụ thuộc vào từng hệ nghiên cứu chỉ có thể tính được từng giá trị HSCB K_a . Ví dụ, đối với axit photphoric, từ pH của dung dịch H_3PO_4 và pH của dung dịch đệm $H_3PO_4 + H_2PO_4^-$ chỉ cho phép xác định được giá trị pK_{a1} [2]. Từ kết quả thực nghiệm đo pH của dung dịch muối axit $H_2PO_4^-$ và pH của dung dịch

đệm $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ chỉ xác định được giá trị pK_{a2} . Và để xác định được pK_{a3} chỉ chọn được 2 hệ thích hợp là hệ đa bazơ PO_4^{3-} và hệ đệm $PO_4^{3-} + HPO_4^{2-}$. Vậy đối với các axit đa chức có các hằng số phân li axit từng nấc xấp xỉ nhau, như axit citric, thì thuật toán tính lập theo phương pháp BPTT có cho phép xác định đồng thời các HSCB hay không? Việc chọn hệ nghiên cứu như thế nào để có thể đánh giá chính xác các HSCB của axit này? Việc chọn đó có tuân theo qui luật chung hay không? Với mục đích cần xây dựng được các phương pháp khác nhau để làm đối chứng và tìm được qui luật chọn hệ nghiên cứu thích hợp **để có thể xác định được HSCB của những axit-bazơ mới**, trong thông báo này chúng tôi vẫn sử dụng phương pháp tính lập theo thuật toán BPTT để tiến hành nghiên cứu cơ bản, với đối tượng là axit citric (kí hiệu là H_3A), để từ đó hoàn thiện phương pháp nghiên cứu, phục vụ

cho việc đánh giá các hằng số phân li axit (bazơ) của các axit (bazơ) mới tổng hợp được, mà các hằng số này chưa có tài liệu công bố.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Việc thiết lập phương trình tính cũng như thuật toán tính lập được thực hiện tương tự như [2]. Hệ số hoạt độ của các phân tử trung hòa được chấp nhận bằng 1. Giá trị nghịch đảo của hệ số hoạt độ của các ion φ_i được tính theo phương trình

$$\text{Davies: } \lg \varphi_i = 0,5115 \cdot Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right)$$

. Sự phù hợp giữa giá trị HSCB của axit citric tính được từ kết quả chuẩn độ điện thế với giá trị HSCB tra trong tài liệu [5] được coi là tiêu chuẩn đánh giá sự đúng đắn của phương pháp nghiên cứu.

3. THỰC NGHIỆM

3.1. Pha dung dịch

- Dung dịch KCl để duy trì lực ion $I = 1,00$ cho các dung dịch phân tích cũng như dung dịch chuẩn.

- Dung dịch KOH $4,59 \cdot 10^{-3}$ M và KOH $9,18 \cdot 10^{-3}$ M (đã được chuẩn hóa bằng axit oxalic).

- 10 dung dịch axit citric H_3A và 10 dung dịch muối natri citrat Na_3A có nồng độ khác nhau (được ghi trong bảng 1)

3.2. Đo pH

Tiến hành chuẩn độ điện thế (ở $26,9^\circ C$) 10 dung dịch axit citric (trên máy đo pH HANNA HI 4221, USA, hiện số với 2 chữ số thập phân), trong đó dung dịch 1, 2, 3 được chuẩn độ bằng dung dịch KOH $4,59 \cdot 10^{-3}$ M; 7 dung dịch còn lại được chuẩn độ bằng dung dịch KOH $9,18 \cdot 10^{-3}$ M.

Để có kết quả đối chứng, chúng tôi đo trực tiếp pH (kí hiệu là pH_{Na_3A}) của 10 dung dịch muối natri citrat Na_3A có nồng độ (kí hiệu là C_{Na_3A}) khác nhau, sử dụng máy đo pH

SCHOTT 850 của Đức, hiện số với 3 chữ số thập phân.

