

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN
TRẦN NGỌC LAN

**GIÁO TRÌNH
THỰC TẬP**

**Hóa
phân
tích**

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

TRẦN NGỌC LAN

GIÁO TRÌNH THỰC TẬP HÓA PHÂN TÍCH



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI - 2007**

MỤC LỤC

Mục lục	3
Lời nói đầu	7

Phần 1 ĐÀI CƯƠNG VỀ PHÒNG THÍ NGHIỆM VÀ MẪU PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

1.1. Thiết bị, dụng cụ, hoá chất sử dụng trong phân tích định lượng hoá học.....	9
1.1.1. Thiết bị.....	9
1.1.2. Dụng cụ.....	11
1.1.3. Hoá chất.....	17
1.1.4. An toàn phòng thí nghiệm.....	18
1.2. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu địa chất cho phân tích định lượng.....	20
1.2.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu.....	20
1.2.2. Chuẩn bị mẫu địa chất cho phân tích định lượng (mẫu rắn).....	25

Phần 2 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HOÁ HỌC VÀ CÁC BÀI THỰC HÀNH

2.1. Phương pháp phân tích thể tích	29
2.1.1. Cơ sở lý thuyết phương pháp phân tích thể tích	29
2.1.1.1. Đương lượng và nồng độ đương lượng	29
2.1.1.2. Nồng độ mol, tính chuyển từ nồng độ mol ra nồng độ đương lượng	35
2.1.1.3. Độ chuẩn của dung dịch, tính chuyển từ nồng độ đương lượng, nồng độ mol ra độ chuẩn	36
2.1.1.4. Tính kết quả trong phân tích thể tích	36
2.1.1.5. Yêu cầu đối với phản ứng hoá học sử dụng trong phân tích thể tích	46
2.1.1.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ chính xác trong phân tích thể tích và các biện pháp để phép chuẩn độ cho kết quả đúng	48
2.1.1.7. Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn và thuốc thử trong thí nghiệm phân tích định lượng	49
2.1.2. Thực hành phân tích thể tích	63
2.1.2.1. Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ	63
<i>Bài 1:</i> Xác định hàm lượng Na_2CO_3 và NaHCO_3 trong muối NaHCO_3	63
<i>Bài 2:</i> Xác định hàm lượng CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- và tổng độ kiềm của nước lợ địa bằng phương pháp chuẩn độ phân đoạn	68

2.1.2.2. Phương pháp chuẩn độ oxy hoá-khử	79
<i>Bài 3:</i> Xác định tổng hàm lượng sắt trong mẫu địa chất bằng phương pháp chuẩn độ dicromat.....	80
<i>Bài 4:</i> Xác định hàm lượng oxy hoà tan trong nước bằng phương pháp chuẩn độ iot – thiosunfat.....	86
2.1.2.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức	97
<i>Bài 5:</i> Xác định tổng độ cứng và xác định hàm lượng Ca^{2+} , Mg^{2+} trong nước tự nhiên bằng phương pháp chuẩn độ EDTA.....	97
<i>Bài 6:</i> Xác định hàm lượng Al_2O_3 tổng số trong mẫu địa chất bằng phương pháp chuẩn độ EDTA.....	107
2.1.2.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa.....	114
<i>Bài 7:</i> Xác định hàm lượng ion Cl trong nước tự nhiên bằng phương pháp chuẩn độ bạc nitrat.....	115
2.2. Phương pháp phân tích khối lượng.....	121
2.2.1. Cơ sở lý thuyết phương pháp phân tích khối lượng.....	121
2.2.1.1. Nguyên lý của phương pháp phân tích khối lượng.....	121
2.2.1.2. Dạng kết tủa, dạng cân và yêu cầu của phản ứng kết tủa sử dụng trong phân tích khối lượng.....	123
2.2.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích khối lượng.....	125

2.2.1.4. Tính kết quả trong phân tích khối lượng	219
2.2.2. Thực hành phân tích khối lượng	132
2.2.2.1. Thực hành kết tủa tinh thể	132
<i>Bài 8:</i> Xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng số trong mẫu địa chất bằng phương pháp khối lượng	133
2.2.2.2. Thực hành kết tủa keo.....	139
<i>Bài 9:</i> Xác định hàm lượng SiO_2 trong mẫu silicat (mẫu đất, đá) bằng phương pháp khối lượng	140
PHỤ LỤC	148
I. Tính chuyển kết quả phân tích định lượng	148
II. Tính chuyển nồng độ đương lượng, nồng độ mol ra độ chuẩn	150
Tài liệu tham khảo	154

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình Thực tập Hoá phân tích biên soạn cho sinh viên năm thứ hai khoa Địa chất - Địa lý - Trường ĐHKHTN - ĐHQG Hà Nội.

Giáo trình gồm có hai phần chính:

Phần 1: Đại cương về phòng thí nghiệm và mẫu phân tích định lượng

- Giới thiệu thiết bị, dụng cụ, hoá chất và tính năng sử dụng của chúng trong phòng thí nghiệm phân tích định lượng hoá học.

- Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu địa chất cho phân tích định lượng

Phần 2: Các phương pháp phân tích định lượng hoá học và các bài thực hành.

- Cơ sở lý thuyết được trình bày cô đọng, ngắn gọn nhằm giúp sinh viên nắm được nội dung cơ bản của lý thuyết phương pháp phân tích thể tích và phương pháp phân tích khối lượng, đồng thời biết cách chuẩn bị các thuốc thử sử dụng trong thí nghiệm phân tích định lượng.

- Các bài thực hành gồm 7 bài phân tích thể tích cho các phép chuẩn độ: axit-bazơ, oxy hoá-khử, tạo phức và kết tủa; 2 bài phân tích khối lượng gồm phương pháp kết tủa tinh thể và kết tủa keo.

Với nội dung nêu trên, giáo trình Thực tập Hoá phân tích nhằm trang bị những kiến thức và kỹ năng thực hành cơ bản nhất cho sinh viên và kỹ thuật viên của phòng thí nghiệm để có thể làm tốt từ việc lấy mẫu, chuẩn bị mẫu cho đến tiến hành các thí nghiệm phân tích định lượng trong phòng thí nghiệm phân tích hoá học. Một phần các kỹ năng này cũng được sử dụng trong thí nghiệm phân tích định lượng bằng các phương pháp phân tích công cụ.

Các bài thực hành trong giáo trình này đều là các phương pháp hiện nay đang được áp dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm của ngành địa chất để phân tích định lượng mẫu địa chất và môi trường. Sinh viên cũng có thể áp dụng các bài thực hành này để tự phân tích mẫu phục vụ cho khoá luận tốt nghiệp cũng như nghiên cứu khoa học.

PHẦN 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÒNG THÍ NGHIỆM VÀ MẪU PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

1.1. THIẾT BỊ, DỤNG CỤ, HOÁ CHẤT SỬ DỤNG TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HOÁ HỌC

1.1.1. Thiết bị

a) Cân

Cân là thiết bị thiết yếu trong phòng thí nghiệm, được chia thành những loại chính sau:

Loại cân	Độ nhạy (gam)	Khối lượng cân tối đa (gam)
Cân kỹ thuật	0,1; 0,001	500 ~ 200
Cân phân tích	0,0001	100 ~ 200
Cân bán vi phân tích	0,00001~ 0,000001	20 ~ 10

Cân kỹ thuật và cân phân tích được sử dụng phổ biến trong các phòng thí nghiệm. Cân phân tích là thiết bị không thể thiếu trong phân tích khối lượng. Trong phân tích thể tích và các phương pháp phân tích công cụ, việc cân các loại hoá chất để chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn cũng nhất thiết phải tiến hành trên cân phân tích hoặc cân bán vi phân tích.

Nguyên tắc sử dụng cân:

- Chỉ được cân những vật có khối lượng nhỏ hơn khối lượng tối đa cho phép của cân.

- Cân dùng kẹp nhựa để gấp quả cân vào đĩa cân hoặc lấy quả cân ra khỏi đĩa cân (không được dùng bằng tay hoặc kẹp sắt).

- Khi đặt vật cân, quả cân lên đĩa cân hoặc lấy vật cân, quả cân ra khỏi đĩa cân, nhất thiết phải cố định cân (đưa cân về trạng thái không làm việc) để tránh làm mẻ dao cân, làm giảm độ nhạy của cân, thậm chí làm hỏng cân.

- Khi dùng cân bán vi phân tích hoặc cân phân tích để cân một vật nào đó, cần biết trước khối lượng gần đúng của vật đó. Nếu chưa biết, cần tiến hành cân trước trên cân kỹ thuật.

- Khi đã cân xong, cần lấy vật cân và quả cân ra khỏi đĩa cân (đưa về vị trí 0) và cố định cân.

Khác với sử dụng cân điện tử, việc sử dụng cân cơ học cần tuân thủ nghiêm ngặt các qui định nêu trên.

Cân điện tử sử dụng trong phòng thí nghiệm cũng gồm có các loại tương tự như cân cơ học. Khi sử dụng cân điện tử, cần tuân theo hướng dẫn sử dụng cân của các hãng sản xuất.

b) Lò nung (~1000 °C ~ 1200 °C)

Là thiết bị dùng để nung kết tủa thu được trong phân tích khối lượng hoặc phân hủy mẫu bằng phương pháp nấu chảy với hoá chất... Lò nung có role để điều khiển nhiệt độ tùy theo yêu cầu của thí nghiệm.

Sàn lò nung cần luôn luôn sạch, tránh làm đổ mẫu, hoá chất ra sàn lò.

c) Tủ sấy (~ 300 °C): dùng để sấy khô dụng cụ, hoá chất, mẫu thí nghiệm.

d) Tủ ẩm (~100°): Dùng để đảm bảo độ ẩm cần thiết cho các thí nghiệm.

e) Bếp điện: sử dụng các loại bếp rộng và có rơle điều khiển nhiệt độ

g) Tủ hút hơi độc: dùng để tiến hành thí nghiệm với các hoá chất, các loại mẫu bay hơi độc.

Ngoài ra còn rất nhiều loại thiết bị khác như máy ly tâm, máy khuấy, máy lắc, máy so màu, máy trắc quang UV-VIS, máy đo pH, máy đo pH- Eh/ion (máy đo điện thế với điện cực màng chọn lọc ion), máy cực phổ, máy sắc ký khí, máy sắc ký lỏng, máy sắc ký ion, máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, máy quang phổ plasma (ICP)... Những máy này được sử dụng trong các phương pháp phân tích hoá lý.

1.1.2. Dụng cụ

a) Các loại chén thí nghiệm

- Chén sứ: Chén sứ được chế tạo bằng vật liệu đặc biệt và được tráng loại men đặc biệt để chịu được nhiệt độ cao (1000 ~ 1100 °C) và có khối lượng không đổi sau khi nung ở nhiệt độ đó. Nhờ đặc điểm này, chén sứ được dùng để nung kết tủa trong phân tích khối lượng. Chén sứ cũng có thể được dùng để nấu chảy mẫu với các loại muối kiềm như Na_2CO_3 , K_2CO_3 ... Có các loại chén dung tích 10ml, 20ml, 30ml, 50ml có nắp hoặc không có nắp.

- Chén niken: Chịu kiềm tốt. Chịu nhiệt tương đối tốt (không nên dùng chén niken ở nhiệt độ >700 °C). Dùng để phân huỷ mẫu bằng nấu chảy mẫu với kiềm mạnh (NaOH, KOH). Có các loại chén niken dung tích 30ml, 50ml.

- Chén bạch kim: Dụng cụ bạch kim được chế tạo bằng

bạch kim có pha thêm lượng nhỏ palladi (Pd) để tăng độ cứng. Chén bạch kim chịu nhiệt và chịu axit rất tốt (trừ hỗn hợp $\text{HCl} + \text{HNO}_3$). Dùng để phân huỷ mẫu bằng hỗn hợp các axit: HF + các axit khoáng (bởi vì khi dùng HF không thể dùng dụng cụ thủy tinh hoặc sứ) hoặc dùng để nung kết tủa trong phân tích khối lượng. Có các loại dung tích 30ml, 50ml.

- Bát bạch kim: có các loại dung tích 50ml, 100ml dùng để phân huỷ lượng mẫu lớn bằng hỗn hợp các axit: HF + các axit khoáng. Khi sử dụng dụng cụ bạch kim và các dụng cụ bằng kim loại quý khác (dụng cụ bằng vàng, bạc) cần tuân thủ nghiêm ngặt các qui định riêng về sử dụng dụng cụ kim loại quý.

- Chén nhựa teflon: Chịu axit và kiềm đều tốt, chịu nhiệt kém (chỉ dùng trên bếp yếu $< 200^\circ\text{C}$). Chủ yếu dùng để phân huỷ mẫu bằng hỗn hợp axit HF + các axit khoáng (dùng thay dụng cụ bạch kim).

Ngoài ra, còn có chén sắt, chén thạch anh, chén zirconi, chén vàng... được dùng trong các thí nghiệm phân tích định lượng nhiều loại khoáng sản.

b) Cốc đốt có mỏ

Cốc đốt được làm bằng thủy tinh chịu nhiệt có thể chịu được nhiệt độ $200 \sim 300^\circ\text{C}$. Cốc đốt thường được dùng để phân huỷ mẫu, đun nóng dung dịch mẫu, hoá chất... Nhìn chung, dụng cụ thủy tinh chịu axit tốt (trừ HF), chịu kiềm tương đối tốt, tuy vậy, nếu dùng dụng cụ thủy tinh để đựng dung dịch kiềm đặc hoặc đựng dung dịch kiềm trong thời gian dài (vài tháng) có thể dụng cụ sẽ bị mờ đục.

Có các loại cốc đốt dung tích: 50ml, 100ml, 250ml, 400ml, 500ml, 600ml, 1000ml, 2000ml.

Ngoài ra, còn có cốc đốt có mỏ được làm bằng sứ chịu

nhệt, được dùng trong các thí nghiệm cần đun sôi các hoá chất có tỷ trọng và điểm sôi cao (ví dụ: axit sunfuric đặc).

c) Nắp kính đồng hồ

Dùng để đậy cốc đốt. Có các loại đậy vừa các loại cốc đốt nêu trên (Ø 6cm, Ø 8cm, Ø 10cm, Ø 12 cm).

d) Đũa thuỷ tinh

e) Phễu thuỷ tinh

- Phễu thuỷ tinh không gắn màng lọc Ø 3cm ~ Ø 15cm: dùng giấy lọc.

- Phễu thuỷ tinh gắn màng lọc bằng thuỷ tinh xốp, gọi tắt là phễu xốp. Độ mịn của phễu xốp gồm 4 cấp, từ G1 đến G4, phễu G4 là phễu xốp mịn nhất.

e) Giấy lọc

- Giấy lọc định tính: thường dày và rất mịn, nhưng không dùng cho phân tích khối lượng.

- Giấy lọc định lượng: dùng để lọc kết tủa trong phân tích khối lượng. Giấy lọc này là loại giấy lọc được chế tạo đặc biệt, để khi đốt xong giấy cháy thành tro trắng hoặc hơi xám và có khối lượng tro không đáng kể (thông thường là khoảng $\leq 0,3\text{mg}$). Giấy lọc định lượng được cắt hình tròn Ø 9cm, Ø 11cm và đóng hộp 100 tờ. Giấy lọc định lượng có nhiều độ mịn khác nhau. Tuy theo độ mịn của giấy lọc, hộp đựng được in các màu khác nhau: xanh, vàng, đỏ, trắng và gọi là giấy lọc băng xanh, băng vàng, băng đỏ, băng trắng.

Độ mịn của giấy lọc định lượng:

Băng trắng < băng đỏ < băng vàng < băng xanh.

Giấy lọc băng xanh là loại giấy lọc định lượng mịn nhất (có kích thước lỗ giấy lọc nhỏ nhất), dùng để lọc rửa tinh thể (hoặc lọc mẫu đất). Kết tủa vô định hình và kết tủa keo có thể lọc bằng giấy lọc băng vàng hoặc băng đỏ.

h) Bình hút ẩm

Dùng để đựng các dụng cụ, mẫu, hoá chất lấy từ lò nung, tủ sấy ra, cần làm nguội trong điều kiện hoàn toàn khô trước khi cân hoặc để cất giữ các mẫu thí nghiệm, hoá chất khi cần bảo quản trong điều kiện hoàn toàn khô. Bình có hai ngăn. Ngăn dưới chứa chất hút ẩm như silicagel, H_2SO_4 đặc, $CaCl_2$ khan, $NaBr$... Ngăn dưới được ngăn cách với ngăn trên bằng một tấm sứ chịu nhiệt. Ngăn trên dùng để chứa các dụng cụ thí nghiệm, các vật cần làm khô.

Khi sử dụng bình hút ẩm, các chất hút ẩm cần được làm khô bằng cách sấy (silicagel, $CaCl_2$...) hoặc đun sôi H_2SO_4 đặc trong cốc sứ.

Bình hút ẩm có nhiều kích thước từ nhỏ tới to.

i) Bình định mức

Có hình dáng đáy bình to, phẳng, cổ bình dài và có đường kính nhỏ. Trên phần cổ bình có khắc một vạch để xác định dung tích chính xác của bình. Bình định mức được làm bằng thủy tinh hoặc bằng nhựa. Bình được đậy kín bằng nút thủy tinh nhám hoặc bằng nhựa. *Dùng bình định mức là để làm cho dung dịch (mẫu hoặc hoá chất) chứa vào đó đạt chính xác một thể tích nhất định (có các loại: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000ml).*

k) Ống hút (pipet)

– Ống hút bằng thủy tinh được chia làm hai loại: ống hút

chia độ và ống hút một vạch hoặc hai vạch.

- Ống hút chia độ dùng để lấy ra những thể tích dung dịch bất kỳ (ví dụ 1,2ml; 2,5ml; 5,4ml...). Có các loại 1ml, 2ml, 5ml, 10ml.

- Ống hút một vạch hoặc hai vạch còn được gọi là ống hút bầu (gọi là ống hút bầu vì ở khoảng giữa của ống có một đoạn phình to, còn các đoạn ở hai đầu ống có đường kính nhỏ). Ống hút bầu có thể chỉ có một vạch ở phía trên bầu hoặc có một vạch nữa ở phía dưới bầu để lấy ra chính xác một thể tích dung dịch nhất định. Nếu là ống hút hai vạch thì khi lấy dung dịch, sẽ hút dung dịch đến đúng vạch trên rồi cho dung dịch chảy ra đến đúng vạch dưới. Nếu là ống hút một vạch thì sẽ hút dung dịch đến vạch đó rồi cho dung dịch chảy ra đến hết. Dùng ống hút một vạch hoặc hai vạch là để lấy ra một thể tích chính xác dung dịch mẫu hoặc hoá chất. Có các loại 1ml, 2ml, 5ml, 10ml, 25ml, 50ml, 100ml.

+ Pipetman: Là loại pipet được chế tạo để có thể lấy dung dịch theo nguyên tắc pittông. Có hai loại: pipetman có thể lấy được những thể tích bất kỳ (various pipetman) và pipetman để lấy một thể tích cố định (fixed pipetman). Nhờ lấy dung dịch theo nguyên tắc pittông, các pipetman cho phép lấy được một cách chính xác thể tích dung dịch cần thiết, đặc biệt là thể tích nhỏ cỡ vài μ l hoặc vài chục μ l.

1) Ống chuẩn độ (buret)

Là ống thuỷ tinh hình trụ có chia vạch thể tích chính xác 1ml = 10 vạch (hoặc 20 vạch). Đầu ống có khoá bằng thuỷ tinh nhám để có thể lấy ra từng giọt dung dịch. Ống chuẩn độ được dùng chủ yếu trong phân tích thể tích. Vạch trên cùng của ống là vạch 0, do đó khi lấy dung dịch từ khoá ở đầu ống, có thể dễ

dùng đọc được thể tích dung dịch đã lấy. Ống chia 1ml = 10 vạch cho phép đọc được chính xác 0,05ml, với ống chia 1ml = 20 vạch, có thể đọc được đến 0,025ml.