Thể tích các dung dịch phân tích đều lấy là $V_0 = 25,00$ mL

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tương tự [2], từ kết quả chuẩn độ điện thế 10 dung dịch axit citric H_3A , chúng tôi sử dụng phương pháp giải tích để ngoại suy đến điểm tương đương (ĐTĐ), xác định pH tại ĐTĐ (pH_{TD}) và thể tích của dung dịch KOH đã tiêu thụ tại ĐTĐ (V_{TD}). Từ giá trị V_{TD} dễ dàng tính được tại ĐTĐ của cả 10 phép chuẩn độ, số mol KOH tiêu thụ đều xấp xỉ bằng 3 lần số mol của H_3A , nghĩa là không có khả năng chuẩn độ riêng từng nấc của axit citric, mà chỉ chuẩn độ được tổng cả 3 nấc: $H_3A + 3 OH^- \rightarrow A^{3-} + 3 H_2O$

Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết: do axit citric có các hằng số phân li kế tiếp không chênh lệch nhau, nên không cho phép chuẩn độ riêng từng nấc. Như vậy cũng có thể suy luận ngược lại: đối với những đa axit chưa biết HSCB, nếu kết quả thực nghiệm cho thấy không có khả năng chuẩn độ riêng từng nấc thì có thể dự đoán các HSCB của axit này là xấp xỉ nhau! Đây là nhận xét rất có ý nghĩa trong việc cần đánh giá hằng số phân li axit của các axit, bazơ mới tổng hợp được!

Từ phản ứng chuẩn độ trên cho thấy giá trị pH_{TD} ngoại suy được từ kết quả chuẩn độ điện thế dung dịch axit citric chính là pH của dung dịch citrat A^{3-} (kí hiệu là $pH_{A^{3-}}$). Từ giá trị V_{TD} chúng ta tính được nồng độ của dung dịch citrat tại ĐTĐ (kí hiệu là $C_{A^{3-}}$).

Kết quả chuẩn độ điện thế các dung dịch axit citric để xác định ĐTĐ (V_{TD} , pH_{TD} , $C_{A^{3-}}$) và kết quả đo pH của các dung dịch natri citrat được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả đo pH của các dung dịch axit citric H_3A , dung dịch natri citrat Na_3A và kết quả xác định ĐTD (V_{TD} , pH_{TD} , $C_{A^{3-}}$) của 10 phép chuẩn độ điện thế các dung dịch axit

Dung dịch	Hệ H_3A		V_{TD} (mL)	Hệ A^{3-} (ngoại suy đến ĐTD)		Hệ Na_3A (đo pH trực tiếp)	
	$C_{H_3A} \cdot 10^3$ (M)	pH_{H_3A}		$C_{A^{3-}} \cdot 10^3$ (M)	pH_{TD} ($pH_{A^{3-}}$)	$C_{Na_3A} \cdot 10^2$ (M)	pH_{Na_3A}
1	1,017	3,28	16,56	0,612	7,91	2,612	8,965
2	1,221	3,22	19,77	0,682	8,02	2,873	8,993
3	1,424	3,18	23,27	0,738	8,17	3,134	9,014
4	1,628	3,14	13,30	1,063	8,25	3,396	9,029
5	1,831	3,10	14,90	1,147	8,20	3,657	9,044
6	2,035	3,07	16,56	1,224	8,00	3,918	9,061
7	2,238	3,05	18,14	1,297	7,81	4,179	9,068
8	2,441	3,02	19,88	1,360	8,11	4,440	9,081
9	2,645	3,00	21,57	1,420	8,16	4,702	9,103
10	2,848	2,98	23,17	1,478	8,01	4,963	9,112

Cũng tương tự như trong [2], từ kết quả thực nghiệm chuẩn độ điện thế và từ các giá trị V_{TD} xác định được của 10 phép chuẩn độ dung dịch axit citric H_3A , chúng tôi căn cứ vào thể tích của thuốc thử thêm vào để lựa chọn được 3 hệ đệm khác nhau:

+ Hệ đệm 1 gồm H_3A và H_2A^- (ký hiệu hệ $H_3A+H_2A^-$) ứng với thời điểm mà tại đó $V_1 = V_{KOH} < \frac{1}{3} V_{TD}$

+ Hệ đệm 2 gồm H_2A^- và HA^{2-} (ký hiệu hệ $H_2A^-+HA^{2-}$) ứng với thời điểm $\frac{1}{3} V_{TD} < V_2 =$

$$V_{KOH} < \frac{2}{3} V_{TD}$$

+ Hệ đệm 3 gồm HA^{2-} và A^{3-} (ký hiệu hệ $HA^{2-}+A^{3-}$), tại đó $\frac{2}{3} V_{TD} < V_3 = V_{KOH} < V_{TD}$

Từ các giá trị V_{KOH} đã lựa chọn (tương ứng với các giá trị pH thực nghiệm đã đo được) để có được 3 hệ đệm trên, chúng tôi tính được nồng độ của từng chất có trong mỗi hệ đệm.

Kết quả đo pH và xác định thành phần của các hệ đệm khác nhau được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2: Kết quả đo pH và tính nồng độ của cấu tử trong 3 hệ đệm

Dung dịch	Hệ $H_3A+H_2A^-$			Hệ $H_2A^-+HA^{2-}$			Hệ $HA^{2-}+A^{3-}$		
	$C_{H_3A} \cdot 10^3$ (M)	$C_{H_2A^-} \cdot 10^3$ (M)	$pH_{H_3A+H_2A^-}$	$C_{H_2A^-} \cdot 10^3$ (M)	$C_{HA^{2-}} \cdot 10^3$ (M)	$pH_{H_2A^-+HA^{2-}}$	$C_{HA^{2-}} \cdot 10^3$ (M)	$C_{A^{3-}} \cdot 10^3$ (M)	$pH_{HA^{2-}+A^{3-}}$
1	0,416	0,492	3,58	0,428	0,342	4,33	0,437	0,232	5,28
2	0,598	0,492	3,48	0,581	0,317	4,22	0,442	0,302	5,59
3	0,594	0,633	3,49	0,575	0,414	4,34	0,445	0,364	5,86
4	0,827	0,680	3,40	0,536	0,736	4,62	0,429	0,589	5,26
5	0,651	0,984	3,49	0,549	0,838	4,54	0,734	0,503	5,72

Dung dịch	Hệ H ₃ A+H ₂ A ⁻			Hệ H ₂ A ⁻ +HA ²⁻			Hệ HA ²⁻ +A ³⁻		
	C _{H₃A} · 10 ³ (M)	C _{H₂A⁻} · 10 ³ (M)	pH _{H₃A+H₂A⁻}	C _{H₂A⁻} · 10 ³ (M)	C _{HA²⁻} · 10 ³ (M)	pH _{H₂A⁻+HA²⁻}	C _{HA²⁻} · 10 ³ (M)	C _{A³⁻} · 10 ³ (M)	pH _{HA²⁻+A³⁻}
6	0,833	0,984	3,42	0,858	0,684	4,26	0,876	0,463	5,33
7	1,015	0,984	3,37	0,861	0,784	4,32	0,754	0,645	5,61
8	1,196	0,984	3,32	0,864	0,879	4,35	0,883	0,606	5,56
9	1,014	1,266	3,39	0,869	0,968	4,32	0,771	0,767	5,55
10	1,189	1,266	3,34	0,871	1,053	4,38	0,891	0,728	5,66

Từ các giá trị thực nghiệm đo pH của các hệ khác nhau (hệ đa axit H₃A, hệ đa bazơ A³⁻ hoặc Na₃A và 3 hệ đệm), chúng tôi sử dụng phương

pháp tính lập theo thuật toán bình phương tối thiểu để tính các giá trị HSCB của axit citric. Kết quả thu được, được tóm tắt trong bảng 3 :

Bảng 3: Kết quả xác định chỉ số hằng số phân li axit từng nấc của axit citric từ số liệu thực nghiệm đo pH của các hệ khác nhau theo phương pháp bình phương tối thiểu.