Có các loại ống chuẩn độ thông dụng sau: 10ml, 25ml, 50ml, được làm bằng thủy tinh trắng hoặc thủy tinh màu nâu. Ống chuẩn độ bằng thủy tinh màu nâu được sử dụng khi làm việc với các dung dịch hoá chất bị phân huỷ bởi ánh sáng (thí dụ: dung dịch I_2 , KMnO_4 , AgNO_3 ...). Ngoài ra, còn có ống vi chuẩn độ (micro buret), được dùng trong phân tích thành phần có hàm lượng nhỏ.

m) Bình tam giác

Có hình nón, cổ bình hẹp, đáy phẳng rộng, còn được gọi là bình nón. Được chế tạo bằng thủy tinh thường hoặc thủy tinh chịu nhiệt. Chủ yếu được dùng để chuẩn độ trong phân tích thể tích. Có loại có mỏ được làm bằng thủy tinh chịu nhiệt, có thể được dùng như cốc đốt để phân huỷ mẫu bằng các axit.

Bình tam giác có loại có nút nhám và loại không nút. Có nhiều kích thước khác nhau: dung tích 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml.

n) Ống đong

Được làm bằng thủy tinh hoặc bằng nhựa, có hình trụ hoặc hình chữ V, có mỏ, có chia vạch đo thể tích nhưng không chính xác như ống chuẩn độ hoặc ống hút. Dùng để đong dung dịch hoá chất. 1 vạch = 1ml, 5ml.

Có các loại 10ml, 25ml, 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml.

o) Các loại lọ

- Lọ miệng hẹp: Được làm bằng thủy tinh trắng hoặc màu, thường có nút nhám, nút nhựa hoặc nút xoáy, dùng để đựng dung dịch hoá chất hoặc dung dịch mẫu.

- Lọ miệng rộng: Được làm bằng thủy tinh trắng hoặc màu có nút nhám hoặc nút xoáy, thường dùng để đựng hoá chất hoặc mẫu là chất rắn.

- Lọ nhựa với các kích thước từ nhỏ tới lớn.

Ngoài các dụng cụ thông dụng nêu trên, còn nhiều loại dụng cụ chuyên dụng khác như: các loại phễu chiết, các loại bình cầu, bình cổ cong, các loại ống sinh hàn để lắp các bộ cất, bộ cất nitơ Kendan... được sử dụng trong các phòng thí nghiệm hoá phân tích để tiến hành các thí nghiệm phân tích định lượng hoá học và định lượng bằng các phương pháp phân tích công cụ.

1.1.3. Hoá chất

Ngành công nghiệp hoá chất sản xuất hoá chất công nghiệp. Phần lớn hoá chất công nghiệp được sử dụng làm nguyên liệu cho các ngành sản xuất hàng hoá...

Tuy vậy, hoá chất công nghiệp thường có độ tinh khiết kém, không đạt yêu cầu sử dụng trong các phòng thí nghiệm. Ngành sản xuất hoá chất thí nghiệm thường tinh chế lại hoá chất công nghiệp để làm ra các loại hoá chất có độ tinh khiết cao hơn. Độ tinh khiết của hoá chất dùng cho phòng thí nghiệm:

Tinh khiết thường ($\text{Pure} \leftrightarrow P$) < Tinh khiết phân tích ($\text{Pure Analyse} \leftrightarrow pA$)

< Tinh khiết hoá học ($\text{Pure Chemistry} \leftrightarrow CP$)

Trong phòng thí nghiệm hoá phân tích, thường sử dụng

hoá chất loại tinh khiết phân tích, hoặc tinh khiết hoá học, tùy theo yêu cầu của từng thí nghiệm.

Hoá chất tinh khiết cần được đậy nút kín, tránh ẩm làm hỏng hoá chất, cất giữ nơi khô mát, bảo vệ nhãn, mác.

Ngoài các hoá chất đóng lọ, chai, còn có một số hoá chất sử dụng làm chất chuẩn, được đựng trong các ampul bằng thủy tinh hoặc bằng nhựa gọi là các *ống chuẩn* hoặc *fixanan*. Trong các ống chuẩn (các fixanan) chứa một lượng hóa chất tiêu chuẩn (thường là tinh khiết phân tích hoặc tinh khiết hoá học) đã được làm khô và cân chính xác trên cân phân tích, đủ để khi pha thành một lít (dùng bình định mức) thì đạt nồng độ đã ghi trên ống (1N hoặc N/10), tức là đạt nồng độ 1,0000N hoặc 0,1000N (nồng độ đương lượng). Các ống chuẩn này có thể chứa chất rắn hoặc dung dịch. Trên ống chuẩn bằng thủy tinh có hai chỗ lõm: một ở đầu ống và một ở thành ống để có thể dễ dàng chọc thủng ống, hoà tan lượng hoá chất chứa trong ống và định mức chính xác thành 1 lít dung dịch.

Sử dụng các ống chuẩn sẽ rất thuận tiện khi cần chuẩn bị nhanh và chuẩn xác các dung dịch tiêu chuẩn dùng trong các thí nghiệm phân tích định lượng.

1.1.4. An toàn phòng thí nghiệm

Để đảm bảo an toàn khi làm việc trong phòng thí nghiệm hoá, cần tuyệt đối tuân theo nội quy của phòng thí nghiệm và sự hướng dẫn của thầy, cô giáo, cán bộ hướng dẫn thực tập. Không được tự ý làm các thí nghiệm của riêng mình khi chưa được phép của thầy, cô giáo. Khi dùng các hoá chất bay hơi hoặc làm các thí nghiệm phát sinh các chất bay hơi như: HCl, HNO₃, NH₃, SO₂, các dung môi hữu cơ... nhất thiết phải tiến hành trong tủ hút hơi độc.

Trường hợp xảy ra sự cố cần bình tĩnh xử lý hậu quả theo đúng phương pháp để hạn chế thương tổn:

- ◆ Nếu bị axit đặc (đặc biệt là H_2SO_4 đặc, HClO_4 đặc) hoặc kiềm đặc bắn vào người cần lập tức dùng nước vòi xối mạnh để rửa trôi axit, kiềm. Sau đó có thể dùng kiềm, axit loãng (vài %) để rửa lại cho đến trung tính rồi đưa đi bệnh viện.

- ◆ Khi làm các thí nghiệm với HF cần chú ý: nếu da bị tiếp xúc với HF đặc sẽ không bị bỏng ngay như bỏng các axit khác nhưng sau vài giờ sẽ đau nhức và có thể hỏng móng vì vậy cần ngâm tay ngay vào dung dịch H_3BO_3 bão hoà khi bị dính HF vào tay.

1.2. LẤY MẪU VÀ CHUẨN BỊ MẪU ĐỊA CHẤT CHO PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

1.2.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Lấy mẫu cho phân tích toàn phần hoặc phân tích một số thành phần nào đó của mẫu cần đạt được *yêu cầu cơ bản* là phần mẫu đã lấy phải đảm bảo *tính đại diện* cho đối tượng nghiên cứu tại địa điểm lấy mẫu.

Yêu cầu quan trọng tiếp theo là cần áp dụng kỹ thuật lấy và bảo quản mẫu thích hợp sao cho đáp ứng được mục đích định lượng các đặc tính và các thành phần của mẫu nhất là các đặc tính và thành phần dễ dàng bị biến đổi khi lấy mẫu ra khỏi môi trường tồn tại tự nhiên của nó. Thí dụ: Lấy mẫu để xác định một trong các chỉ tiêu như: độ ẩm, Eh, pH, Fe^{II} , S^{2-} , NO_2^- , NH_4^+ , NO_3^- ... mẫu cần được lấy vào túi nylon, buộc kín, hoặc lấy vào hộp nhựa, gắn kín nắp bằng nẹp, để mẫu không bị giảm độ ẩm ướt tự nhiên.

Có các dụng cụ và thiết bị thích hợp để lấy mẫu rắn, mẫu nước và mẫu khí. Đối với mẫu nước, khi cần lấy theo độ sâu cần có các thiết bị chuyên dụng, có thể kèm theo nhiệt kế đo được nhiệt độ của nước tại độ sâu lấy mẫu.

Cần ghi chép toạ độ điểm lấy mẫu và đánh số mẫu cần thận trên bao bì chứa mẫu.

a) Lấy mẫu rắn

Để lấy được *mẫu đại diện*, khối lượng mẫu cần lấy (đối với mỗi mẫu) tùy thuộc vào các yếu tố sau:

- + Mức độ đồng nhất của mẫu:
- Đối với mẫu bở rời, có thể đánh giá bằng sự tồn tại các

cấp hạt tự nhiên của mẫu (tảng, cuội, sạn, cát, bột...).

- Đối với mẫu liên khối, có thể đánh giá bằng sự đồng nhất về màu sắc của mẫu hoặc sự tồn tại và phân bố của các khoáng vật độc lập.

- + Hàm lượng và sự phân bố của thành phần cần xác định trong mẫu.

Nhìn chung, hàm lượng thành phần cần phân tích càng nhỏ và phân tán không đều, mẫu càng kém đồng nhất hoặc tồn tại những kích thước khác xa nhau (từ tảng, cuội, sạn, cát đến bột mịn) thì khối lượng mẫu cần lấy càng phải lớn mới đảm bảo được *tính đại diện* của mẫu.

(Ở đây không đề cập đến vấn đề số mẫu cần lấy để đại diện cho khu vực nghiên cứu).

Thí dụ: lấy mẫu để phân tích vàng thường phải lấy lượng lớn (3 ~ 20kg) lý do chính là vì vàng thường có hàm lượng rất nhỏ (cỡ phần tỷ $\Leftrightarrow$ mg/tấn, hiếm khi gặp hàm lượng cỡ phần triệu $\Leftrightarrow$ g/tấn), lại tồn tại trong tự nhiên chủ yếu ở dạng tự sinh (từng hạt đơn chất) và phân tán rất không đều kể cả trong đá gốc và vật liệu phong hoá bề mặt.

Biểu thức thực nghiệm dưới đây thường được dùng để xác định khối lượng mẫu cần lấy:

$$q = K \cdot d^a$$

q - khối lượng mẫu cần lấy (kg)

d - đường kính hạt to nhất của mẫu (cm)

K, a - hằng số thực nghiệm, phụ thuộc vào đặc tính của mẫu.

Nếu mẫu có độ đồng nhất cao, kích thước hạt nhỏ $K =$

0,06 và $a = 1,8$; mức độ trung bình $K = 0,1$ và $a = 2$; mẫu kém đồng nhất và kích thước hạt lớn $K = 0,18$ và $a = 2,25$.

Đây là biểu thức đã được kiểm chứng bằng thực nghiệm.

Trên thực tế, người ta thường áp dụng trường hợp trung bình $K = 0,1$ và $a = 2$ Thí dụ: với kích thước cục lớn nhất $d = 5\text{cm}$, lượng mẫu cần lấy là:

$$q = 0,1 \times 5^2 = 2,5 \text{ kg/một mẫu.}$$

Nếu kích thước hạt của mẫu nhỏ hơn, lượng mẫu cần lấy sẽ giảm đáng kể:

$$d = 2\text{cm} \rightarrow q = 0,1 \times 2^2 = 0,4 \text{ kg/mẫu.}$$

Đối với mẫu đá gốc, không thể dùng kích thước hạt như mẫu bờ rời, người ta thường lấy mẫu tùy theo độ đồng nhất của mẫu được quan sát bằng mắt. Trong thực tế nghiên cứu địa chất ở Việt Nam, thường lấy khối lượng mẫu từ 1 ~ 3kg (một mẫu) cho phân tích phần lớn các chỉ tiêu thông thường. Với mẫu công nghệ và các loại mẫu đặc biệt như mẫu phân tích các nguyên tố quý, hiếm có thể cần lấy khối lượng lớn hơn.

b) Lấy mẫu nước và bảo quản mẫu nước

- Lấy mẫu nước

Nước tự nhiên thường có độ đồng nhất cao hơn rất nhiều so với vật thể rắn tự nhiên. Tuy vậy, để lấy được *mẫu đại diện* lại cần chú ý đến các yếu tố khác như: tốc độ dòng chảy, độ sâu, nhiệt độ, độ đục... Tùy theo loại nước (nước sông, suối, nước hồ, ao, nước ngầm, nước mưa...) và mục đích nghiên cứu, cần có phương pháp và các thiết bị thích hợp để lấy mẫu nước.

Mẫu nước thường lấy 1~ 3 lít. Trường hợp đặc biệt có thể phải lấy lượng mẫu lớn hơn. Việc lấy mẫu nước và xử lý, bảo

quản mẫu nước cần được tiến hành theo hướng dẫn của các Tiêu chuẩn Việt Nam về nghiên cứu và quản lý chất lượng nước ban hành năm 1995 (Trung tâm thông tin và tư liệu KHCN Quốc gia, Bộ Tài nguyên và Môi trường):

- Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu nước - TCVN 5992 - 1995
- Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu nước - TCVN 5993 - 1995
- Hướng dẫn lấy mẫu ở hồ ao tự nhiên và nhân tạo - TCVN 5994 - 1995
- Hướng dẫn lấy mẫu nước uống và nước dùng để chế biến thực phẩm và đồ uống - TCVN 5995 - 1995
- Hướng dẫn lấy mẫu ở sông và suối - TCVN 5996 - 1995
- Hướng dẫn lấy mẫu nước mưa - TCVN 5997 - 1995
- Hướng dẫn lấy mẫu nước biển - TCVN 5998 - 1995
- Hướng dẫn lấy mẫu nước thải - TCVN 5999 - 1995
- Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm - TCVN 6000 - 1995

- Xử lý và bảo quản mẫu nước, chuẩn bị cho phân tích định lượng

Nước tự nhiên và nước thải có thành phần hoá học, sinh học rất đa dạng, phức tạp và hàm lượng của chúng có thể thay đổi trong thời gian vận chuyển và lưu giữ mẫu, chờ phân tích. Vì vậy, để làm cho hàm lượng các thành phần cần xác định không bị biến đổi, người ta phải áp dụng các kỹ thuật xử lý và bảo quản mẫu thích hợp với từng thành phần. *Việc xử lý và bảo quản mẫu nước cần tuân thủ TCVN 5993-1995*, là tiêu chuẩn hướng dẫn chi tiết cách xử lý và bảo quản mẫu nước để chuẩn bị cho phân tích định lượng. Khi áp dụng tiêu chuẩn này, cần chú

ý các vấn đề sau:

+ Trong nhiều trường hợp, việc xử lý mẫu phải tiến hành ngay khi lấy mẫu, tại hiện trường. Ví dụ 1: Lấy mẫu để xác định oxy hoà tan, phải lấy mẫu vào chai dùng riêng cho việc xác định oxy hoà tan, thêm hoá chất để cố định oxy ngay. Ví dụ 2: lấy mẫu để xác định COD, cần axit hoá bằng H_2SO_4 đến $\text{pH} < 2$ để diệt vi khuẩn, ngăn không cho vi khuẩn tiếp tục phân huỷ chất hữu cơ, làm giảm kết quả xác định COD. Mặt khác, việc axit hoá làm cho tảo chết lắng xuống đáy chai, nếu mẫu có tảo, chỉ cần gạn mẫu nước sang chai khác là đã loại được tảo, không làm tăng kết quả xác định COD. Ví dụ 3: lấy mẫu để xác định các kim loại vi lượng ở cả hai dạng hoà tan và lơ lửng trong nước, cần axit hoá mẫu ngay đến $\text{pH} < 2$ (bằng cách thêm 1ml HCl hoặc HNO_3 1/1 cho mỗi 100ml mẫu nước) để ngăn các kim loại vi lượng thuỷ phân lắng xuống, làm giảm hàm lượng thực có của chúng. Nếu lấy mẫu để xác định kim loại vi lượng ở dạng hoà tan, cần tiến hành lọc mẫu nước qua màng lọc có kích thước lỗ $0,45 \mu\text{m}$, rồi mới axit hoá phần nước đã lọc cho đến $\text{pH} < 2$ bằng loại axit thích hợp (HCl hoặc HNO_3).

+ Nếu mẫu nước cần xác định nhiều thông số và các thông số đó đòi hỏi các kỹ thuật xử lý và bảo quản khác nhau thì cần phân chia thành từng nhóm thông số có yêu cầu xử lý và bảo quản giống nhau. Trên cơ sở đó, sẽ lấy mẫu vào nhiều chai, mỗi chai áp dụng cách xử lý, bảo quản thích hợp, dành cho xác định một nhóm thông số. Ví dụ: lấy mẫu nước để xác định pH, Eh, độ kiềm, độ dẫn điện, CO_2 tự do, CO_2 xâm thực hoặc chỉ số Langelier, cặn tổng số, chất rắn lơ lửng..., và xác định các kim loại vi lượng (tổng cả hai dạng: hoà tan và lơ lửng) như: As, Hg, Ag, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Mn, Fe... cần lấy mẫu vào ba chai: một chai lấy đầy mẫu nước và gắn kín nút chai bằng nến, dành cho

xác định pH, Eh, độ kiềm, độ dẫn điện, CO_2 tự do, CO_2 xâm thực hoặc chỉ số Langelier, cặn tổng số, chất rắn lơ lửng...; lấy mẫu vào chai thứ hai và axit hoá bằng HCl 1/1 đến pH < 2 dành cho xác định As, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Mn, Fe; lấy mẫu vào chai thứ ba và axit hoá đến pH < 2 bằng HNO_3 1/1 dành cho xác định Ag, Hg.

+ Trong trường hợp điều kiện ngoài thực địa rất khó khăn, việc xử lý mẫu trước bảo quản có thể thực hiện sau khi lấy mẫu về nơi tập kết (trong ngày), trước khi mang mẫu về phòng thí nghiệm.

+ Cần giữ lại các hoá chất đã thêm vào mẫu và gửi cho người phân tích cùng với mẫu để người phân tích chuẩn bị mẫu trắng.

+ Khi gửi mẫu phân tích, cần kèm theo báo cáo ghi rõ các cách xử lý, bảo quản mẫu đã thực hiện để người phân tích lựa chọn phương pháp phân tích thích hợp.

+ Cần chọn phòng thí nghiệm và gửi mẫu phân tích càng sớm càng tốt, đảm bảo mẫu được phân tích trong thời hạn cho phép.

1.2.2. Chuẩn bị mẫu địa chất cho phân tích định lượng (mẫu rắn)

Như phần trên đã trình bày, để lấy được *mẫu đại diện* khối lượng mẫu cần lấy (1 ~ 3 kg) thường lớn hơn rất nhiều so với lượng mẫu cần thiết cho các phép phân tích. Mặt khác, để tiến hành các phép phân tích hoá, mẫu cần được nghiền thành bột mịn (qua rây 0,074mm), nhưng nếu nghiền tất cả lượng mẫu đã lấy sẽ tốn rất nhiều công và chi phí phân tích.

a) Chuẩn bị mẫu phong hoá bỏ rời cho phân tích định lượng

Trước tiên cần chọn và lấy ra phần mẫu cho xác định lát mỏng thạch học, tỷ thể, độ ẩm, pH, Eh...

Sau đó, có thể áp dụng biểu thức thực nghiệm đã nêu ở phần trên ($q = K.d^a$) để vừa nghiền vừa chia mẫu và giảm bớt khối lượng cần nghiền nhỏ cho đến độ mịn cần thiết. Phương pháp thường được áp dụng là phương pháp chia tư bỏ đi hai phần đối đỉnh.

Các bước tiến hành như sau: giã sơ bộ mẫu, cho mẫu lên một tấm kính phẳng và nhẵn. Trộn đều, vun thành đồng rồi dùng dao chia mẫu, chia đồng mẫu thành bốn phần đều nhau (bằng hai nhất cắt). Dùng dao chia mẫu gạt bỏ hai phần đối đỉnh ra khỏi tấm kính, thu lấy hai phần còn lại trên tấm kính. Sau đó nghiền lại trước khi chia như trên để thu nhỏ lượng mẫu.

Quá trình thu nhỏ này căn cứ theo công thức thực nghiệm đã nêu trên:

$$q_1 = K \cdot d_1^a$$

$$q_2 = K \cdot d_2^a$$

q_1 - khối lượng mẫu ban đầu.

q_2 - khối lượng mẫu sau khi nghiền và chia tư lấy hai phần đối đỉnh.

d_1, d_2 - đường kính hạt to nhất trước khi nghiền và sau khi nghiền.

Khi nghiền và thu nhỏ mẫu thường áp dụng.

$$K = 0,2 \text{ và } a = 2$$

Thí dụ: nếu mẫu nguyên khai có kích thước hạt to nhất là $d = 3\text{cm}$ và đã được lấy khoảng 2kg ta có:

$$q_1 = 0,2 \times 3^2 = 1,8\text{kg}$$

Nếu giã sơ bộ đến kích thước hạt to nhất $d = 1\text{cm}$ thì có thể thu nhỏ đến:

$$q_2 = 0,2 \times 1^2 = 0,2\text{kg}$$

Tuy nhiên vẫn phải tiến hành chia như trên nhiều lần để thu nhỏ mẫu, không được tùy tiện xẻ lấy 200g mẫu.

Trong thực tế, để đảm bảo chắc chắn khi tiến hành chia và thu nhỏ mẫu mà vẫn thu được *mẫu đại diện* người ta thường giã sơ bộ mẫu đến kích thước hạt có $d \leq 0,5\text{ cm}$ trước khi chia mẫu.

Tiến hành nghiền toàn bộ lượng mẫu đã thu nhỏ ($500 \sim 200\text{g}$) cho đến cỡ hạt $d \leq 0,074\text{mm}$ (qua rây $0,074\text{mm}$). Từ lượng mẫu đã nghiền mịn này có thể lấy ra một phần để tiến hành phân tích định lượng, phần còn lại được đóng gói trong giấy gói mẫu hoặc túi ni lon để lưu mẫu và gửi phân tích kiểm tra.

Tùy theo loại mẫu và yêu cầu phân tích, việc làm khô và nghiền đến bột mịn cũng phải tiến hành theo đúng kỹ thuật, tránh nhiễm bẩn mẫu do thiết bị nghiền bị mài mòn, hoặc thất thoát thành phần cần xác định trong quá trình nghiền. Cụ thể là cần chọn thiết bị nghiền mẫu và phương pháp làm khô thích hợp, nhất là mẫu phân tích toàn phần và mẫu phân tích nguyên tố quý, hiếm. Ví dụ: mẫu phân tích toàn phần cần nghiền bằng cối mã não; mẫu phân tích vàng cần nghiền bằng máy nghiền rung, không được nghiền bằng máy xiết đĩa (vì hạt vàng trong mẫu có thể bị dát mỏng thành vảy mà không bị nghiền nhỏ

thành bột để có thể phân tán đều trong mẫu); mẫu phân tích thuỷ ngân cần nghiền bằng tay, tránh nghiền máy làm nóng mẫu, bay mất thuỷ ngân; mẫu phân tích As, Hg, cacbon hữu cơ... cần làm khô ở nhiệt độ thường và gió nhẹ, không được sấy...

b) Chuẩn bị mẫu đá gốc cho phân tích định lượng

Sau khi lấy mẫu, cần dùng búa đập và chọn lấy phần mẫu cho phân tích lát mỏng thạch học, xác định tỷ thể và lưu mẫu cục tự nhiên. Phần cho phân tích hoá cũng cần được chọn và lấy sao cho đạt được *mẫu đại diện* (1 ~ 2kg). Phần này đem nghiền bằng loại máy nghiền thích hợp và vừa nghiền vừa thu nhỏ bằng dụng cụ chia mẫu. Nếu không có dụng cụ chia mẫu thì cũng tiến hành chia tư, bỏ đi hai phần đối đỉnh như trên đã trình bày để thu nhỏ cho đến khi còn 500 ~ 200g. Sau đó tiến hành nghiền toàn bộ đến bột mịn (qua rây 0,074mm).

Cần chú ý việc gói mẫu phân tích (mẫu cơ bản) và gói mẫu kiểm tra đều phải lấy từ lượng mẫu đã được nghiền mịn này.

Để thu được kết quả tốt trong nghiên cứu địa chất, việc lấy mẫu và chuẩn bị mẫu phân tích là một bước tuy đơn giản nhưng rất quan trọng. Nếu làm sai bước này: không chuẩn bị được *mẫu đại diện*, làm nhiễm bẩn mẫu hoặc thất thoát thành phần cần xác định hoặc thậm chí nhầm lẫn mẫu... thì tất cả các bước tiếp theo là phân tích mẫu và xử lý số liệu phân tích đều sẽ gặp rất nhiều khó khăn và không thể đạt được độ tin cậy và chất lượng cao trong công trình nghiên cứu.

PHẦN 2

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG HOÁ HỌC VÀ CÁC BÀI THỰC HÀNH

2.1. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.1.1. Cơ sở lý thuyết phương pháp phân tích thể tích

Phương pháp phân tích thể tích và phương pháp phân tích khối lượng là hai phương pháp cơ bản trong các phương pháp phân tích định lượng hoá học.

Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp phân tích dựa trên việc xác định thể tích tiêu tốn của dung dịch chuẩn trong quá trình chuẩn độ để tính ra hàm lượng chất cần xác định trong mẫu nghiên cứu.

2.1.1.1. Đương lượng và nồng độ đương lượng

a) Đương lượng

Đương lượng là *những phần khối lượng tương đương* của các chất tham gia phản ứng hoá học (đương lượng $\Leftrightarrow$ equivalents viết tắt là Eq hoặc eq).

Như vậy, đương lượng của các chất tham gia phản ứng hoá học là *phần khối lượng nhất định của các chất đó được quy định sao cho cứ một đương lượng của chất này thì phản ứng với*

một đương lượng của chất kia. Một cách tổng quát: số đương lượng của các chất tham gia phản ứng hoá học là bằng nhau.

b) Đương lượng gam

Đương lượng gam của các chất tham gia phản ứng hoá học là đương lượng của chất đó được tính theo gam: đương lượng của một chất là khối lượng của chất đó (tính theo gam) đủ để phản ứng với một mol nguyên tử hydro hoặc là đủ để phản ứng với một khối lượng của một chất khác, phản ứng vừa đủ với một mol nguyên tử hydro (1,008 gam). Một mol nguyên tử hydro cũng được coi là bằng một mol ion H^+ (bỏ qua khối lượng của điện tử).

Đơn vị nhỏ cấp phần nghìn của đương lượng gam là mili đương lượng gam được tính theo miligam.

Để ngắn gọn, sau đây, đương lượng gam, mili đương lượng gam sẽ viết là đương lượng, mili đương lượng.

c) Ký hiệu đương lượng

Trong tài liệu này, nhằm trình bày đơn giản và dễ hiểu các cách tính kết quả phân tích, đương lượng sẽ được ký hiệu là Eq, dưới chữ Eq ghi ký hiệu nguyên tố hoặc công thức phân tử, ion của hợp chất. Kết quả định lượng các thành phần hoá học, đặc tính hoá học của mẫu nước, mẫu đất biểu thị ra số mili đương lượng/lít, số mili đương lượng/100g được ký hiệu là mEq/L, mEq/100g.

d) Cách tính đương lượng

Có hai cách tính đương lượng như sau:

- **Tính đương lượng theo quy ước:**

Đương lượng của một chất là phần khối lượng tương

đương với một mol nguyên tử hydro, do đó được tính theo điện tích ion, hoá trị của nguyên tố, hoặc theo công thức phân tử của hợp chất (tính theo liên kết hoá học hoặc tính theo trao đổi điện tử). Như vậy, tính theo cách này, *đương lượng của mỗi chất đều có một số trị nhất định*. Đương lượng theo qui ước được tính như sau:

$$\text{Đương lượng} = \frac{\text{Mol}}{n} \rightarrow E_q = \frac{M}{n}$$

n là số điện tích của ion, hoặc số nguyên tử của nguyên tố có hoá trị 1 trong công thức phân tử, hoặc số điện tử trao đổi của một phân tử chất đó trong phản ứng oxy hoá- khử.

Trong nghiên cứu hoá học nước và đất, kết quả phân tích định lượng nhiều thành phần hoá học cũng như đặc tính hoá học của nước, đất được biểu thị theo số mili đương lượng có trong một đơn vị thể tích hoặc khối lượng (ví dụ: hàm lượng các ion chính, tổng độ cứng, độ axit, độ kiềm... của nước; độ chua trao đổi, H^+ trao đổi, Al^{3+} trao đổi, dung tích hấp phụ cation (anion)... của đất), trong các trường hợp này luôn luôn sử dụng đương lượng tính theo qui ước nêu trên.

$$\text{Thí dụ 1: } E_{qCa} = \frac{M_{Ca}}{2} = \frac{40,08}{2} = 20,04g$$

$$E_{qCaCO_3} = \frac{M_{CaCO_3}}{5} = 50g$$

$$E_{qSO_4} = \frac{M_{SO_4}}{2} = 48,031g$$

(Trong hợp chất can xi thường có hoá trị 2 vì vậy đương lượng của canxi được tính bằng khối lượng nguyên tử của canxi chia 2...)

Trong phân tích định lượng mẫu địa chất, tương tự các đối tượng phân tích khác, hàm lượng của các thành phần hoá học được biểu thị ra phần trăm (%), phần nghìn (‰), phần triệu (ppm), phần tỉ (ppb), phần nghìn tỉ (ppt) và các cách biểu thị tương đương khác như:

$$\text{‰} = \text{g/kg}; \quad \text{‰} \approx \text{g/L}$$

$$\text{ppm} = \text{mg/kg} = \text{g/tấn} = 10^{-4}\%; \quad \text{ppm} \approx \text{mg/L}$$

$$\text{ppb} = \mu\text{g/kg} = \text{mg/tấn} = 10^{-7}\%; \quad \text{ppb} \approx \mu\text{g/L}$$

Trong nghiên cứu hoá học nước và đất, ngoài cách biểu thị hàm lượng như trên, người ta còn sử dụng đương lượng để tính toán và biểu thị kết quả phân tích định lượng các thành phần hoá học, các đặc tính hoá học theo số *mili đương lượng/lít (mEq/L) đối với mẫu nước, số mili đương lượng/100gam (mEq/100g)... đối với mẫu đất.*

Thí dụ 2: mẫu nước có độ cứng là 3,22mEq/L, độ kiềm là 4,58mEq/L... mẫu đất có dung tích hấp phụ cation là 6,15mEq/100g...

- Tính đương lượng theo định nghĩa tổng quát:

Đương lượng là ***những phần khối lượng tương đương*** của các chất tham gia phản ứng hoá học, như vậy, *đương lượng không cố định, có thể có những số trị khác nhau, được tính tùy theo từng phản ứng hoá học cụ thể.* Ví dụ 1: trong các phản ứng hoá học gồm nhiều nấc, đương lượng của các chất được tính riêng cho mỗi nấc phản ứng. Ví dụ 2: trong phản ứng tạo phức của các cation kim loại với EDTA, một ion kim loại luôn luôn tạo phức với một phân tử EDTA vì vậy đương lượng của kim loại và EDTA chính bằng mol của chúng không phụ thuộc vào điện tích ion của kim loại.

Cách tính đương lượng theo định nghĩa tổng quát chủ yếu được áp dụng để tính kết quả trong phương pháp phân tích thể tích.

Đương lượng và nồng độ đương lượng được sử dụng rất thuận tiện trong tính toán kết quả phân tích thể tích (trình bày ở phần 2.1.1.4).

e) Nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng của một chất tan trong dung dịch là số đương lượng của chất đó (được ký hiệu là N hoặc C_N) hoà tan trong một lít dung dịch:

$$N = \frac{G}{Eq \cdot V} \quad (V \text{ tính theo lít})$$

$$N = \frac{G}{Eq \cdot V} \times 1000 \quad (V \text{ tính theo mililít})$$

N - Nồng độ đương lượng của dung dịch (N/lít)

G - Khối lượng chất tan có trong thể tích V của dung dịch

(g)

Eq - Đương lượng của chất tan.

V - Thể tích dung dịch (lít hoặc ml)

Thí dụ: Có 3,1608g $KMnO_4$ hoà tan trong 500ml dung dịch. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch thuốc tím đó.

$$N_{KMnO_4} = \frac{G_{KMnO_4}}{Eq_{KMnO_4} \cdot V} \times 1000 = \frac{3,1608 \cdot 1000}{31,608 \cdot 500} = 0,2000$$

Dung dịch thuốc tím đó có nồng độ đương lượng là

0,2000N/lít, thường viết là dung dịch KMnO_4 0,2000N hoặc $N_{\text{KMnO}_4} = 0,2000$

Từ các công thức trên ta có:

$$N \cdot V = \frac{G}{E_q} \quad (V \text{ tính theo lít})$$

$$\text{và } N \cdot V = \frac{G \cdot 1000}{E_q} \quad (V \text{ tính theo mililít})$$

$\frac{G}{E_q}$ chính là số đương lượng chất tan, vì vậy $\frac{G}{E_q} \times 1000$ là số mili đương lượng chất tan có trong thể tích V của dung dịch.

Tức là, nếu V tính theo lít, tích số $N.V$ bằng số đương lượng chất tan có trong thể tích đó của dung dịch.

Nếu V tính theo mililít, tích số $N.V$ bằng số mili đương lượng chất tan có trong thể tích đó của dung dịch.

Thí dụ: Tính số đương lượng, số mili đương lượng Ca và tính khối lượng canxi có trong 50ml dung dịch CaCl_2 0,25N.

Ta có: số Eq canxi là: $N_{\text{CaCl}_2} \cdot V_{\text{CaCl}_2} = 0,25 \times 0,05 = 0,0125$
(50ml = 0,05lít)

Số mEq canxi là: $N_{\text{CaCl}_2} \cdot V_{\text{CaCl}_2} = 0,25 \times 50 = 12,5$

Như vậy, trong 50ml dung dịch CaCl_2 0,25N có 0,0125 đương lượng canxi, đương lượng tính theo gam vậy khối lượng canxi là $0,0125\text{Eq} \times 20,04\text{g/Eq} = 0,2505\text{g}$ tương tự: có 12,5 mili đương lượng canxi, mili đương lượng được tính theo miligam, vậy có $12,5\text{mEq} \times 20,04\text{mg/mEq} = 250,5\text{mg}$ canxi.

2.1.1.2. Nồng độ mol, tính chuyển từ nồng độ mol ra nồng độ đương lượng

a) Nồng độ mol

Nồng độ mol của một chất tan trong dung dịch là số mol của chất đó hoà tan trong một lít dung dịch. Nồng độ mol thường được ký hiệu là C (hoặc C_M), dưới chân chữ C ghi công thức phân tử của chất tan.

$$C_A = \frac{G_A}{M_A \cdot V} \quad (V \text{ tính theo lít}) \quad ; \quad C_A = \frac{G_A \cdot 1000}{M_A \cdot V} \quad (V$$

tính theo mililit)

G_A - Khối lượng chất A tan trong thể tích V của dung dịch (g)

M_A - Khối lượng phân tử chất A

V - Thể tích dung dịch (lít hoặc mililit)

Ví dụ: Có 7,3548g $K_2Cr_2O_7$ hoà tan trong 500ml dung dịch. Tính nồng độ mol/L của dung dịch $K_2Cr_2O_7$ đó. ($M_{K_2Cr_2O_7} = 294,19g$)

$$C_{K_2Cr_2O_7} = \frac{7,3548 \cdot 1000}{294,19 \cdot 500} = 0,0500M$$

Dung dịch $K_2Cr_2O_7$ đó có nồng độ là 0,0500 mol/L, thường được viết là dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,0500M hoặc $C_{K_2Cr_2O_7} = 0,0500M$.

b) Tính chuyển từ nồng độ mol ra nồng độ đương lượng và ngược lại

$$Eq = \frac{M}{n} \quad \text{vậy} \quad N = \frac{G}{Eq \cdot V} = \frac{n \cdot G}{M \cdot V} = n \cdot C$$

$$N = n \cdot C \qquad C = N/n$$

2.1.1.3. Độ chuẩn của dung dịch, tính chuyển từ nồng độ đương lượng, nồng độ mol ra độ chuẩn

a) Độ chuẩn của dung dịch

Như đã biết, "*Nồng độ chất tan*" trong dung dịch là *lượng chất tan đó có trong một đơn vị thể tích của dung dịch*. Khi lượng chất tan này được biểu thị theo khối lượng thì nồng độ dung dịch còn được gọi là độ chuẩn. Như vậy, *độ chuẩn một chất tan trong dung dịch là khối lượng chất tan đó trong một đơn vị thể tích của dung dịch*. Tóm lại, ngoài cách biểu thị theo số đương lượng, số mol, nồng độ chất tan còn được biểu thị theo khối lượng- chính là độ chuẩn. Cần chú ý là trong nhiều trường hợp, thuật ngữ chung là "nồng độ" được dùng thay cho "độ chuẩn" và chữ C (ký hiệu chung của nồng độ) cũng được dùng để chỉ độ chuẩn dung dịch. Tuy vậy, *trong phân tích thể tích*, thuật ngữ "độ chuẩn" thường được dùng để phân biệt với các loại nồng độ khác (như nồng độ mol, nồng độ đương lượng) và được ký hiệu là T. Độ chuẩn $T = G/V$.

Đơn vị thể tích thường dùng là lít hoặc mililít. Khối lượng chất tan thường được biểu thị theo gam, miligam, hoặc microgam (g, mg, μ g). Các độ chuẩn thường dùng là g/L $\Leftrightarrow$ mg/ml (loại độ chuẩn cấp ‰ này thường là dung dịch chuẩn mẹ); mg/L $\Leftrightarrow$ μ g/ml (độ chuẩn cấp ppm). Trong phân tích các thành phần vi lượng, còn dùng các độ chuẩn cấp ppb như μ g/L $\Leftrightarrow$ ng/ml (ng: nanogam = 10^{-9} gam).

b) Độ chuẩn theo chất định phân

Ngoài cách biểu thị theo số đương lượng, số mol, nồng độ

của dung dịch chuẩn dùng trong phân tích thể tích còn được biểu thị theo độ chuẩn. Cần chú ý là độ chuẩn của dung dịch chuẩn thường không biểu thị khối lượng chất chuẩn tan trong dung dịch mà thay vào đó là biểu thị khối lượng chất cần xác định (chất định phân) tương ứng với 1 ml dung dịch chuẩn đó.

Tức là khi dùng dung dịch chuẩn chất A để chuẩn độ xác định hàm lượng chất B, dung dịch chất A được biểu thị độ chuẩn theo chất B, thường được gọi là độ chuẩn của dung dịch A theo B:

Độ chuẩn của dung dịch A theo B là nồng độ dung dịch chất A biểu thị theo số miligam chất B ứng với 1ml dung dịch A, ký hiệu $T_{A(B)}$ hoặc $T_{B/A}$

Ví dụ: dung dịch AgNO_3 tiêu chuẩn được dùng để chuẩn độ xác định hàm lượng Cl⁻ trong mẫu có độ chuẩn là $T_{\text{Ag}(\text{Cl})} = 0,250\text{mgCl}/\text{mlAg}^+$, có nghĩa là 1ml dung dịch AgNO_3 đó tương ứng với 0,250mgCl (phản ứng vừa đủ với 0,250mg ion Cl⁻).

c) Tính chuyển từ nồng độ mol, nồng độ đương lượng ra độ chuẩn và ngược lại

$$T_{A(B)} = (b/a) \cdot C_A \cdot M_B \qquad C_A = a \cdot T_{A(B)} / b \cdot M_B$$

b, a - Số phân tử chất cần phân tích (chất B), chất chuẩn (chất A) trong phương trình phản ứng chuẩn độ đã được cân bằng.

C_A - Nồng độ mol của dung dịch chuẩn chất A (M/lít)

M_B - Mol của chất B.

$$T_{A(B)} = N_A \cdot \text{Eq}_B \qquad N_A = T_{A(B)} / \text{Eq}_B$$

N_A - Nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn chất A (N/lít)

của dung dịch chuẩn dùng trong phân tích thể tích còn được biểu thị theo độ chuẩn. Cần chú ý là độ chuẩn của dung dịch chuẩn thường không biểu thị khối lượng chất chuẩn tan trong dung dịch mà thay vào đó là biểu thị khối lượng chất cần xác định (chất định phân) tương ứng với 1 ml dung dịch chuẩn đó.

Tức là khi dùng dung dịch chuẩn chất A để chuẩn độ xác định hàm lượng chất B, dung dịch chất A được biểu thị độ chuẩn theo chất B, thường được gọi là độ chuẩn của dung dịch A theo B:

Độ chuẩn của dung dịch A theo B là nồng độ dung dịch chất A biểu thị theo số miligam chất B ứng với 1ml dung dịch A, ký hiệu $T_{A(B)}$ hoặc $T_{B/A}$

Ví dụ: dung dịch AgNO_3 tiêu chuẩn được dùng để chuẩn độ xác định hàm lượng Cl^- trong mẫu có độ chuẩn là $T_{\text{Ag}(\text{Cl})} = 0,250\text{mgCl}/\text{mlAg}^+$, có nghĩa là 1ml dung dịch AgNO_3 đó tương ứng với $0,250\text{mgCl}^-$ (phản ứng vừa đủ với $0,250\text{mg}$ ion Cl^-).

c) Tính chuyển từ nồng độ mol, nồng độ đương lượng ra độ chuẩn và ngược lại

$$T_{A(B)} = (b/a) \cdot C_A \cdot M_B \qquad C_A = a \cdot T_{A(B)} / b \cdot M_B$$

b, a - Số phân tử chất cần phân tích (chất B), chất chuẩn (chất A) trong phương trình phản ứng chuẩn độ đã được cân bằng.