pK _{ai}	[6]	Hệ H ₃ A	Hệ H ₃ A + H ₂ A ⁻	Hệ H ₂ A ⁻ + HA ²⁻	Hệ HA ²⁻ + A ³⁻	Hệ A ³⁻	Hệ Na ₃ A
		H ₃ A ⇌ H ⁺ + H ₂ A ⁻ K _{a1}	H ₂ A ⁻ ⇌ H ⁺ + HA ²⁻ K _{a2}	HA ²⁻ ⇌ H ⁺ + A ³⁻ K _{a3}	A ³⁻ + H ₂ O ⇌ OH ⁻ + HA ²⁻ K _w /K _{a3}		
pK _{a1}	3,128	3,199	3,127	2,960	-	-	-
pK _{a2}	4,761	4,382	4,914	4,611	-	-	-
pK _{a3}	6,396	-	-	-	6,081	6,619	6,316

Nhận xét:

Trong [2] các tác giả đã sử dụng phương pháp BPTT và xác định được đồng thời các giá trị pK_{a1} và pK_{a2} của axit tauric - là axit 2 chức, có HSCB xấp xỉ nhau – từ kết quả chuẩn độ điện thế. Như vậy, nếu theo qui luật này, chúng ta cũng sẽ xác định được đồng thời 3 giá trị pK_a của axit citric - là axit 3 chức, cũng có các hằng số phân li axit từng nấc gần nhau. Nhưng thực tế, theo *bảng 3* ta thấy, từ các giá trị pH đo được của các hệ đa axit H₃A, hệ đệm 1 (H₃A+H₂A⁻) và hệ đệm 2 (H₂A⁻+HA²⁻), phương pháp tính lập theo thuật toán BPTT chỉ cho phép xác định được 2 giá trị pK_{a1} và pK_{a2}, mà không xác định được pK_{a3}. Và từ pH của hệ đệm 3 (HA²⁻+A³⁻) và hệ đa bazơ A³⁻ (thu được do ngoại suy đến ĐTĐ) hoặc từ giá trị pH đo trực tiếp của muối natri citrat (hệ Na₃A), thuật toán tính lập chỉ xác định được 1 giá trị pK_{a3}.

Sở dĩ như vậy là do đối với axit citric có K_{a1} = 10^{-3,128} ≈ K_{a2} = 10^{-4,761} (tương tự axit tauric) và mặc dù K_{a2} không lớn hơn nhiều so với K_{a3}, nhưng K_{a1}/ K_{a3} = 1853 lần, tỉ lệ này là đủ lớn.

Chính vì vậy, trong dung dịch đa axit H₃A, trong dung dịch đệm 1 và trong dung dịch đệm 2 đều xảy ra cả 3 quá trình, nhưng cân bằng phân li nấc 3 là không đáng kể. Điều đó có nghĩa là cân bằng phân li nấc 1 (được đặc trưng bởi HSCB K_{a1}) và cân bằng phân li nấc 2 (được đặc trưng bởi hằng số phân li K_{a2}) đều ảnh hưởng trực tiếp và quyết định pH của hệ đa axit, hệ đệm 1 và hệ đệm 2. Do đó từ pH của 3 hệ này, phương pháp nghiên cứu chỉ cho phép xác định được 2 giá trị K_{a1} và K_{a2}.

Tuy nhiên do K_{a1} > K_{a2} nên trong dung dịch đa axit và trong dung dịch đệm 1, cân bằng phân li nấc 1 (liên quan trực tiếp đến HSCB K_{a1}) chiếm ưu thế hơn cân bằng phân li nấc 2, vì thế từ pH của 2 hệ này giá trị K_{a1} tính được chính xác hơn so với K_{a2}. Ngược lại, từ pH của hệ đệm 2, có quá trình phân li nấc 2 (liên quan trực tiếp đến K_{a2}) đóng vai trò chủ đạo hơn, nên tính được giá trị K_{a2} chính xác hơn K_{a1}.