C_A - Nồng độ mol của dung dịch chuẩn chất A (M/lít)

M_B - Mol của chất B.

$$T_{A(B)} = N_A \cdot E_{qB} \qquad N_A = T_{A(B)} / E_{qB}$$

N_A - Nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn chất A (N/lít)

E_{QB} - Đương lượng chất B trong phản ứng chuẩn độ.

(tham khảo thêm phần phụ lục II)

2.1.1.4. Tính kết quả trong phân tích thể tích

Theo khái niệm về đương lượng đã nêu trên, khi chất A phản ứng với chất B, số đương lượng của hai chất tham gia phản ứng là bằng nhau:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \quad (1)$$

Gọi chất A là chất tiêu chuẩn, chất B là chất cần xác định. Nếu dùng dung dịch chuẩn chất A (đã biết nồng độ N_A), cho phản ứng với một thể tích nhất định (V_B) của chất B, tìm được thể tích tiêu tốn của dung dịch chất A để phản ứng vừa đủ với chất B thì có thể tính được nồng độ của chất B:

$$N_B = \frac{N_A \cdot V_A}{V_B} \quad (2)$$

Việc tiến hành nhỏ giọt dung dịch chuẩn (chất A) vào dung dịch mẫu (chất B), cho đến khi A đã phản ứng vừa hết B, rồi đọc thể tích tiêu tốn (V_A) của dung dịch tiêu chuẩn gọi là chuẩn độ hoặc định phân.

Chất cần được xác định hàm lượng (trong dung dịch mẫu) gọi là chất định phân, chất được dùng để pha dung dịch tiêu chuẩn gọi là chất chuẩn.

a) Tính kết quả phân tích khi dung dịch chuẩn được biểu thị theo nồng độ đương lượng

Từ nồng độ chất cần xác định (N_B), đã xác định được bằng phép chuẩn độ, sẽ tính được khối lượng chất B ($G_B = N_B \cdot V_B \cdot E_{QB}$), từ đó tính được hàm lượng của nó trong mẫu phân tích:

$$B (\%) = \frac{N_B \cdot V_B \cdot Eq_B \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (3)$$

thay (1) vào (3):

$$B (\%) = \frac{N_A \cdot V_A \cdot Eq_B \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (4)$$

N_A - Nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn chất A (N/lít)

V_A - Thể tích tiêu tốn của dung dịch chuẩn khi chuẩn độ mẫu (ml)

Eq_B - Đương lượng của chất B trong phản ứng chuẩn độ

P - Hệ số thể tích để qui ra khối lượng chất B có trong toàn bộ lượng mẫu đã cân để phân tích (P = thể tích dung dịch mẫu đã định mức / thể tích dung dịch mẫu đã lấy ra để chuẩn độ)

G_m - Khối lượng mẫu đã cân để phân tích (g)

1000 - Hệ số để đổi thể tích tiêu tốn của dung dịch chuẩn (V_A) tính theo mililít ra lít.

- Tính đương lượng của chất chuẩn A và chất cần phân tích B trong phản ứng chuẩn độ

Đương lượng của chất chuẩn A và chất cần phân tích B phải tính theo phản ứng chuẩn độ:

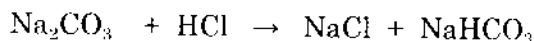
$$Eq_A = M_A / n_A \qquad Eq_B = M_B / n_B$$

M_A, M_B - Khối lượng phân tử chất A và chất B

n_A, n_B - Số nguyên tử có hoá trị 1 hoặc số ion có điện tích âm 1 (hoặc dương 1) của chất A và chất B đã tham gia phản ứng chuẩn độ. Nếu là phản ứng oxy hoá- khử: n_A, n_B là số điện tử

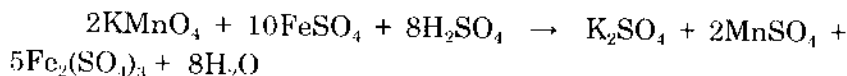
trao đổi của một phân tử chất A, chất B.

Ví dụ 1: dùng dung dịch axit HCl làm dung dịch chuẩn để chuẩn độ xác định hàm lượng Na_2CO_3 . Phương trình phản ứng chuẩn độ nấc 1 (cho đến mất màu phenophtalein):



Trong phản ứng này, chất chuẩn A là HCl chỉ có 1 hydro trong phân tử vì vậy $n_A = 1$, $\text{Eq}_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}}$. Chất cần xác định Na_2CO_3 có hai Na^+ (có điện tích +1) trong phân tử, nhưng ở nấc phản ứng này chỉ có một Na^+ đã tham gia phản ứng và được chuyển thành muối trung tính NaCl, vì vậy n_B cũng bằng 1, $\text{Eq}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

Ví dụ 2: Dùng dung dịch KMnO_4 làm dung dịch chuẩn để chuẩn độ xác định Fe trong mẫu. Phản ứng chuẩn độ:



Trong phản ứng này, chất chuẩn A là KMnO_4 . Một phân tử thuốc tím nhận 5 điện tử, vậy $n_A = 5$, $\text{Eq}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5}$; chất cần xác định là FeSO_4 , một phân tử FeSO_4 nhường 1 điện tử, vậy $n_B = 1$, $\text{Eq}_{\text{FeSO}_4} = M_{\text{FeSO}_4}$

b) Tính kết quả phân tích khi dung dịch chuẩn được biểu thị theo nồng độ mol

$$B (\%) = \frac{(b/a) \cdot C_A \cdot V_A \cdot M_B \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (5)$$

b, a - Số phân tử chất cần phân tích (chất B), chất chuẩn (chất A) trong phương trình phản ứng chuẩn độ đã được cân bằng.

C_A - Nồng độ mol của dung dịch chuẩn chất A (mol/l.)

V_A - Thể tích dung dịch chuẩn tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu phân tích (ml)

M_B - Mol của chất B

P - Hệ số thể tích để qui ra khối lượng chất B có trong toàn bộ lượng mẫu đã cân để phân tích (P = thể tích dung dịch mẫu đã định mức/ thể tích dung dịch mẫu đã lấy ra để chuẩn độ)

G_m - Khối lượng mẫu đã cân để phân tích (g)

1000 - Hệ số để đổi thể tích tiêu tốn (V_A) của dung dịch chuẩn tính theo mililit ra lít

c) *Tính kết quả phân tích khi nồng độ dung dịch chuẩn được biểu thị theo độ chuẩn*

$$B (\%) = \frac{T_{A(B)} \cdot V_A \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (6)$$

$T_{A(B)}$ - Độ chuẩn của dung dịch chuẩn A theo B

$T_{A(B)} = \frac{mgB}{mLA}$ - Số miligam chất B tương ứng với 1 ml dung dịch chuẩn chất A

$V_A, P, G_m, 1000$ - Như biểu thức (4)

d) *Một số lưu ý trong tính kết quả phân tích thể tích*

- Chuẩn độ trực tiếp và chuẩn độ thay thế

- + *Trường hợp dung dịch chuẩn được biểu thị theo nồng độ đương lượng*

$$B (\%) = \frac{N_A \cdot (V_A - V_0) \cdot E_{qB} \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (7)$$

V_0 - Thể tích dung dịch chuẩn A tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml)

$N_A, V_A, E_{qB}, P, G_m, 1000$ - Như biểu thức (4)

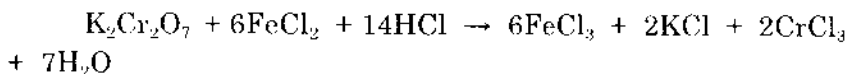
+ Trường hợp dung dịch chuẩn được biểu thị theo nồng độ mol

$$B (\%) = \frac{(b/a) \cdot C_A \cdot (V_A - V_0) \cdot M_B \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (8)$$

V_0 - Thể tích dung dịch chuẩn A tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml)

$b, a, C_A, V_A, M_B, P, G_m, 1000$ - Như biểu thức (5)

Ví dụ: dùng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ tiêu chuẩn để chuẩn độ xác định Fe trong mẫu. Phản ứng chuẩn độ :



Theo phản ứng chuẩn độ (đã cân bằng): 1 mol $K_2Cr_2O_7$ phản ứng với 6 mol $FeCl_2$, tức là $a = 1$ và $b = 6$. Vậy:

$$Fe (\%) = \frac{6 \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot (V - V_0)_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{Fe} \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000}$$

Trường hợp các chất tham gia phản ứng chuẩn độ (chất A và chất B) đều có đương lượng chính bằng mol, tính kết quả theo biểu thức sau:

$$B (\%) = \frac{C_A \cdot (V_A - V_0) \cdot M_B \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (9)$$

$C_A, V_A, V_0, M_B, G_m, P, 1000$ - Như biểu thức (8)

Biểu thức (9) thường được sử dụng trong phép chuẩn độ complexon.

Vi dụ: dùng dung dịch EDTA tiêu chuẩn để chuẩn độ xác định hàm lượng CaO trong mẫu địa chất:

$$\text{CaO (\%)} = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot (V - V_0)_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{CaO}} \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000}$$

+ Trường hợp dung dịch chuẩn được biểu thị nồng độ theo độ chuẩn ($T_{A(B)}$)

$$B (\%) = \frac{T_{A(B)} \cdot (V_A - V_0) \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (10)$$

V_0 - Thể tích dung dịch chuẩn A tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml)

$T_{A(B)}, V_A, P, G_m, 1000$ - Như biểu thức (6)

• **Chuẩn độ ngược (chuẩn độ lượng dư)**

Áp dụng các biểu thức trên nhưng thay thừa số ($V_A - V_0$) bằng ($V_0 - V_A$)

e) Hệ số hiệu chỉnh nồng độ trong công thức tính kết quả phân tích thể tích

Phân trên đã trình bày các công thức tính kết quả tổng quát, áp dụng cho phân tích thể tích.

Trong thực tế, có thể gặp rất nhiều trường hợp người ta đưa hệ số hiệu chỉnh nồng độ F vào công thức tính kết quả như sau:

Để xác định hàm lượng một thành phần nào đó của một

loại mẫu, người ta chọn một nồng độ thích hợp của dung dịch chuẩn (thí dụ 0,02N). Nồng độ này được đưa vào công thức tính kết quả đã nêu ở phần trên như một hằng số (thay cho N_A hoặc C_A , T_A). Tuy vậy, thực tế chỉ pha được dung dịch chuẩn có nồng độ xấp xỉ nồng độ trong công thức. Vì vậy, hệ số hiệu chỉnh nồng độ F được đưa vào công thức để qui về nồng độ đã chọn:

$$B(\%) = \frac{0,02 \cdot (V_A - V_0) \cdot F \cdot E_{qB} \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000}$$

$$F = \frac{N_A}{N_C} \rightarrow N_A = F \cdot N_C$$

$$\text{Nếu } N_A = N_C \rightarrow F = 1$$

N_A - nồng độ đương lượng thực tế của dung dịch chuẩn A đã pha được.

N_C - nồng độ đương lượng đã chọn của dung dịch chuẩn A đưa vào công thức tính kết quả.

Thí dụ: nồng độ thực tế dung dịch chuẩn pha được là $N_A = 0,0225N$ và nồng độ đã chọn đưa vào công thức (thay cho N_A) là $N_C = 0,02N$

$$F = \frac{N_A}{N_C} = \frac{0,0225}{0,02} = 1,125$$

$$B(\%) = \frac{0,02 \cdot (V_A - V_0) \cdot 1,125 \cdot E_{qB} \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000}$$

Tương tự như trên, nếu dung dịch chuẩn được biểu thị theo nồng độ mol:

$$F = \frac{C_A}{C_C}$$

C_A - nồng độ mol thực tế của dung dịch chuẩn đã pha được (mol/L).

C_C - nồng độ mol đã chọn đưa vào công thức tính kết quả (mol/L)

Nếu nồng độ dung dịch chuẩn được biểu thị theo độ chuẩn:

$$F = \frac{T_A}{T_C}$$

T_A - Độ chuẩn thực tế của dung dịch chuẩn A đã pha được

T_C - Độ chuẩn đã chọn đưa vào công thức tính kết quả (của dung dịch chuẩn A)

Tóm lại, trong phân tích thể tích, có thể pha chế và biểu thị nồng độ dung dịch chuẩn theo đương lượng, mol hoặc độ chuẩn và lập công thức tính kết quả theo các loại nồng độ đó (như trên đã trình bày). Tuy vậy, tương quan đương lượng giữa các chất tham gia phản ứng hóa học là tương quan đơn giản nhất (luôn luôn bằng nhau, được biểu diễn bằng biểu thức tổng quát: $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$), không phức tạp như tương quan mol, vì vậy việc lập công thức tính kết quả theo nồng độ đương lượng là thuận tiện nhất, đặc biệt là đối với các phép chuẩn độ gián tiếp như chuẩn độ ngược, chuẩn độ thay thế. Cần nắm chắc khái niệm đương lượng và cách tính đương lượng để tính đúng đương lượng của các chất tham gia phản ứng chuẩn độ, như vậy mới có thể làm đúng được bước đầu tiên và rất quan trọng trong thí nghiệm phân tích thể tích là pha chế và biểu thị nồng độ của dung dịch chuẩn, sau đó cũng cần tính đương lượng của chất cần xác định (E_{qn}) để đưa vào công thức tính kết quả.

Ví dụ: dùng phương pháp chuẩn độ kalidicromat để xác

định hàm lượng sắt trong mẫu. Trong phản ứng chuẩn độ, đương lượng của $K_2Cr_2O_7$ bằng $1/6$ mol của nó (vì một phân tử $K_2Cr_2O_7$ có $2Cr^{+6}$ nhận $6e^-$ để thành $2Cr^{+3}$), nếu coi đương lượng bằng $1/3$ mol (chỉ biết Cr^{+6} nhường $3e^-$ mà quên rằng một phân tử $K_2Cr_2O_7$ có $2Cr^{+6}$) thì nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ được biểu thị sẽ chỉ bằng $1/2$ nồng độ thực, do đó kết quả phân tích cũng sẽ chỉ bằng $1/2$ hàm lượng thực có của sắt - sai số là 100% !

Cần chú ý là khi làm thí nghiệm và sau đó tính kết quả phân tích thể tích, đương lượng chất chuẩn và chất định phân phải tính theo phản ứng chuẩn độ (tính theo định nghĩa đương lượng), còn khi cần biểu thị kết quả phân tích theo số mili đương lượng/lít (mEq/L), số mili đương lượng/100g mẫu (mEq/100g)... *phải sử dụng đương lượng tính theo qui ước.*

Ví dụ: Đã xác định được hàm lượng Fe^{2+} trong mẫu nước là 61,4mg/L, tính số mili đương lượng Fe^{2+} có trong mẫu nước đó như sau:

$1mEq\ Fe^{2+} = 1mmol\ Fe^{2+} : 2 = 55,85mg : 2 = 27,9mg$, vậy hàm lượng Fe^{2+} của mẫu nước đó tính ra số mili đương lượng/lít là:

$$61,4mg/L : 27,9\ mg/mEq = 2,20mEq/L.$$

2.1.1.5. Yêu cầu đối với phản ứng hoá học sử dụng trong phân tích thể tích

Phản ứng hoá học cần thoả mãn các yêu cầu sau mới có thể sử dụng làm phản ứng chuẩn độ:

+ Phản ứng phải xảy ra nhanh: lượng chất chuẩn được

thêm liên tục vào dung dịch mẫu, phải phản ứng hết ngay với chất định phân, như vậy mới có thể kết thúc chuẩn độ tại điểm tương đương, hoặc gần điểm tương đương, sai số nhỏ. Nếu phản ứng xảy ra chậm, sẽ dễ mắc sai số lớn do kết thúc chuẩn độ ở quá điểm tương đương.

+ Phản ứng phải xảy ra hoàn toàn: chất định phân phải phản ứng hoàn toàn với chất chuẩn. Ví dụ: trong phép chuẩn độ tạo phức phải chọn được chất tạo phức hình thành với ion kim loại cần xác định một phức chất có hằng số bền lớn; trong phép chuẩn độ kết tủa, phản ứng phải tạo ra kết tủa có tích số tan nhỏ mới có thể dùng làm phản ứng chuẩn độ...

+ Phản ứng phải xảy ra một cách chọn lọc: chất chuẩn chỉ phản ứng với chất định phân. Các thành phần khác trong dung dịch mẫu không tham gia phản ứng (không có phản ứng phụ).

+ Phải chọn được chất chỉ thị màu thích hợp để nhận biết điểm tương đương một cách chính xác: chất chỉ thị có khoảng chuyển màu càng trùng với bước nhảy của đường định phân sẽ cho phép kết thúc chuẩn độ càng gần điểm tương đương, sai số của phép chuẩn độ càng nhỏ.

Nhìn chung, khi sử dụng một phản ứng hoá học làm phản ứng chuẩn độ, người ta phải áp dụng nhiều biện pháp thích hợp để thoả mãn đầy đủ các yêu cầu trên. (Vấn đề này sẽ được đề cập rõ hơn ở phần sau)

Các phép chuẩn độ gián tiếp như chuẩn độ thay thế, chuẩn độ ngược, thường được dùng trong trường hợp không thể làm cho phản ứng giữa chất chuẩn và chất cần xác định thoả mãn đầy đủ các yêu cầu trên.

2.1.1.6. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ chính xác trong phân tích thể tích và các biện pháp để phép chuẩn độ cho kết quả đúng

Như trên đã trình bày, muốn phép chuẩn độ cho kết quả chính xác, phải đảm bảo các điều kiện sao cho phản ứng chuẩn độ xảy ra nhanh, hoàn toàn, chọn lọc và kết thúc chuẩn độ tại điểm tương đương. Tức là tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng chuẩn độ như: độ axit (hoặc pH), nhiệt độ, nồng độ chất cần xác định và sự tồn tại của các thành phần cản trong mẫu, chất chỉ thị màu,... cần phải được nghiên cứu và đưa ra qui trình xử lý mẫu và điều kiện chuẩn độ tối ưu đối với từng loại mẫu.

Sau đây là các biện pháp để phép chuẩn độ cho kết quả đúng:

- + Đảm bảo độ axit (hoặc pH) thích hợp cho phản ứng chuẩn độ bằng cách thêm vào dung dịch mẫu các axit, hoặc kiềm, hoặc dung dịch đệm.

- + Thêm vào dung dịch mẫu các chất che (như chất tạo phức, chất tạo hợp chất ít tan) để ngăn phản ứng phụ, nếu mẫu có chứa các thành phần cản.

- + Chọn chất chỉ thị màu thích hợp để nhận biết điểm tương đương:

- Chọn chất chỉ thị có chuyển màu tại bước nhảy của đường định phân sẽ cho sai số chuẩn độ nhỏ (điểm cuối càng gần điểm tương đương).

- Chất chỉ thị cho màu trước và sau điểm tương đương càng khác nhau càng dễ nhận biết sự chuyển màu: ví dụ đỏ $\rightarrow$ xanh, vàng $\rightarrow$ đỏ, có màu $\rightarrow$ không màu... và ngược lại.

- + Dùng dung dịch chuẩn có nồng độ thích hợp: chuẩn độ

mẫu có hàm lượng chất định phân càng nhỏ, cần dùng dung dịch chuẩn có nồng độ càng loãng (0,02N; 0,01N; 0,005N; 0,002N).

+ Trong một số trường hợp phải tiến hành chuẩn xác các bước xử lý mẫu trước khi thực hiện chuẩn độ.

Ngoài ra, còn phải chú ý đến các vấn đề như: tốc độ chuẩn độ, nhiệt độ, lượng chỉ thị màu thêm vào dung dịch mẫu, hiệu chỉnh các dụng cụ đo thể tích...

Với các biện pháp nêu trên, phương pháp phân tích thể tích có thể cho kết quả chính xác, đáng tin cậy. Vì vậy, tuy là một phương pháp phân tích cổ điển, ngày nay phân tích thể tích vẫn được áp dụng rộng rãi để xác định nhiều thành phần có hàm lượng từ cỡ phần nghìn tới hàm lượng lớn, trong nhiều loại mẫu, trong đó có mẫu địa chất, loại mẫu tự nhiên có thành phần hoá học rất đa dạng và phức tạp.

2.1.1.7. Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn và thuốc thử trong thí nghiệm phân tích định lượng

a) Dung dịch tiêu chuẩn dùng trong phân tích thể tích

Dung dịch tiêu chuẩn là các dung dịch được pha chế và xác định chính xác nồng độ. Độ chính xác của nồng độ tùy theo yêu cầu cụ thể của thí nghiệm phân tích định lượng, thường là 0,0001g/L (0,1mg/L $\Leftrightarrow$ 0,1 μ g/ml) hoặc 0,0001N; 0,0001M (đến số thứ tư sau hàng đơn vị cơ bản của khối lượng là gam).

Trong phân tích thể tích, *dung dịch chuẩn độ* là dung dịch phải được biết trước nồng độ chính xác của nó, tức là phải là dung dịch tiêu chuẩn. Có thể chia dung dịch tiêu chuẩn trong

phân tích thể tích thành hai loại chính: *Dung dịch tiêu chuẩn gốc* và *dung dịch tiêu chuẩn làm việc*.

- **Dung dịch tiêu chuẩn gốc**

Dung dịch tiêu chuẩn gốc là những dung dịch tiêu chuẩn được pha từ những hoá chất là chất gốc (hoặc còn gọi là chất đầu)

Chất gốc là những hoá chất thoả mãn bốn yêu cầu cơ bản sau:

- + Có thành phần hoá học hoàn toàn đúng với công thức phân tử của hoá chất.

- + Bền vững trong điều kiện phòng thí nghiệm: gần như không hút ẩm, không phản ứng với oxy, khí cacbonic của không khí, không bị ánh sáng phân huỷ (kể cả ở trạng thái hoá chất rắn cũng như khi đã pha chế thành dung dịch nước).

- + Hoá chất phải có khối lượng phân tử tương đối đủ lớn.

- + Hoá chất phải có độ tinh khiết tối thiểu là pA.

Các chất gốc sử dụng cho các phép chuẩn độ là các hoá chất sau:

- Chuẩn độ trung hoà: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$...

- Chuẩn độ oxy hóa khử : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$...

- Chuẩn độ kết tủa : NaCl , KCl ...

- Chuẩn độ tạo phức : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, EDTA ...

Các dung dịch tiêu chuẩn gốc thường được pha từ ống chuẩn (fixanan). Nếu không có sẵn ống chuẩn, có thể dùng hoá chất trong phòng thí nghiệm (tinh khiết pA hoặc CP). Chỉ cần sấy khô hoá chất (là chất gốc) ở nhiệt độ thích hợp hoặc làm khô trong bình hút ẩm (phương pháp làm khô cần theo hướng dẫn

cụ thể đối với từng hoá chất), tính toán lượng hoá chất cần thiết, tiến hành cân chính xác lượng hoá chất đó trên cân phân tích, sau đó, hoà tan bằng nước cất và dùng bình định mức để pha thành một thể tích nhất định, lắc kỹ dung dịch. Như vậy là đã pha được dung dịch tiêu chuẩn gốc.

Các dung dịch tiêu chuẩn gốc luôn luôn được pha các nồng độ chuẩn: 1,0000N; 0,5000N; 0,2000N; 0,1000N; 0,0500N. Nồng độ thường gặp nhất của các dung dịch tiêu chuẩn gốc là 0,1000N. Các dung dịch tiêu chuẩn gốc được dùng để xác định nồng độ của các dung dịch tiêu chuẩn làm việc (dung dịch chuẩn độ) và cũng được dùng để chuẩn độ mẫu như là một dung dịch tiêu chuẩn làm việc.

• **Dung dịch tiêu chuẩn làm việc - dung dịch chuẩn độ**

Các dung dịch tiêu chuẩn dùng để chuẩn độ mẫu phân tích được gọi là dung dịch tiêu chuẩn làm việc hoặc dung dịch chuẩn độ, thường được gọi ngắn gọn là dung dịch chuẩn.

Những dung dịch chuẩn này có thể được pha chế từ những hoá chất không phải là chất gốc nhưng cần thiết cho phép chuẩn độ (tham gia phản ứng chuẩn độ).

Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn làm việc bằng các cách sau:

+ Dùng ống chuẩn (fixanan) 1N hoặc N/10: hoà tan lượng hoá chất trong ống chuẩn vào bình định mức 1 lít sẽ thu được dung dịch có nồng độ chuẩn 1,0000N hoặc 0,1000N. Từ các dung dịch này, có thể pha loãng để có các dung dịch chuẩn độ có nồng độ thích hợp (0,0500 ~ 0,0020N).

Áp dụng công thức $N_1.V_1 = N_2.V_2$ hoặc $C_1.V_1 = C_2.V_2$

Ví dụ: Nếu dùng dung dịch 0,1000N:

Pha loãng 5 lần được dung dịch 0,0200N

Pha loãng 10 lần được dung dịch 0,0100N

.....

Khi pha loãng, nhất thiết phải dùng pipet một vạch và bình định mức.

Một số ống chuẩn thường gặp: HCl 1N, N/10; H_2SO_4 1N, N/10; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1N, N/10; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ N/10 cho chuẩn độ axit-bazơ. KMnO_4 N/10, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ N/10, $\text{KI} + \text{KIO}_3$ N/10... cho chuẩn độ oxy hoá- khử. NaCl N/10, KCl N/10, AgNO_3 N/10 cho chuẩn độ kết tủa. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ N/10, BaCl_2 N/10 cho chuẩn độ tạo phức. Như vậy, các ống chuẩn có thể chứa các hoá chất là chất gốc và cũng có thể chứa các hoá chất không phải là chất gốc, nhưng đã được tinh chế và làm khô để có thành phần hoá học hoàn toàn đúng với công thức phân tử của hợp chất, sau đó một lượng vừa đủ hoá chất đó được cân chính xác trên cân phân tích để khi hòa tan, định mức thành 1 lít (bằng bình định mức) sẽ thu được dung dịch có nồng độ 1,0000N hoặc 0,1000N (ống chuẩn 1N, N/10).

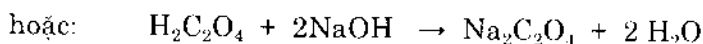
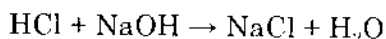
+ Nếu phòng thí nghiệm không có ống chuẩn, có thể chuẩn bị bằng cách tính toán và cân gần đúng lượng hoá chất cần thiết, pha thành dung dịch với nồng độ thích hợp và lắc kỹ để dung dịch có nồng độ đồng nhất. Sau đó, dùng dung dịch tiêu chuẩn gốc hoặc các dung dịch tiêu chuẩn pha từ ống chuẩn (đã biết chính xác nồng độ) để xác định nồng độ chính xác của dung dịch thu được.

Thí dụ: Cần có 1 lít dung dịch NaOH với nồng độ khoảng 0,05N để dùng làm dung dịch chuẩn độ, tiến hành chuẩn bị dung dịch đó như sau: cân khoảng 2g NaOH loại pA, hoà tan

bằng nước cất thành khoảng 1 lít dung dịch (không cần dùng bình định mức), lắc đều để thu được dung dịch đồng nhất. Sau đó xác định nồng độ của nó bằng cách dùng dung dịch tiêu chuẩn gốc $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1000N hoặc dung dịch HCl 0,1000N (fixanan) để chuẩn độ:

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 25ml dung dịch NaOH vừa pha được vào bình tam giác. Thêm vào đó 2 giọt chỉ thị methyl da cam 0,1%, dung dịch sẽ có màu vàng. Rót dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1000N hoặc dung dịch HCl 0,1000N vào ống chuẩn độ. Đặt dung dịch axit tiêu chuẩn trong ống chuẩn độ ở đúng điểm 0, sau đó bắt đầu tiến hành nhỏ từng giọt dung dịch axit từ ống chuẩn độ vào bình tam giác chứa dung dịch NaOH , vừa nhỏ giọt vừa lắc tròn bình tam giác để NaOH phản ứng với axit cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu da cam (axit đã phản ứng vừa hết với NaOH , pH của dung dịch giảm đến < 4 , làm cho chỉ thị chuyển sang màu da cam). Đọc thể tích tiêu tốn của dung dịch axit tiêu chuẩn ($V_{\text{HCl}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$)

Phản ứng chuẩn độ:



Giả sử $V_{\text{HCl}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 11,65 \text{ ml}$, vậy:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1000 \times 11,65\text{ml}}{25\text{ml}} = 0,0466$$

hoặc:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1000 \times 11,65}{25} = 0,0466$$

Nồng độ chính xác của dung dịch NaOH đã pha là $0,0466\text{N} = 0,0466\text{M}$

Các dung dịch chuẩn được chuẩn bị theo cách này thường không có nồng độ chẵn. Nồng độ của chúng cần được xác định chính xác, ngay khi sử dụng bằng chuẩn độ bởi các dung dịch tiêu chuẩn gốc hoặc dung dịch tiêu chuẩn pha từ ống chuẩn. Sau khi xác định, cần biểu thị nồng độ chính xác đến số thứ tư sau đơn vị cơ bản (g hoặc mol hoặc đương lượng/lít).

b) Cách tính lượng hoá chất cần thiết để pha các dung dịch chuẩn và các dung dịch thuốc thử dùng trong phân tích

**** Tính lượng hoá chất cần thiết để pha dung dịch chuẩn theo nồng độ đương lượng***

$$G_A = N_A \cdot Eq_A \cdot V$$

G_A - Khối lượng chất A cần phải cân (g)

Eq_A - Đương lượng của chất A

N_A - Nồng độ đương lượng của dung dịch chất A cần pha (N/lít)

V - Thể tích dung dịch cần pha (lít)

Chú ý: Nếu chất A là một hoá chất có ngậm nước thì khi tính đương lượng của nó không được trừ phần nước ngậm.

Thí dụ 1: Tính lượng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cần thiết để pha 1 l dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1000N.

$$Eq_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{381,37}{2} = 190,685$$

$$G_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 0,1000 \times 190,685 \times 1,000 = 19,0685 \text{ g}$$

Thí dụ 2: Tính lượng AgNO_3 cần thiết để pha 2 lít dung dịch chuẩn độ có nồng độ $\approx 0,02\text{N}$

$$G_{\text{AgNO}_3} = 0,02 \cdot 169,9 \text{g} \cdot 2 = 6,796 \text{g} \approx 6,8 \text{g}$$

Cân gần đúng 6,8g AgNO_3 , hoà tan vào bình thuỷ tinh 2 lít bằng nước cất. Sau đó, tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch NaCl tiêu chuẩn để xác định nồng độ chính xác của dung dịch AgNO_3 đã pha.

*** Tính lượng hoá chất cần thiết để pha dung dịch chuẩn theo độ chuẩn ($T_{A(B)}$)**

$$G_A = \frac{T_{A(B)} \cdot E_{qA} \cdot V}{E_{qB}}$$

G_A - khối lượng chất A cần phải cân (g)

$T_{A(B)}$ - độ chuẩn dung dịch chất A theo B (mgB/mlA)

E_{qA} , E_{qB} - đương lượng chất A và chất B trong phép chuẩn độ

V - thể tích dung dịch cần pha (lít)

Thí dụ: Tính lượng AgNO_3 cần thiết để pha 500ml dung dịch AgNO_3 có độ chuẩn $\approx 1 \text{mg Cl/ml Ag}^+$.

$$G_{\text{AgNO}_3} = \frac{1 \times 169,9 \times 0,5}{35,5} = 2,392 \text{ g} \approx 2,4 \text{ g}$$

Sau khi pha xong, cần xác định độ chuẩn chính xác của dung dịch AgNO_3 bằng chuẩn độ với dung dịch NaCl tiêu chuẩn:

Nồng độ dung dịch NaCl tiêu chuẩn được biểu thị theo mgCl/ml .

$$T_{\text{Ag(Cl)}} = \frac{C_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{Ag}^+}}$$

C_{Cl^-} - nồng độ dung dịch NaCl tiêu chuẩn (mgCl/ml)

V_{Cl^-} - thể tích dung dịch NaCl tiêu chuẩn đã lấy để xác định độ chuẩn dung dịch $AgNO_3$ (ml)

V_{Ag^+} - thể tích dung dịch $AgNO_3$ đã tiêu tốn (ml)

Khi cân pha loãng các dung dịch có độ chuẩn lớn để được các dung dịch có độ chuẩn thích hợp cho việc chuẩn độ mẫu có hàm lượng nhỏ, áp dụng công thức pha loãng : $T_1 \cdot V_1 = T_2 \cdot V_2$

(nhất thiết phải dùng pipet một vạch và bình định mức)

Ví dụ: có dung dịch $AgNO_3$ độ chuẩn 1,205 mgCl/ml Ag^+ , nhưng cân dung dịch loãng hơn để chuẩn độ mẫu có hàm lượng Cl⁻ thấp thì có thể pha loãng như sau: giả sử cân dung dịch loãng gấp 10 lần ($T_2 = 0,1205$) và cân thể tích (V_2) là 1000ml, ta có: $1,205 \cdot V_1 = 0,1205 \cdot 1000$, vậy thể tích dung dịch đặc cần lấy là:

$$V_1 = \frac{0,1205 \cdot 1000}{1,205} = 100ml$$

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 100ml dung dịch $AgNO_3$ độ chuẩn 1,205 mgCl/ml Ag^+ vào bình định mức 1 lít, thêm nước cất đến vạch, lắc kỹ, thu được dung dịch có độ chuẩn (T_2) là 0,1205 mgCl/ml Ag^+)...

*** *Tính lượng hoá chất cần thiết để pha dung dịch chuẩn theo nồng độ mol***

$$G_A = C_A \cdot M_A \cdot V$$

G_A - lượng hoá chất A cần phải cân (g)

C_A - nồng độ mol của dung dịch chuẩn chất A cần pha (mol/L)

M_A - khối lượng phân tử chất A

V - thể tích dung dịch cần pha (lít)

Thí dụ 1:

Tính lượng EDTA cần thiết để pha 1 lít dung dịch nồng độ 0,0500M

$$M_{\text{EDTA}} = 372,24$$

$$G_{\text{EDTA}} = 0,0500 \times 372,24 \times 1,000 = 18,6120 \text{ g}$$

Thí dụ 2 :

Tính lượng $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cần thiết để pha 500ml dung dịch 0,0500M :

$$G_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,0500 \cdot 246,481 \cdot 0,5000 = 6,1620 \text{ g}$$

c) Pha các dung dịch thuốc thử dùng trong phân tích

Trong phân tích định lượng (phân tích khối lượng, phân tích thể tích, và phân tích bằng các phương pháp hoá lý) các dung dịch hoá chất sử dụng trong các thí nghiệm phân tích còn được gọi là các dung dịch thuốc thử. Như vậy, các dung dịch thuốc thử gồm hai loại chính: dung dịch tiêu chuẩn (đã trình bày ở phần trên) và dung dịch hoá chất không phải là dung dịch tiêu chuẩn. Khác với các dung dịch tiêu chuẩn (cần pha chế và xác định chính xác nồng độ), các dung dịch hoá chất khác, trong đa số các trường hợp chỉ cần pha chế nồng độ gần đúng.

Chuẩn bị các dung dịch thuốc thử như sau:

• **Pha dung dịch thuốc thử từ hoá chất lỏng**

Các hoá chất lỏng dùng cho phòng thí nghiệm là các thương phẩm hoá chất đặc tinh khiết (p hoặc pA) có nồng độ nhất định. Ví dụ một số hoá chất t.k.p.t (pA):

Tên hoá chất	Hàm lượng min ~ max	Hàm lượng thường gặp
H ₂ SO ₄ đặc	95 ~ 98% ≈ 17,8 ~ 18 M	95% ≈ 17,8 M
HNO ₃ đặc	60 ~ 68% ≈ 13 ~ 15,2 M	67% ≈ 15 M
HCl đặc	35 ~ 38% ≈ 11 ~ 12,5 M	37% ≈ 12 M
NH ₃ đặc	25 ~ 27% ≈ 13 ~ 14 M	25% ≈ 13 M
H ₃ PO ₄ đặc	85 ~ 88% ≈ 14,5 ~ 15,5 M	85% ≈ 14,5 M
CH ₃ COOH đặc	98 ~ 100% ≈ 17,2 ~ 17,5 M	98% ≈ 17,2 M

Cần chú ý: hàm lượng phần trăm được ghi trên nhãn của các thương phẩm hoá chất đặc là hàm lượng phần trăm theo định nghĩa- khối lượng/khối lượng (m/m).

Các dung dịch hoá chất pha từ hoá chất lỏng thường được pha chế và biểu thị nồng độ theo bốn cách sau:

- Pha chế và biểu thị nồng độ theo tỷ lệ thể tích giữa thương phẩm hoá chất đặc và nước cất

Tên hoá chất	Thể tích hoá chất đặc	Thể tích nước cất	Biểu thị nồng độ
HCl	1	1	HCl 1:1
HCl	2	1	HCl 2:1
H ₂ SO ₄	1	2	H ₂ SO ₄ 1:2
NH ₃	1	1	NH ₃ 1:1
HNO ₃	1	3	HNO ₃ 1:3
.....			

Tức là chữ số đứng trước chỉ thể tích thương phẩm hoá chất đặc, chữ số đứng sau chỉ thể tích nước cất.

Ví dụ: Pha dung dịch HCl 1:2 như sau: dùng 400ml nước cất vào cốc thuỷ tinh, dùng ống đong 200ml axit HCl đặc, rót vào cốc nước cất rồi khuấy kỹ.

- Pha chế và biểu thị nồng độ theo đương lượng hoặc mol

Để pha chế dung dịch biểu thị theo nồng độ đương lượng hoặc mol như HCl 3M, H₂SO₄ 6N, NH₃ 3M, H₃PO₄ 5N, CH₃COOH 1M..., cần áp dụng công thức pha loãng: $C_1.V_1 = C_2.V_2$ hoặc $N_1.V_1 = N_2.V_2$ (1: ký hiệu hoá chất đặc hoặc có nồng độ lớn; 2: ký hiệu dung dịch cần pha).

Ví dụ: pha 1 lít CH₃COOH 1M từ axit axetic đặc. Trước tiên, dùng tỷ trọng kế hoặc dùng phương pháp cân để xác định tỷ trọng của dung dịch axit axetic đặc, sau đó tra bảng "tỷ trọng và nồng độ dung dịch" để tìm nồng độ mol của axit axetic đặc đó. Giả sử tỷ trọng dung dịch axit axetic đặc đo được là $d = 1,060$, tra bảng tìm được nồng độ là 16,8M.

Áp dụng công thức: $C_1.V_1 = C_2.V_2$

Ta có: $16,8 \times V_1 = 1 \times 1000 \rightarrow V_1 = 59,5 \text{ ml}$

Vậy lượng CH₃COOH đặc cần lấy là 59,5ml. Dùng buret, lấy 59,5ml axit axetic đặc rồi pha loãng thành 1 lít bằng nước cất.

Chú ý là nếu cần pha dung dịch có nồng độ chính xác thì sau khi pha như trên, tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn gốc (hoặc dung dịch chuẩn pha từ fixanan) để xác định nồng độ, nếu dung dịch chưa đạt nồng độ cần thiết (đặc hơn hoặc loãng hơn) thì thêm nước cất hoặc hoá chất đặc, lắc kỹ rồi

chuẩn độ lại và tiếp tục điều chỉnh bằng cách thêm nước cất hoặc hoá chất cho đến khi thu được dung dịch cần thiết.

Ví dụ: pha dung dịch HCl có nồng độ chính xác 1,000N như sau: sau khi pha từ HCl đặc hoặc từ dung dịch có nồng độ lớn hơn 1N, dùng dung dịch chuẩn gốc $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1,000N để xác định nồng độ (chỉ thị methyl da cam), nếu thấy chưa đạt 1,000N thì điều chỉnh nồng độ bằng cách thêm nước cất hoặc dung dịch HCl có nồng độ >1N, sau mỗi lần thêm, lại xác định lại nồng độ, cứ làm như vậy cho đến khi thu được dung dịch HCl 1,000N.

Nếu chỉ cần pha dung dịch có nồng độ gần đúng thì không cần phải xác định tỷ trọng của thương phẩm hoá chất đặc, mà có thể căn cứ trên hàm lượng thường gặp của thương phẩm hoá chất đó để tiến hành pha theo các công thức pha loãng đã nêu trên. Ví dụ: có thể coi HCl đặc có hàm lượng là $\approx 37\%$ ứng với nồng độ 12M để tính toán khi pha loãng.