Tương tự: cân bằng phân li axit nấc 3 (quyết định chủ yếu đến pH của hệ đệm 3) và cân bằng phân li bazơ nấc 1 (ảnh hưởng chính đến pH của hệ đa bazơ) đều liên quan trực tiếp đến HSCB K_{a3} . Hay nói cách khác: pH của dung dịch đệm 3 và dung dịch đa bazơ đều bị ảnh hưởng trực tiếp bởi giá trị K_{a3} , do đó từ pH của các hệ này, phương pháp nghiên cứu chỉ xác định được giá trị K_{a3} . Vì giá trị $pH_{A^{3-}}$ và $C_{A^{3-}}$ được ngoại suy đến ĐTD của phép chuẩn độ dung dịch H_3A bằng phương pháp giải tích, do đó kết quả tính K_{a3} theo hệ A^{3-} sẽ kém chính xác hơn so với kết quả thu được khi xác định đại lượng này từ các giá trị pH đo trực

tiếp của dung dịch muối natri citrat (hệ Na_3A). Thật vậy, từ bảng 3 ta thấy giá trị pK_{a3} tính theo hệ Na_3A (so với tài liệu [6]) là hợp lý hơn. Các giá trị HSCB của axit citric xác định được từ dữ liệu thực nghiệm đo pH của các hệ khác nhau tương đối phù hợp với nhau và cũng phù hợp với số liệu đã công bố trong tài liệu [6] Để bước đầu có thể rút ra qui luật chọn các hệ nghiên cứu thích hợp, phục vụ cho việc xác định các HSCB của các đa axit theo phương pháp tính lập, chúng ta hãy phân tích thêm kết quả tính hằng số phân li axit của axit photphoric theo các tài liệu [3], [4], [5] và được tóm tắt trong *bảng 4*.

Bảng 4: Kết quả xác định chỉ số hằng số phân li từng nấc của axit photphoric từ giá trị thực nghiệm đo pH của các hệ khác nhau

pK_{ai}	[6]	Hệ	Hệ đệm	Hệ	Hệ đệm 2	Hệ đệm 3	Hệ Na_3PO_4
		H_3PO_4	$1 H_3PO_4 + H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$	$HPO_4^{2-} + PO_4^{3-}$	(đo pH trực tiếp)
		$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- K_{a1}$		$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} K_{a2}$		$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HPO_4^{2-} K_w / K_{a3}$	
pK_{a1}	2,15	2,19	2,08	-	-	-	-
pK_{a2}	7,21	-	-	7,28	7,04	-	-
pK_{a3}	12,32	-	-	-	-	12,15	12,20

Axit photphoric cũng là axit 3 chức, nhưng có các HSCB chênh lệch nhau rất nhiều, do đó có khả năng chuẩn độ riêng được nấc 1 (đến $H_2PO_4^-$) và nấc 2 (đến HPO_4^{2-}), vì vậy ngoài hệ đa axit H_3PO_4 , hệ đa bazơ PO_4^{3-} (đo pH trực tiếp, vì không chuẩn độ được nấc 3) và các hệ đệm 1, 2, 3 tương tự như axit citric, trong [4] các tác giả còn chọn thêm được hệ muối axit $H_2PO_4^-$ để nghiên cứu. Cũng chính vì sự chênh lệch rất nhiều giữa các HSCB của axit photphoric (khác với axit citric), mà từ giá trị pH của mỗi 1 hệ, chỉ có thể xác định được 1 giá trị HSCB của quá trình nào ảnh hưởng trực tiếp đến pH của hệ đó (*bảng 4*).