- ***Pha chế và biểu thị nồng độ theo phần trăm thể tích/thể tích (v/v)*** (thuộc nồng độ quy ước, không theo định nghĩa)- biểu thị số mililit hoá chất đặc có trong 100ml dung dịch.

Ví dụ: pha dung dịch H_2SO_4 10% (v/v): lấy 10ml H_2SO_4 đặc pha loãng vào khoảng 80ml nước cất trong cốc thuỷ tinh, sau đó tiếp tục thêm nước cất cho đạt 100ml. Khuấy đều.

- ***Pha chế và biểu thị nồng độ theo phần trăm khối lượng/khối lượng (m/m)*** - số gam hoá chất tan trong 100g dung dịch.

Để pha dung dịch theo nồng độ này cần tính toán cách pha từ hàm lượng phần trăm và tỷ trọng của hoá chất đặc (hoặc có nồng độ lớn) và dung dịch cần pha.

$$V_1 = \frac{d_2 \cdot V_2 \cdot \%dd2}{d_1 \cdot \%dd1}$$

(1: ký hiệu hoá chất đặc hoặc có nồng độ lớn; 2: ký hiệu dung dịch cần pha)

V_1 - Thể tích dung dịch có nồng độ lớn cần lấy (ml).

V_2 - Thể tích dung dịch cần pha (ml).

d_1, d_2 - Tỷ trọng dung dịch có nồng độ lớn và dung dịch cần pha.

%dd1 - Nồng độ phần trăm (m/m) của dung dịch có nồng độ lớn.

%dd2 - Nồng độ phần trăm (m/m) của dung dịch cần pha.

Ví dụ: pha 1000ml dung dịch HCl 10% (m/m) từ HCl đặc 37%. Tra bảng "tỷ trọng và nồng độ dung dịch" tìm được HCl 10% và 37% có tỷ trọng là 1,047 và 1,184. Vậy:

$$V_1 = \frac{1,047 \cdot 1000 \cdot 10}{1,184 \cdot 37} = 239 \text{ ml}$$

Lấy 239ml dung dịch HCl đặc 37% pha loãng thành 1 lít bằng nước cất sẽ thu được dung dịch HCl 10% (m/m).

Có thể pha loãng dung dịch có nồng độ lớn (không nhất thiết phải là thương phẩm hoá chất đặc) để được dung dịch có nồng độ cần thiết. Ví dụ: từ dung dịch HCl 20% pha loãng để được dung dịch HCl 5%.

Cần chú ý khi pha loãng các hoá chất đặc để được dung dịch cần thiết, bao giờ cũng phải rót hoá chất đặc vào nước cất, không được làm ngược lại. Đặc biệt chú ý khi pha loãng H_2SO_4 đặc vì sự pha loãng này phát nhiệt rất mạnh. Nếu rót nước vào H_2SO_4 đặc, sẽ lập tức gây nổ, bắn axit vào người, rất nguy hiểm.

Phải rót từ từ, từng lượng nhỏ H_2SO_4 đặc vào nước cất, đồng thời khuấy đều dung dịch bằng đũa thủy tinh, đợi nguội bớt, lại rót tiếp cho đến khi pha xong dung dịch.

- **Pha dung dịch thuốc thử từ hoá chất rắn**

Từ các hoá chất rắn, các dung dịch thuốc thử cũng được pha chế theo nồng độ đương lượng, mol và nồng độ phần trăm, tùy theo yêu cầu của từng thí nghiệm.

- ***Pha dung dịch thuốc thử theo nồng độ đương lượng, nồng độ mol***

Tính lượng hoá chất cần phải cân như đã hướng dẫn pha dung dịch chuẩn ở phần trên. Nếu cân pha dung dịch có nồng độ chính xác (để chuẩn bị dung dịch pH tiêu chuẩn hoặc dung dịch đệm có pH nhất định, không cho phép sai số lớn) thì cân làm khô hoá chất trước khi cân, sau đó tiến hành *cân trên cân phân tích và dùng bình định mức để hoà tan hoá chất như pha dung dịch chuẩn*. Trường hợp hoá chất có dạng viên và rất nhanh hút ẩm như NaOH, khó có thể cân được một lượng chính xác, thì pha dung dịch đặc hơn dung dịch cần thiết chút ít, tiến hành chuẩn độ để xác định nồng độ rồi thêm nước cất để điều chỉnh cho đến khi thu được dung dịch có nồng độ cần thiết. Trong các trường hợp chỉ cần pha nồng độ gần đúng thì không cần phải làm khô hoá chất trước khi cân và có thể cân hoá chất trên cân kỹ thuật, sau đó dùng ống đong và cốc thủy tinh để hoà tan hoá chất, không cần phải dùng bình định mức.

- ***Pha dung dịch theo nồng độ phần trăm khối lượng/thể tích (m/v)*** (thuộc nồng độ qui ước không theo định nghĩa).

Đây là loại nồng độ phần trăm biểu thị khối lượng hoá chất rắn hoà tan trong 100ml dung dịch (m/v). So với việc pha

chế dung dịch theo nồng độ phần trăm khối lượng/khối lượng (m/m), việc tính toán cho cách pha này đơn giản hơn rất nhiều. Vì vậy, trong các phòng thí nghiệm, khi pha nồng độ phần trăm, chủ yếu dùng cách pha này.

Có thể hoà tan hoá chất bằng nước cất hoặc một dung dịch thích hợp. Ví dụ:

- Dung dịch BaCl_2 10%: Cân 10 g BaCl_2 hoà tan vào nước cất cho đến 100ml.

- Dung dịch SnCl_2 5%: Cân 5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào cốc thủy tinh, thêm 50ml HCl 1:1, đậy nắp kính đun sôi để hoà tan, để nguội, thêm nước cất cho đến 100ml.

- Dung dịch phenophtalein 0,1%: Cân 0,1 g phenophtalein hoà tan vào 100ml cồn etylic 70°.

- Pha dung dịch theo nồng độ phần trăm khối lượng/ khối lượng (m/m)

Khi pha dung dịch theo nồng độ phần trăm khối lượng/khối lượng (m/m), cần phải lưu ý đến lượng nước ngậm trong công thức phân tử của hoá chất để tính đúng lượng hoá chất cần phải cân và lượng nước cất cần dùng khi hoà tan hoá chất. Cách pha này rất ít được dùng vì phải tính toán phức tạp, dễ nhầm lẫn, do đó có thể không pha được đúng nồng độ cần thiết.

2.1.2. Thực hành phân tích thể tích

2.1.2.1. Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ

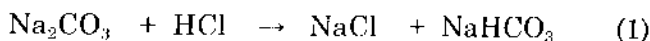
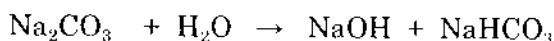
BÀI 1. Xác định hàm lượng Na_2CO_3 và NaHCO_3 trong muối NaHCO_3

a) Nguyên lý của phương pháp

Cơ sở của phép xác định này là dùng phương pháp chuẩn độ phân đoạn bằng dung dịch HCl tiêu chuẩn để xác định hàm lượng Na_2CO_3 và NaHCO_3 (trong muối NaHCO_3 thường chứa một lượng nhỏ Na_2CO_3).

Các phản ứng chuẩn độ:

Muối Na_2CO_3 là muối của kiềm mạnh và axit yếu, trong dung dịch nó bị thủy phân giải phóng ra NaOH và NaHCO_3 . Trước tiên HCl phản ứng với lượng NaOH này:



HCl trung hoà hết lượng NaOH sinh ra do Na_2CO_3 thủy phân là đã đạt điểm tương đương thứ nhất. pH tại điểm tương đương thứ nhất:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,3$$

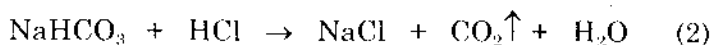
H_2CO_3 có hằng số phân ly

$$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7} \rightarrow \text{p}K_1 = 6,35$$

$$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11} \rightarrow \text{p}K_2 = 10,32$$

Chỉ thị thích hợp nhất là phenophtalein- chỉ thị mất màu hồng tại $\text{pH} \leq 8,2$

Tiếp tục chuẩn độ bằng HCl:



pH của điểm tương đương II:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 - \lg C_{\text{HCO}_3}}{2}$$

Nếu nồng độ HCO_3^- là khoảng 0,05N thì:

$$\lg C_{\text{HCO}_3} = \lg 0,05 \approx -1,3$$

Tại điểm tương đương II:

$$\text{pH} = \frac{6,35 + 1,3}{2} = 3,83$$

Vậy chỉ thị thích hợp là methyl da cam (pH đổi màu: 3,0 ~ 4,4) hoặc methyl vàng (pH đổi màu: 2,9 ~ 4,0).

Chuẩn độ ở nồng độ muối càng loãng thì pH của điểm tương đương II càng lớn lên, có thể đến xấp xỉ 4.

Theo phản ứng (1), ta thấy cho đến điểm tương đương thứ nhất, Na_2CO_3 mới được trung hoà một nửa (mới được chuyển thành NaHCO_3 , chưa được chuyển hoàn toàn thành NaCl). Vì vậy, có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ như sau:

Điểm tương đương I (pH=8,3) mất màu hồng phenophtalein	Điểm tương đương II (pH=4) chuyển màu methyl da cam
Na_2CO_3	NaHCO_3
$\longleftrightarrow V_1 \longleftrightarrow V_1 \longleftrightarrow$	$\longleftrightarrow V_2 - 2V_1 \longleftrightarrow$
$\longleftrightarrow V_2 \longleftrightarrow$	

Yêu cầu: Sinh viên hiểu được phương pháp dùng hai chỉ thị để tiến hành chuẩn độ phân đoạn xác định hàm lượng hai

muối cacbonat và bicacbonat natri. Xong thí nghiệm, sinh viên tự lập được công thức tính hàm lượng của Na_2CO_3 và NaHCO_3 .

Gợi ý: Hãy dựa theo phương trình phản ứng (1), ứng với điểm tương đương I để lập công thức tính hàm lượng Na_2CO_3 và dựa theo sơ đồ của quá trình chuẩn độ để lập công thức tính hàm lượng NaHCO_3 .

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106,0\text{g} \quad M_{\text{NaHCO}_3} = 84,01\text{g}$$

b) Thực hành

• Chuẩn bị hoá chất

1. Dung dịch phenophtalein 0,1% trong cồn etylic 70°
2. Dung dịch methyl da cam 0,1% trong nước cất.
3. Dung dịch tiêu chuẩn gốc: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1000N

Cân chính xác trên cân phân tích một lượng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (đã được làm khô trong bình hút ẩm với chất làm khô là muối NaBr) sao cho khi pha vào bình định mức 1000ml thu được dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1000N (0,0500M). Cho lượng hóa chất đã cân vào cốc 250ml. Hoà tan bằng từng lượng nhỏ (30ml) nước cất rồi rót theo đũa thuỷ tinh vào bình định mức 1000ml. Khi đã tan hết, tráng cốc 5 ~ 7 lần bằng nước cất, rót cả vào bình định mức. Lắc nhẹ bình, thêm nước cất đến đúng vạch. Đậy nút, lắc kỹ.

$$M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 381,37\text{g} \quad E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = ?$$

$$G_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = ? \quad (\text{tham khảo phần 2.1.1.7 mục b})$$

4. Dung dịch chuẩn độ HCl:

Khi không có ống chuẩn (fixanan) HCl, chuẩn bị dung dịch chuẩn HCl như sau:

- Pha 500ml dung dịch HCl 2N từ HCl đặc (nồng độ HCl đặc là $\approx 12N$)

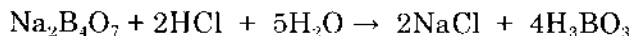
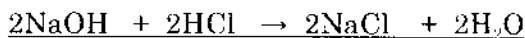
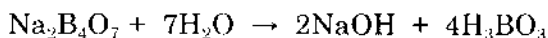
$$V_{\text{HCl đặc}} = ?$$

- Pha 500ml dung dịch chuẩn HCl $\approx 0,1N$ từ dung dịch HCl 2N: dùng pipet để lấy dung dịch HCl 2N vào lọ thủy tinh miệng hẹp nút nhám 500ml (hoặc bình tam giác nút nhám). Dùng ống đong thêm nước cất cho đạt 500ml. Đậy nút, lắc kỹ.

$$V_{\text{HCl 2N}} = ?$$

• Xác định nồng độ của dung dịch chuẩn HCl:

Dùng dung dịch tiêu chuẩn gốc $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ để xác định nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn HCl mới pha được:



Dùng pipet một vạch lấy chính xác 10ml hoặc 25ml dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1000N vào bình nón 250ml. Thêm 2 giọt methyl da cam 0,1%. Dung dịch có màu vàng.

Rót dung dịch HCl cần xác định vào buret. Đặt chính xác dung dịch ở điểm 0 của buret. Bắt đầu tiến hành nhỏ giọt dung dịch HCl vào bình tam giác có chứa dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, vừa nhỏ giọt vừa lắc tròn bình tam giác cho đến khi màu dung dịch chuyển từ vàng sang da cam. Đọc thể tích dung dịch HCl đã tiêu tốn (V_{HCl})

$$C_{\text{HCl}} = N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{2C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \cdot V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{HCl}}}$$

Lập lại thí nghiệm trên 3 lần, lấy kết quả trung bình (lấy chính xác đến số thứ tư sau đơn vị).

• **Thực hành phân tích mẫu**

Cân chính xác 5,000g mẫu muối thí nghiệm trên cân phân tích. Hòa tan bằng nước cất và định mức thành 250ml. (Dùng cốc 250ml, đĩa thủy tinh và bình định mức 250ml). Lắc kỹ dung dịch mẫu thu được. Dùng pipet một vạch lấy chính xác 10ml dung dịch mẫu vào bình nón 250ml. Thêm 1 giọt chỉ thị phenophtalein 0,1%. Rót dung dịch chuẩn HCl vào buret và đặt chính xác dung dịch ở điểm 0 của buret. Bắt đầu tiến hành nhỏ giọt dung dịch chuẩn HCl vào bình tam giác chứa dung dịch mẫu, vừa nhỏ giọt vừa lắc tròn bình tam giác cho đến khi dung dịch vừa mất màu hồng. Đọc thể tích dung dịch HCl tiêu tốn (V_1).

Lại thêm vào dung dịch mẫu 2 giọt methyl da cam 0,1% dung dịch có màu vàng. Tiếp tục chuẩn độ bằng HCl cho đến khi dung dịch vừa chuyển sang màu da cam. Đọc thể tích dung dịch HCl đã tiêu tốn (V_2).

Làm lặp lại thí nghiệm vài lần để lấy kết quả trung bình.

Tính hàm lượng phần trăm Na_2CO_3 , NaHCO_3 và tính tổng hàm lượng hai muối.

Chú ý: Dung dịch mẫu có môi trường kiềm mạnh, do đó có thể hấp thụ CO_2 của không khí, làm sai kết quả chuẩn độ cả hai muối. Vì vậy, cần chuẩn độ tương đối nhanh, quan sát kỹ để xác định sự chuyển màu của dung dịch. Mặt khác, lượng chỉ thị phenophtalein thêm vào cũng cần vừa phải (1 giọt 0,1%). Nếu thêm quá nhiều chỉ thị, mẫu hồng đậm sẽ mất đi chậm làm tăng V_1 dẫn đến sai kết quả xác định hàm lượng cả hai muối Na_2CO_3 và NaHCO_3 .

**BÀI 2. Xác định hàm lượng CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^-
và tổng độ kiềm của nước lục địa bằng
phương pháp chuẩn độ phân đoạn**

a) Nguyên lý của phương pháp

• Độ kiềm của nước

Độ kiềm của nước là khả năng trung hoà ion H^+ của nước đó. Như vậy, độ kiềm của nước là tổng hàm lượng các anion của các axit yếu như: CO_3^{2-} , HCO_3^- , HBO_3^{2-} , H_2BO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SiO_3^{2-} , HSiO_3^- , S^{2-} , HS^- ... các anion hữu cơ, và OH^- , vì vậy còn được gọi là tổng độ kiềm hoặc độ kiềm tổng cộng, thông thường được gọi ngắn gọn là độ kiềm của nước. Độ kiềm của nước được phân thành các độ kiềm riêng như độ kiềm cacbonat ($\Sigma [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$), độ kiềm borat ($\Sigma [\text{HBO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-]$), độ kiềm hydroxit ($[\text{OH}^-]$)... Tương tự độ axit, độ kiềm còn được phân theo các chỉ thị màu được dùng để xác định nó như: độ kiềm P là độ kiềm theo phenophtalein, độ kiềm M là độ kiềm theo methyl da cam.

Đối với nước biển, thành phần chính tạo nên độ kiềm là các anion của axit cacbonic và axit boric, các thành phần khác có hàm lượng không đáng kể, có thể bỏ qua. Trong nước lục địa, HCO_3^- là anion thường có hàm lượng lớn nhất, khi nước có pH cao ion OH^- cũng tồn tại một lượng đáng kể, vì vậy thành phần chính tạo nên độ kiềm bao gồm: CO_3^{2-} , HCO_3^- và OH^- ; các ion borat cũng như các thành phần khác thường có hàm lượng rất nhỏ, có thể bỏ qua.

Nước biển: Tổng độ kiềm = Độ kiềm cacbonat + Độ kiềm borat.

Nước lục địa: Tổng độ kiềm = Độ kiềm cacbonat + Độ

kiềm hydroxit.

Ở khoảng pH thường gặp của nước lục địa (pH 5 ~ 8,5) hàm lượng OH^- có thể coi như không đáng kể, vì vậy:

$$\text{Tổng độ kiềm nước lục địa} \approx [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

Tổng độ kiềm thường được biểu thị bằng số mili đương lượng/lít (mEq/L) và tính chuyển ra mgCaCO₃/L.

• Ý nghĩa của việc xác định hàm lượng các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- trong nước

Độ kiềm là một thông số chất lượng nước cho phép đánh giá khả năng đệm của nước đối với axit. Độ kiềm riêng như độ kiềm cacbonat cùng với tổng độ cứng cho phép sơ bộ đánh giá độ cứng tạm thời, độ cứng vĩnh cửu của nước- các thông số cần thiết để đánh giá độ cứng cũng như xác định khả năng và phương pháp thích hợp để làm giảm độ cứng của nước...

Đối với nước thải và các vực nước tự nhiên tiếp nhận nước thải, khi có pH rất cao, việc xác định các độ kiềm riêng như độ kiềm hydroxit, hàm lượng CO_3^{2-} sẽ cho phép tính được lượng axit tối thiểu cần thêm vào để xử lý nước đó thành nước đủ tiêu chuẩn thải ra môi trường (pH < 9).

Việc xác định riêng hàm lượng các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- cho phép tính được độ kiềm cacbonat ($\Sigma[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$), độ kiềm hydroxit ($[\text{OH}^-]$) của mẫu nước. Các ion này cũng là các anion cần được xác định để tính cân bằng điện tích của nước, nhằm kiểm tra độ tin cậy của kết quả phân tích nước và xác định thành phần hoá học, kiểu hoá học của nước tự nhiên và nước thải.

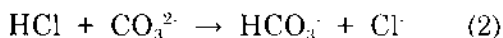
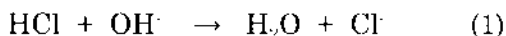
Hàm lượng các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- trong nước thường được biểu thị bằng mEq/L và mg/L.

• Nguyên lý của phương pháp xác định hàm lượng CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- và tổng độ kiềm của nước lợ địa bằng chuẩn độ phân đoạn với phenophtalein và methyl da cam

Hàm lượng riêng biệt của các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- và tổng độ kiềm của nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch axit tiêu chuẩn.

Tương quan định lượng giữa các hợp phần của hệ cacbonat trong nước (tính toán căn cứ trên hằng số phân li nấc 1 và nấc 2 của axit cacbonic) cho thấy: khi mẫu nước có pH ở khoảng trung tính và kiềm yếu, hệ cacbonat trong nước tồn tại chủ yếu ở dạng HCO_3^- , ion CO_3^{2-} coi như không tồn tại (pH nước < 8,3), nếu mẫu nước có pH $\geq 8,3$ mẫu nước đó có ion CO_3^{2-} , khi mẫu nước có pH rất cao (pH > 12) hệ cacbonat trong nước tồn tại chủ yếu ở dạng CO_3^{2-} , và ion OH^- cũng tồn tại một lượng đáng kể. Việc xác định hàm lượng các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- , và OH^- trong nước được tiến hành trong cùng một lượng mẫu bằng phương pháp chuẩn độ phân đoạn với dung dịch HCl tiêu chuẩn, sử dụng hai chỉ thị phenophtalein và methyl da cam.