Rõ ràng kết quả xác định HSCB của axit citric cũng như của axit photphoric là hợp lý và đều phù hợp với qui luật chung: *trong các hệ axit - bazơ, cân bằng nào quyết định pH của hệ thì*

phương pháp tính lập theo thuật toán BPTT cho phép tính được HSCB tương ứng với quá trình đó và xác định được đồng thời các hằng số phân li axit (bazơ) từng nấc của đa axit (đa bazơ) có giá trị gần nhau. Điều đó có nghĩa là muốn xác định được HSCB của quá trình phân li nào thì cần phải lựa chọn được hệ nghiên cứu thích hợp, trong đó quá trình phân li này phải quyết định chủ yếu đến giá trị pH của hệ. Đối với axit 3 chức, có thể rút ra nhận xét như sau: để tính được K_{a1} , nên lựa chọn hệ đa axit cũng như hệ đệm 1; để đánh giá được giá trị K_{a2} nên tính từ dữ liệu pH của hệ đệm 2; và hệ đệm 3 cũng như hệ đa bazơ sẽ cho phép xác định được K_{a3} . Như vậy để xác định HSCB của các axit-bazơ theo phương pháp tính lập, cần thiết phải lựa chọn các hệ nghiên cứu hợp lý. Đây cũng là một hạn chế của phương pháp này, đặc biệt khi áp dụng để đánh giá HSCB

của những axit, bazơ mới. Chính vì vậy, trong thông báo tiếp theo, chúng tôi sẽ nghiên cứu cải tiến thuật toán tính để giảm số phép đo thực nghiệm, đồng thời không cần phải lựa chọn nhiều hệ nghiên cứu khác nhau, mà vẫn cho phép xác định chính xác HSCB của các axit, bazơ.

5. KẾT LUẬN

Đã sử dụng phương pháp tính lặp dựa trên thuật toán BPTT, được lập trình theo ngôn ngữ Pascal để xác định HSCB của axit citric từ dữ liệu thực nghiệm đo pH. Mặc dù thuật toán và chương trình tính khá phức tạp, song đây là một phương pháp hiệu quả và trong nhiều trường hợp, cần thiết được sử dụng để làm phương pháp đối chứng.

Kết quả thu được phù hợp tốt với số liệu đã được công bố trong tài liệu tham khảo [6] và góp phần khẳng định tính đúng đắn của phương pháp nghiên cứu

Đã phân tích để bước đầu tìm được qui luật chọn hệ nghiên cứu thích hợp cho việc xác định HSCB axit-bazơ theo phương pháp tính lặp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Đào Thị Phương Diệp, Tống Thị Sơn, Đào Văn Bảy, Nguyễn Thị Thanh Mai (2013), *Xác định hằng số cân bằng của axit axetic từ kết quả thực nghiệm đo pH theo phương pháp bình phương tối thiểu và phương pháp đơn hình*. Tạp chí Hóa học, T.51 (2C) tr. 702-709.

[2] Đào Thị Phương Diệp, Nguyễn Thị Thanh Mai, Vũ Thị Tình (2014), *Xác định hằng số cân bằng của axit tactic từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu*. Tạp chí Khoa học Đại học Sư phạm Hà Nội, 59(4), tr. 61-68.

[3] Đào Thị Phương Diệp, Vũ Thị Tình, Nguyễn Thị Thanh Mai (2015), *Xác định hằng số cân bằng của axit photphoric từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu. I. Xác định hằng số phân li nấc một của axit photphoric*. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T.20, số 3, tr.221-229.

[4] Nguyễn Thị Thanh Mai, Vũ Thị Tình, Đào Thị Phương Diệp (2015), *Xác định hằng số cân bằng của axit photphoric từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu. II. Xác định hằng số phân li nấc hai của axit photphoric*. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T.20, số 3, tr.230-237.

[5] Vũ Thị Tình, Nguyễn Thị Thanh Mai, Đào Thị Phương Diệp (2015), *Xác định hằng số cân bằng của axit photphoric từ dữ liệu pH thực nghiệm bằng phương pháp bình phương tối thiểu. III. Xác định hằng số phân li nấc ba của axit photphoric*. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T.20, số 3, tr.238-244.

[6] Kortum G., Vogel W and Andrussov K. (1961), *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*. Butterworth & Co. Ltd., London, pp 312.