Tiến hành chuẩn độ mẫu bằng dung dịch HCl tiêu chuẩn, trước tiên HCl phản ứng với OH^- và CO_3^{2-} :



Điểm tương đương của phản ứng (1) và (2) gọi là điểm tương đương I có pH $\approx 8,3$ vì vậy chỉ thị thường được dùng để xác định điểm tương đương này là phenophtalein (tham khảo bài 1). Chuẩn đến mất màu hồng của phenophtalein- đạt đến điểm tương đương I, là đã chuẩn hết OH^- và một nửa CO_3^{2-} (CO_3^{2-} mới được chuyển thành ion HCO_3^- , vẫn còn khả năng phản ứng với HCl). Thể tích dung dịch HCl tiêu tốn là P (ml).

Sau điểm tương đương I, lượng HCO_3^- trong dung dịch mẫu gồm có HCO_3^- vốn có của mẫu nước và HCO_3^- mới sinh từ CO_3^{2-} ở phản ứng (2).

Tiếp tục chuẩn độ bằng dung dịch HCl tiêu chuẩn, ion HCO_3^- tham gia phản ứng chuẩn độ: $\text{HCl} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ (3)

Điểm tương đương của phản ứng (3) gọi là điểm tương đương II, có $\text{pH} \approx 4$, vì vậy chỉ thị thường được dùng để xác định điểm tương đương này là methyl da cam (tham khảo bài 1). Sau khi đã chuẩn độ đến mất màu hồng của phenophtalein, tiếp tục thêm chỉ thị methyl da cam vào dung dịch mẫu, dung dịch thể hiện màu vàng. Tiếp tục chuẩn độ bằng HCl cho đến khi màu dung dịch chuyển từ vàng sang da cam- đạt đến điểm tương đương II, là HCO_3^- đã phản ứng hoàn toàn với HCl. Tổng thể tích tiêu tốn của dung dịch HCl cho đến chuyển màu methyl da cam là M (ml). Tính hàm lượng các ion như sau:

Chuẩn độ mẫu nước bằng dung dịch HCl tiêu chuẩn cho đến mất màu hồng của phenophtalein (thể tích tiêu tốn là P ml) là đã chuẩn hết OH^- và một nửa CO_3^{2-} , theo tương quan đương lượng của các chất tham gia phản ứng chuẩn độ ta có:

$$P \cdot C_{\text{HCl}} = V_{\text{nước}} \cdot (0,5 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]) \quad (1)$$

C_{HCl} - nồng độ mol/L của dung dịch chuẩn HCl, (HCl là axit đơn, mol bằng đương lượng, vì vậy có thể dùng nồng độ mol thay cho nồng độ đương lượng)

$V_{\text{nước}}$ - thể tích mẫu nước đã lấy để chuẩn độ (lít). $V_{\text{nước}}$ ở biểu thức này tính theo lít vì hàm lượng các ion CO_3^{2-} , OH^- và HCO_3^- cần biểu thị theo mili đương lượng/lít (mEq/L).

$$\begin{aligned}\text{Từ (1): } 0,5 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] &= \frac{P \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} \\ \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{2P \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} - 2[\text{OH}^-] \quad (2)\end{aligned}$$

Tiếp tục chuẩn độ đến chuyển màu methyl da cam, tổng thể tích dung dịch HCl tiêu tốn là M (ml), ta có:

$$\begin{aligned}M \cdot C_{\text{HCl}} &= V_{\text{nước}} \cdot ([\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-]) \\ \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] &= \frac{M \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] \quad (3)\end{aligned}$$

Thay (2) vào (3) :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{(M - 2P) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

Phép chuẩn độ này gồm có 5 trường hợp, tính hàm lượng các ion trong từng trường hợp như sau:

* $P = 0, M = 0 \rightarrow P = 0$ tức là khi thêm phenophtalein vào mẫu không thấy xuất hiện màu hồng, mẫu nước có $\text{pH} < 8,2$ các ion CO_3^{2-} và OH^- coi như không tồn tại. $M = 0$ tức là khi tiếp tục thêm methyl da cam, mẫu nước không xuất hiện màu vàng mà xuất hiện màu da cam hoặc màu đỏ, mẫu nước có $\text{pH} < 4,4$ hệ cacbonat trong nước tồn tại ở dạng khí CO_2 hoà tan và H_2CO_3 không phân li, ion HCO_3^- cũng không tồn tại, mẫu nước có tổng độ kiềm bằng 0. Mẫu nước có $\text{pH} < 4,4$.

* $P = 0$ và $M > 0 \rightarrow$ tương tự như trên, không xuất hiện màu hồng của phenophtalein và khi thêm methyl da cam xuất hiện màu vàng là mẫu nước có pH từ 4,4 đến $< 8,2$ các ion CO_3^{2-} và OH^- coi như không tồn tại, hệ cacbonat trong nước tồn tại ở

dạng H_2CO_3 và HCO_3^- . Từ biểu thức (3) ta có:

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ (mEq/L)} = \frac{M \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} \quad (5)$$

* $P < M/2 \rightarrow P > 0$ tức là khi thêm phenophtalein, mẫu nước xuất hiện màu hồng ($\text{pH} \geq 8,2$)- mẫu nước đó có ion CO_3^{2-} , tuy vậy $P < M/2$ là trường hợp nồng độ ion OH^- rất nhỏ, có thể bỏ qua, vì vậy từ biểu thức (2) và (4) ta có:

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mEq/L)} = \frac{2P \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} \quad (6)$$

$$[\text{HCO}_3^-] \text{ (mEq/L)} = \frac{(M - 2P) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} \quad (7)$$

* $P = M/2 \rightarrow$ biểu thức (4) cho thấy: $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$, tuy vậy, trường hợp này hàm lượng của chúng đều rất nhỏ, có thể bỏ qua, hệ cacbonat trong nước tồn tại chủ yếu ở dạng CO_3^{2-} , hàm lượng của nó được tính theo biểu thức (6).

* $P > M/2 \rightarrow$ mẫu nước có pH rất cao, có thể coi như hệ cacbonat trong nước tồn tại toàn bộ ở dạng CO_3^{2-} và ion OH^- cũng có một lượng đáng kể, hàm lượng của chúng tính như sau:

Từ biểu thức (4) ta có:

$$[\text{OH}^-] \text{ (mEq/L)} = \frac{(2P - M) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} \quad (8)$$

Từ biểu thức (3):

$$\Rightarrow \frac{M \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (9)$$

Thay (8) vào (9) ta có:

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mEq/L)} = \frac{M \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} - \frac{(2P - M) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mEq/L)} = \frac{2(M - P) \cdot C_{\text{HCl}}}{V_{\text{nước}}} \quad (10)$$

Có thể tóm tắt các trường hợp của phép chuẩn độ trong bảng sau:

Các trường hợp	Thể tích dung dịch HCl tiêu tốn cho các ion		
	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
$P = 0, M = 0$	0	0	0
$P = 0, M > 0$	0	0	M
$P < M/2$	0	2P	$M - 2P$
$P = M/2$	0	2P	0
$P > M/2$	$2P - M$	$2(M - P)$	0

Ngoài 5 trường hợp chính nêu trên, có thể gặp $P \approx M$ (thuộc trường hợp $P > M/2$) tức là sau khi chuẩn độ đến mất màu hồng phenophtalein, thêm chỉ thị methyl da cam mẫu thể hiện màu vàng pha da cam và chỉ cần thêm vài giọt dung dịch HCl là mẫu chuyển sang màu da cam, đây là trường hợp mẫu nước chứa rất ít cacbonat, thành phần chính của độ kiềm là ion OH^- , mẫu nước có pH rất cao.

Trong các biểu thức trên, $V_{\text{nước}}$ phải tính theo lít, tuy vậy thể tích mẫu nước lấy để chuẩn độ thường được tính là mililít, vì vậy thay vì đổi thể tích này ra lít, ta nhân các biểu thức trên với 1000.

Ví dụ: khi kết quả chuẩn độ là $P > M/2$:

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mEq/L}) = \frac{2(M - P) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{nước}}}$$

$V_{\text{nước}}$ - thể tích mẫu nước đã lấy để chuẩn độ (ml)

Nếu kết quả chuẩn độ là $P < M/2$ theo bảng trên ta có:

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mEq/L}) = \frac{2P \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{nước}}}$$

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{mg/L}) = \text{CO}_3^{2-} (\text{mEq/L}) \cdot \text{Eq}_{\text{CO}_3} = \frac{2P \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{nước}}} \cdot 30$$

Sinh viên tự tính đương lượng các ion và lập công thức tính hàm lượng của chúng trong mẫu nước, biểu thị ra mEq/L và mg/L.

Tổng độ kiềm của nước lọc địa bằng tổng hàm lượng 3 ion trên, ứng với tổng thể tích dung dịch HCl tiêu tốn cho đến chuyển màu methyl da cam (chuẩn độ hết cả ba ion):

$$\text{Tổng độ kiềm (mEq/L)} = \frac{M \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{nước}}}$$

M - Tổng thể tích tiêu tốn của dung dịch chuẩn HCl cho đến chuyển màu methyl da cam (ml).

C_{HCl} - Nồng độ của dung dịch chuẩn HCl (mol/L)

$V_{\text{nước}}$ - Thể tích mẫu nước đã lấy để chuẩn độ (ml).

$$\text{Tổng độ kiềm (mgCaCO}_3\text{/L)} = \text{Tổng độ kiềm (mEq/L)} \cdot \text{Eq}_{\text{CaCO}_3}$$

Thí nghiệm này cho thấy rằng độ kiềm P liên quan đến hàm lượng OH^- và CO_3^{2-} trong mẫu nước. Đa số các trường hợp khi mẫu nước có pH không quá cao ($\text{pH} < 9$), có thể bỏ qua ion

OH⁻ thì hàm lượng CO₃²⁻ chính bằng độ kiềm P × 2; độ kiềm M liên quan đến cả ba ion chính tạo nên độ kiềm, chính bằng tổng độ kiềm của mẫu nước.

Yêu cầu: Sinh viên hiểu được nguyên lý của phương pháp chuẩn độ phân đoạn xác định hàm lượng các ion OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ và tổng độ kiềm của nước. Hiểu được cách tính hàm lượng các ion trong từng trường hợp của phép chuẩn độ.

b) Thực hành

• Chuẩn bị hoá chất

1. Dung dịch phenophtalein 0,1 % trong cồn etylic 70°
2. Dung dịch methyl da cam 0,1% trong nước cất.
3. Dung dịch chuẩn độ HCl

Nếu có ống chuẩn HCl N/10, tiến hành pha loãng 10 lần hoặc 5 lần để được dung dịch HCl 0,0100M hoặc 0,0200M.

Nếu không có ống chuẩn HCl thì chuẩn bị dung dịch chuẩn độ HCl từ HCl đặc: pha loãng 6 lần HCl đặc để được HCl ≈ 2M. Sau đó, tiếp tục pha loãng để được nồng độ cần thiết (≈ 0,01 hoặc 0,02M).

4. Dung dịch tiêu chuẩn gốc Na₂B₄O₇ 0,0100N (0,0050M): pha loãng 10 lần dung dịch Na₂B₄O₇ 0,1000N (0,0500M) - xem bài thực hành 1.

• Xác định chính xác nồng độ của dung dịch chuẩn HCl

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 10 hoặc 25ml dung dịch Na₂B₄O₇ 0,0100N vào bình tam giác 250ml. Thêm vào đó 2 giọt methyl da cam 0,1%, dung dịch có màu vàng. Rót dung dịch

axit cần xác định vào buret và đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret. Tiến hành nhỏ giọt axit vào bình tam giác, vừa nhỏ giọt vừa lắc kỹ cho đến khi màu dung dịch chuyển từ vàng sang da cam. Đọc thể tích HCl đã tiêu tốn (V_{HCl})

$$C_{HCl} = \frac{N_{Na_2B_4O_7} \cdot V_{Na_2B_4O_7}}{V_{HCl}} = \frac{2C_{Na_2B_4O_7} \cdot V_{Na_2B_4O_7}}{V_{HCl}}$$

Biểu thị nồng độ dung dịch chuẩn HCl chính xác đến số thứ tư sau đơn vị.

• Chuẩn độ mẫu và tính kết quả

Rót dung dịch chuẩn HCl vào buret, đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret.

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 50ml mẫu nước vào bình tam giác 250ml. Thêm 2 ~ 3 giọt chỉ thị phenophtalein 0,1%, nếu dung dịch có màu hồng, bắt đầu tiến hành nhỏ giọt HCl, vừa nhỏ giọt vừa lắc kỹ, cho đến khi dung dịch mất màu hồng. Đọc thể tích HCl tiêu tốn (P ml). Tiếp tục thêm vào dung dịch mẫu 3 giọt chỉ thị methyl da cam 0,1%, lắc đều, dung dịch có màu vàng. Tiếp tục chuẩn độ bằng HCl cho đến khi màu dung dịch chuyển từ vàng sang da cam. Đọc tổng thể tích dung dịch HCl đã tiêu tốn (M ml).

Làm lặp ba lần để lấy kết quả trung bình.

Tính hàm lượng các ion CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- biểu thị ra mEq/L và mg/L.

Tính tổng độ kiềm của nước biểu thị mEq/L và mgCaCO₃/L.

Chú ý:

- Nếu đã xác định được chính xác pH của mẫu nước thì có

thể sử dụng pH mẫu nước để tính hàm lượng các ion như sau:

+ Khi $\text{pH} < 9,5$ có thể bỏ qua ion OH^- , tính hàm lượng các ion HCO_3^- , CO_3^{2-} theo các biểu thức (5), (6), (7).

+ Khi $\text{pH } 9,5 \sim < 12,3$ tính hàm lượng 3 ion như sau: OH^- tính từ pH, CO_3^{2-} và HCO_3^- tính theo biểu thức (2) và (4).

+ Khi $\text{pH} \geq 12,3$ có thể bỏ qua ion HCO_3^- tính hàm lượng các ion OH^- và CO_3^{2-} theo các biểu thức (8) và (10)

- Trường hợp $P = 0$, $M = 0 \rightarrow$ mẫu nước có tổng độ kiềm bằng 0 là mẫu nước axit. Thay vì xác định độ kiềm, phải tiến hành xác định độ axit của mẫu đó bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch kiềm tiêu chuẩn.

2.1.2.2. Phương pháp chuẩn độ oxy hoá-khử

BÀI 3. Xác định tổng hàm lượng sắt trong mẫu địa chất bằng phương pháp chuẩn độ dicromat

a) Nguyên lý của phương pháp

Để tiến hành phân tích toàn phần mẫu đá (hoặc mẫu đất), người ta thường phân huỷ mẫu bằng cách nấu chảy mẫu với kiềm mạnh (NaOH hoặc KOH) ở 650 ~700 °C để chuyển các khoáng vật tạo đá thuộc lớp silicat thành các silicat kiềm dễ tan (K_2SiO_3 , Na_2SiO_3). Sau đó, chất nấu chảy được hoà tan bằng nước cất và axit clohydric. Qua quá trình phân huỷ như trên, mẫu đá (đất) được chuyển hoàn toàn thành dung dịch. Trong dung dịch đó, silic của mẫu tồn tại dạng keo axit silixic: $K_2SiO_3 + 2HCl + nH_2O \rightarrow H_2SiO_3 \cdot nH_2O + 2KCl$, còn các kim loại khác ở dạng các muối clorua hoà tan. Tiếp theo, người ta tiến hành chuyển keo axit silixic thành kết tủa và lọc kết tủa đó để tách silic khỏi các thành phần khác của mẫu, đồng thời xác định hàm lượng SiO_2 bằng phương pháp khối lượng. Như vậy, trong nước lọc thu được khi lọc kết tủa axit silixic, toàn bộ các nguyên tố kim loại của mẫu tồn tại ở dạng các muối hoà tan. Nước lọc này được định mức thành một thể tích nhất định, sau đó có thể lấy ra từng phần để tiến hành xác định hàm lượng $\Sigma Fe^{II} + Fe^{III}$; $\Sigma Al_2O_3 + TiO_2$; xác định riêng TiO_2 và xác định CaO , MgO của mẫu.

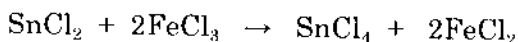
Từ kết quả xác định $\Sigma Fe^{II} + Fe^{III}$ (biểu thị ra % Fe_2O_3) và kết quả thí nghiệm xác định riêng hàm lượng Fe^{II} rồi qui đổi ra % Fe_2O_3 , sẽ tính được hàm lượng Fe_2O_3 của mẫu.

Bài thực hành này giới thiệu phương pháp chuẩn độ kalidicromat xác định tổng hàm lượng sắt của mẫu từ dung dịch nước lọc thu được sau khi tách silic. Nguyên lý của phương pháp như sau:

Sau khi phân huỷ mẫu và tách axit silixic như trên, Fe^{II} và Fe^{III} trong mẫu đá (đất) được hoà tan và tồn tại trong dung dịch nước lọc dưới dạng FeCl_2 và FeCl_3 (chủ yếu là dạng FeCl_3 do phần lớn dạng Fe^{II} của mẫu đã bị oxy trong không khí oxy hoá thành Fe^{III} trong quá trình nấu chảy mẫu với kiềm để chuyển mẫu thành dung dịch).

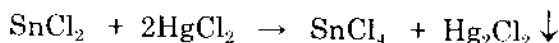
Việc xác định tổng lượng Fe^{2+} và Fe^{3+} trong dung dịch này được tiến hành theo ba bước sau:

- Dùng SnCl_2 khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} :



Lượng SnCl_2 thêm vào dung dịch mẫu phải dư để đảm bảo khử hoàn toàn Fe^{3+} thành Fe^{2+} .

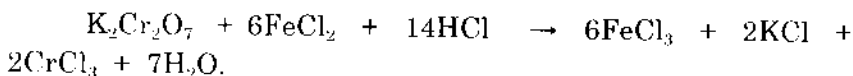
- Làm mất lượng SnCl_2 dư bằng HgCl_2 :



(HgCl_2 oxy hoá được Sn^{2+} nhưng không oxy hoá được Fe^{2+} mới được tạo thành)

Muối Hg_2Cl_2 là muối rất ít tan, là kết tủa tinh thể màu trắng không bị $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxy hoá, do đó không ảnh hưởng đến kết quả chuẩn độ Fe^{2+} bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

- Dùng dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tiêu chuẩn để chuẩn độ FeCl_2 trong dung dịch mẫu, phản ứng chuẩn độ:



Điểm tương đương được xác định bằng chỉ thị diphenylaminosunfonat natri 0,1%. Cơ chế chỉ thị điểm tương đương như sau: chỉ thị này có thể oxy hoá- khử tiêu chuẩn là 0,84v, lớn hơn thế oxy hoá- khử tiêu chuẩn của $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0,77v) do đó, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ được thêm vào dung dịch mẫu trước tiên sẽ oxy

hoá Fe^{2+} , khi Fe^{2+} bị oxy hoá vừa hết thì $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sẽ bắt đầu oxy hoá chỉ thị làm cho dung dịch xuất hiện màu tím hoa cà (chỉ thị diphenylaminosunfonat natri dạng khử không có màu, dạng oxy hoá có màu tím).

Trong bài thực hành này, dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ được biểu thị theo nồng độ đương lượng. Sinh viên tự lập công thức tính hàm lượng tổng sắt ($\%\text{Fe}_2\text{O}_3$) theo nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn. Tham khảo phần 2.1.1.4 và mục lục.

Hãy tính chuyển nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ra nồng độ mol và lập công thức tính hàm lượng tổng sắt ($\%\text{Fe}_2\text{O}_3$) theo nồng độ mol. Tham khảo phần 2.1.1.4 và mục lục.

$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294,192$$

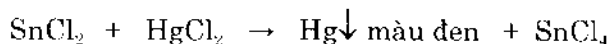
$$Eq_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = ?$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 159,69$$

$$Eq_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = ?$$

Điều kiện để thực hiện phản ứng khử sắt và phản ứng chuẩn độ như sau:

+ Việc khử Fe^{3+} bằng SnCl_2 phải tiến hành trong môi trường axit HCl 0,5N ~ 1N nóng. Tiến hành thêm từng giọt SnCl_2 cho đến khi mất màu vàng của FeCl_3 . Tiếp tục thêm dư 5 ~ 6 giọt SnCl_2 5% nữa, không nên thêm dư quá nhiều SnCl_2 . Nếu đã thêm dư quá nhiều SnCl_2 , một phần lượng HgCl_2 đã được thêm vào để làm mất SnCl_2 dư, sẽ có thể bị khử đến thủy ngân đơn chất:



Trường hợp này Hg kim loại mới sinh sẽ bị $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxy hoá làm tăng kết quả xác định sắt.

Khi thêm HgCl_2 , tủa Hg_2Cl_2 sinh ra phải trắng, nếu thấy nhuộm màu đen của Hg đơn chất, tức là đã thêm dư quá nhiều SnCl_2 . Cần lấy lượng mẫu khác, làm lại thí nghiệm.

+ Trước khi chuẩn độ phải thêm dung dịch hỗn hợp axit H_2SO_4 và H_3PO_4 với các mục đích sau:

- Thêm H_2SO_4 để đảm bảo độ axit thích hợp cho phản ứng chuẩn độ

- Thêm H_3PO_4 để tạo với Fe^{3+} sinh ra trong quá trình chuẩn độ ion phức $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ không màu. Sự hình thành ion phức không màu này làm cho không hình thành FeCl_3 màu vàng, tức là giúp cho việc nhận biết sự đổi màu dung dịch ở điểm tương đương được dễ dàng hơn.

Sự hình thành ion phức này còn làm giảm nồng độ ion Fe^{3+} tự do trong dung dịch, tức làm giảm thế oxy hoá- khử của hệ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, tạo điều kiện cho Fe^{2+} được oxy hoá hoàn toàn rồi mới đến chỉ thị màu bị oxy hoá, thể hiện sự đổi màu dung dịch không sớm hơn điểm tương đương của quá trình chuẩn độ, phép chuẩn độ không mắc sai số âm.

Yêu cầu: Sinh viên hiểu rõ nguyên lý và các bước thí nghiệm để chuẩn độ kalidicromat xác định tổng sắt của mẫu địa chất, hiểu được cơ chế chỉ thị điểm tương đương của chỉ thị oxy hoá- khử dùng trong phép chuẩn độ. Sinh viên tự lập được công thức tính hàm lượng tổng sắt ($\%\text{Fe}_2\text{O}_3$) của mẫu theo nồng độ đương lượng và theo nồng độ mol.

b) Thực hành

• Chuẩn bị hoá chất

1. Dung dịch tiêu chuẩn gốc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1000N:

Sấy $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tinh khiết phân tích ở $140 \sim 150^\circ\text{C}$ trong khoảng 1h. Làm nguội trong bình hút ẩm. Cân chính xác một lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sao cho khi pha vào bình định mức 500ml dung dịch có nồng độ 0,1000N

$G_{K_2Cr_2O_7} = ?$ (tham khảo phần 2.1.1.7. mục b)

$M_{K_2Cr_2O_7} = 294,19g$ $E_{K_2Cr_2O_7} = ?$

Đương lượng của $K_2Cr_2O_7$ tính theo phản ứng chuẩn độ.

2. Dung dịch chuẩn độ $K_2Cr_2O_7$ 0,0050N

Pha 1 lít từ dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,1000N. Dùng bình định mức và pipet một vạch

3. Dung dịch $SnCl_2$ 5%

Cân 5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ hoà tan trong 50ml dung dịch HCl 1:1 (đậy nắp kính, đun đến sôi hoặc gần sôi để thu được dung dịch trong), để nguội, thêm nước cất đến 100ml. Đựng trong lọ thuỷ tinh màu nâu, nút nhám tốt.

4. Dung dịch hỗn hợp axit:

$H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O = 150 + 150 + 700$ (ml)

5. Dung dịch chỉ thị màu diphenylaminosunfonat natri 0,1%

Cân 0,1 gam chỉ thị trên hoà tan vào 100ml nước cất nóng.

6. Dung dịch $HgCl_2$ bão hoà: ~ 6g $HgCl_2$ /100ml nước cất

• **Phân tích mẫu và tính kết quả**

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 20 ~ 25ml dung dịch mẫu vào bình tam giác dung tích 250ml. Đun trên bếp yếu cho đến bắt đầu sôi. Lấy ra, thêm từng giọt $SnCl_2$ 5% vừa thêm vừa lắc kỹ bình để $SnCl_2$ khử Fe^{3+} cho đến khi dung dịch mẫu mất màu vàng của $FeCl_3$. Thêm dư 5 ~ 6 giọt $SnCl_2$ 5% nữa, lắc đều, để nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm tiếp 6~7ml $HgCl_2$ bão hoà (thêm nhanh, không thêm từng giọt) lắc đều, để yên 5 ~10 phút để $HgCl_2$ oxy hoá Sn^{2+} dư. Quan sát tủa Hg_2Cl_2 . Nếu độ axit của

mẫu thích hợp ($\approx 0,5N$ HCl) rửa Hg_2Cl_2 sẽ có dạng mây.

Rót dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,0050N vào buret. Đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret. Tiếp tục thêm 15ml hỗn hợp axit $H_3PO_4 + H_2SO_4$ và 3~ 4 giọt chỉ thị diphenylaminosunfonat natri 0,1% vào dung dịch mẫu. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,0050N cho đến khi dung dịch mẫu xuất hiện màu tím hoa cà bền trong 30 giây. Đọc kết quả chuẩn độ trên buret.

Làm lặp 3 lần để lấy kết quả trung bình

$$\%Fe \text{ (tổng)} = ?$$

$$\%Fe_2O_3 \text{ (tổng)} = ?$$

Tính tổng hàm lượng sắt của mẫu biểu thị ra %Fe và $\%Fe_2O_3$.

Lượng cân mẫu là 0,5000g. Nước lọc thu được sau khi tách axit silixic đã được định mức thành 250ml.

Chú ý: Thí nghiệm này sử dụng hoá chất độc là $HgCl_2$. Sinh viên cần tuyệt đối tuân theo sự hướng dẫn của cán bộ phòng thí nghiệm. Rửa tay cẩn thận trước khi ra về.

BÀI 4. Xác định hàm lượng oxy hoà tan trong nước bằng phương pháp chuẩn độ iot - thiosunfat

a) Nguyên lý của phương pháp

• Ý nghĩa của việc xác định hàm lượng oxy hoà tan (DO) trong nước

Sự hoà tan oxy khí quyển vào nước tuân theo định luật Henry về sự hoà tan của chất khí vào chất lỏng: ở một nhiệt độ xác định, nồng độ bão hoà của oxy trong nước tỷ lệ thuận với áp suất riêng phần của nó trong pha khí: $C_{\text{oxy bão hoà}} = k \cdot P_{\text{oxy}}$

k: hệ số hấp thụ khí - ở nhiệt độ nhất định, k là hằng số đối với mỗi chất khí và chất lỏng. Trong quá trình ngưng tụ hơi nước, hình thành mây và mưa, oxy khí quyển (có áp suất riêng phần là ~0,21 atm) luôn hoà tan bão hoà trong nước mưa.

Mặt khác, hàm lượng oxy trong nước còn chịu ảnh hưởng của nhiều quá trình hoá học và sinh học như: sự oxy hoá các chất khử vô cơ ($\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{NH}_4^+ \Rightarrow \text{NO}_2^-$; NO_3^- ; $\text{S}^{2-} \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$...), sự phân huỷ chất hữu cơ trong nước nhờ vi khuẩn hiếu khí- tiêu thụ làm nước nghèo oxy; sự quang hợp của tảo- giải phóng làm nước giàu oxy...

Đối với nước mặt (nơi không giàu tảo), hàm lượng oxy hoà tan là một thông số đặc trưng cho hiện trạng nhiễm bẩn chất hữu cơ của nước: nước càng nghèo oxy hoà tan là nước càng ô nhiễm chất hữu cơ, do tốc độ tiêu thụ oxy bởi vi khuẩn phân huỷ chất hữu cơ lớn hơn tốc độ hoà tan bổ xung oxy từ khí quyển vào nước (chỉ diễn ra qua bề mặt của vực nước). Việc xác định hàm lượng oxy hoà tan, cùng với các thông số khác như COD, BOD, sự tiêu thụ KMnO_4 ... cho phép đánh giá mức độ ô nhiễm chất hữu cơ của các vực nước mặt.

Hàm lượng oxy hoà tan trong nước được biểu thị như sau:

Hàm lượng tuyệt đối: số mg oxy hoà tan trong 1 lít nước (mg/L).

Hàm lượng tương đối: trên cơ sở coi hàm lượng oxy hoà tan cực đại (hàm lượng bão hoà) trong nước ở một nhiệt độ nhất định là mức bão hoà 100% tại nhiệt độ đó, độ bão hoà oxy của mẫu nước được tính như sau:

$$\text{Độ bão hoà oxy (\%)} = \frac{\text{DO}_{\text{m.n}} \cdot 100 \cdot 760}{\text{DO}_{\text{b.h}} \cdot P}$$

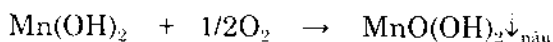
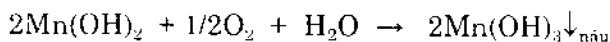
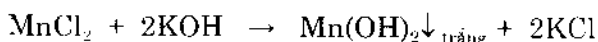
$\text{DO}_{\text{m.n}}$ - Hàm lượng oxy hoà tan của mẫu nước nghiên cứu (mg/L)

$\text{DO}_{\text{b.h}}$ - Hàm lượng oxy bão hoà trong nước tinh khiết (mg/L)- tại nhiệt độ lấy mẫu (tra bảng nồng độ cân bằng của oxy tại áp suất khí quyển $p = 760\text{mmHg}$)

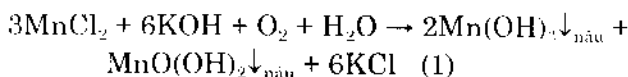
P - Áp suất khí quyển tại vị trí và thời điểm lấy mẫu (mmHg)

• Nguyên lý của phương pháp chuẩn độ iot - thiosunfat natri xác định hàm lượng oxy hoà tan trong nước (phương pháp Winkler)

Trong môi trường axit, ion Mn^{2+} tồn tại bền vững, nhưng trong môi trường kiềm Mn^{2+} bị thuỷ phân và dễ dàng bị oxy hoà tan trong nước oxy hoá thành Mn^{III} , Mn^{IV} . kết tủa dạng $\text{Mn}(\text{OH})_3$ và $\text{MnO}(\text{OH})_2$ màu nâu:

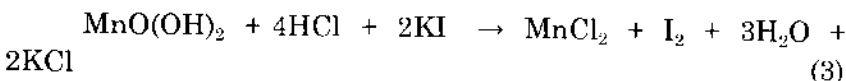
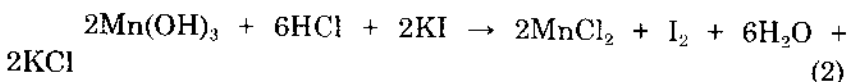


Tổng hợp các phản ứng trên:

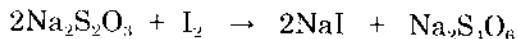


Trong môi trường kiềm, oxy đơn chất hoà tan trong nước oxy hoá Mn^{2+} và chính nó bị chuyển thành hợp chất với Mn^{III} , Mn^{IV} (kết tủa $\text{Mn}(\text{OH})_3$ và $\text{MnO}(\text{OH})_2$). Vì vậy, phản ứng (1) được gọi là phản ứng cố định oxy hoà tan. Để thực hiện hoàn toàn phản ứng này, người ta thêm vào mẫu nước một lượng dư dung dịch muối Mn^{II} (MnCl_2 hoặc MnSO_4) và dung dịch hỗn hợp $\text{KOH} + \text{KI}$.

Tiếp theo, dùng axit mạnh để axit hoá mẫu nước, lập tức các hydroxit mangan bị hoà tan giải phóng Mn^{3+} , Mn^{4+} ra dung dịch, lúc này do dung dịch có sẵn chất khử là I^- , Mn^{3+} và Mn^{4+} bị khử thành Mn^{2+} đồng thời oxy hoá I^- giải phóng ra iot đơn chất:



Các phản ứng (1) và (2), (3) cho thấy: đầu tiên, trong môi trường kiềm, oxy hoà tan trong nước oxy hoá Mn^{2+} thành Mn^{III} , Mn^{IV} (kết tủa $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$) sau đó, trong môi trường axit, Mn^{3+} , Mn^{4+} lại oxy hoá I^- thành I_2 và trở lại thành Mn^{2+} như ban đầu. Như vậy, thực chất là oxy hoà tan trong nước đã oxy hoá I^- thành I_2 . Số đương lượng iot được giải phóng chính bằng số đương lượng oxy hoà tan có trong mẫu nước. Chuẩn độ xác định được lượng iot này là xác định được oxy hoà tan trong mẫu nước (đây là phép chuẩn độ thay thế). Phản ứng chuẩn độ:



Điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ được xác định bằng chỉ thị hồ tinh bột như sau:

Tiến hành chuẩn độ iot bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tiêu chuẩn cho đến khi iot đã bị khử gần hết, dung dịch mẫu chỉ còn màu vàng nhạt mới thêm chỉ thị hồ tinh bột, dung dịch sẽ xuất

hiện màu xanh đặc trưng (màu xanh của I_3^- hấp phụ vào keo và huyền phù tinh bột). Tiếp tục chuẩn độ cho đến mất màu xanh - lượng I_3^- đã hấp phụ vào tinh bột bị thiosunfat natri khử nốt là đạt đến điểm tương đương của quá trình chuẩn độ.

Phương pháp này do L.W. Winkler đề xuất từ năm 1914, đến nay đã có nhiều cải tiến nhưng vẫn được gọi là "phương pháp Winkler xác định oxy hoà tan". Đây là phương pháp tiêu chuẩn để xác định DO.

Sinh viên tự tính đương lượng của oxy và lập công thức tính hàm lượng oxy hoà tan trong nước biểu thị bằng mg/L.

DO (mg/L) = ? (tham khảo phần 2.1.1.4.)

Thể tích mẫu nước đã lấy để xác định DO là

$$V_{\text{nước}} = V_{\text{lo}} - V_{\text{hoà chất cố định oxy}}$$

V_{lo} : dung tích lọ đã lấy mẫu nước để cố định oxy hoà tan (ml).

$V_{\text{hoà chất cố định oxy}}$: số ml hoá chất đã thêm vào mẫu để cố định oxy hoà tan.

Sau khi tính kết quả phân tích, tra bảng nồng độ cân bằng của oxy (trong nước tinh khiết) để tính độ bão hoà oxy thực tế của mẫu nước (%).

Độ bão hoà oxy (%) = ?

Yêu cầu: Sinh viên hiểu được nguyên lý và các bước thí nghiệm để xác định hàm lượng oxy hoà tan trong nước bằng phương pháp chuẩn độ iot- thiosunfat, hiểu được cơ chế chỉ thị điểm tương đương của hồ tinh bột trong phép chuẩn độ iot.

b) Thực hành

• Chuẩn bị dụng cụ

Lọ oxy và xác định dung tích của lọ: Để xác định oxy hoà

tan cần dùng lọ có nút kín để thực hiện phản ứng cố định oxy gọi là lọ oxy. Có thể dùng lọ thuỷ tinh có nút nhám tốt hoặc lọ nhựa có dung tích 150~300ml. Nếu dùng lọ thuỷ tinh nút nhám thì phần đáy của nút cần được mài vát để sau khi lấy đầy nước và thêm 1~2ml các dung dịch hoá chất để cố định oxy, rồi đẩy nút lại, thì nước trào ra ngoài lọ theo chiều vát của nút và trong lọ không có bọt khí. Dung tích chính xác của lọ là phần không gian trong lọ đã được đẩy nút, được xác định bằng cách cân nước cất như sau: trước tiên cân lọ không và nút, sau đó rót nước cất vào lọ cho đầy tràn, dùng nút đẩy vát đẩy lại, sao cho trong lọ không có bọt khí, lau khô nước bên ngoài lọ rồi cân lại. Lấy hiệu hai lần cân chia cho tỷ trọng của nước cất (ở nhiệt độ phòng thí nghiệm) để tính dung tích của lọ (dùng cân kỹ thuật). Cần đánh số thứ tự cho cả lọ và nút và xác định dung tích của từng lọ, ghi vào sổ phân tích trước khi đi thực địa lấy mẫu. Nếu dùng lọ nhựa được sản xuất đồng loạt theo một khuôn thì có thể chỉ cần xác định dung tích một số lọ rồi lấy giá trị trung bình của chúng.

• Chuẩn bị hoá chất

1. Dung dịch MnCl_2 hoặc MnSO_4 (~bão hoà): Cân 42,5g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hoặc 48g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hoà tan vào 100ml nước cất, nếu dung dịch đục thì lọc.

2. Dung dịch hỗn hợp KOH + KI (NaI) hoặc NaOH + KI (NaI):

+ Cân 15g KI hoặc 13,6g NaI trắng (nếu hoá chất có màu vàng tức là ít nhiều đã bị oxy trong không khí oxy hoá thành iot đơn chất, cần tinh chế lại bằng cách dùng cồn etylic 99,5% (cồn tuyệt đối) rửa muối KI hoặc NaI cho đến trắng, sau đó làm khô trong bình hút ẩm). Hoà tan bằng 20ml nước cất $\Rightarrow$ dung dịch 1.

+ Cân 50g NaOH hoặc 70g KOH hoà tan vào 70ml nước cất $\Rightarrow$ dung dịch 2.

Rót dung dịch 1 vào dung dịch 2 khuấy đều, thêm nước cất cho đạt 100ml. Nếu dung dịch thu được bị đục thì để yên cho lắng rồi gạn lấy phần trong (không được lọc). Đựng dung dịch thu được trong lọ thủy tinh nâu, nút nhám tốt.

3. Dung dịch HCl 1:1

4. Dung dịch hồ tinh bột 0,5%: Cân 2g tinh bột tan, hoà đều trong 30ml nước cất nguội. Đun sôi 370ml nước cất rồi rót cốc tinh bột vào, khuấy kỹ.

5. Dung dịch KI 10%: Cân 10g KI trắng hoà tan vào 100ml nước cất. Đựng dung dịch trong lọ thủy tinh nâu, nút nhám tốt.

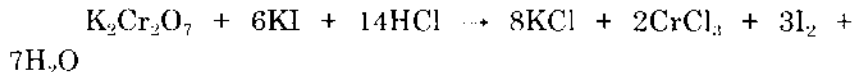
6. Dung dịch tiêu chuẩn gốc $K_2Cr_2O_7$ 0,1000N:

Cân chính xác một lượng $K_2Cr_2O_7$ (pA) đã sấy khô ở 140 ~ 150 °C sao cho khi hoà tan và định mức thành 1lít, thu được dung dịch 0,1000N

$$G_{K_2Cr_2O_7} = ? \quad (\text{tham khảo phần 2.1.1.7. mục b})$$

$$M_{K_2Cr_2O_7} = 294,19g \quad E_{K_2Cr_2O_7} = ?$$

Đương lượng của $K_2Cr_2O_7$ tính theo phản ứng sau:



7. Dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,0100N: pha loãng 10 lần dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,1000N.

8. Dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3 \approx 0,01N$

Cân gần đúng (cân trên cân kỹ thuật) một lượng $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sao cho khi pha thành 1lít được dung dịch $Na_2S_2O_3 \approx 0,01N$

$$G_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = ? \quad (\text{tham khảo phần 2.1.1.7. mục b})$$

Đương lượng của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tính theo phản ứng chuẩn độ.

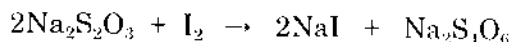
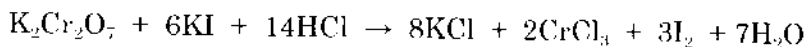
$$Eq_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = ? \quad M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248,2\text{g}$$

Hoà tan lượng muối thiosunfat natri đã cân và 0,1g Na_2CO_3 thành 1 lít dung dịch bằng nước cất, khuấy kỹ để thu được dung dịch đồng nhất.

• **Xác định nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:**

Rót dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vào buret. Đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret.

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 25ml dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0100N vào bình tam giác 250ml. Thêm 1,5ml dung dịch KI 10%, thêm 5ml dung dịch HCl 1/1, lắc đều. Lập tức tiến hành nhỏ giọt dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vào bình tam giác cho đến khi dung dịch chỉ còn màu vàng nhạt. Thêm 2~ 3ml dung dịch hồ tinh bột 0,5%, dung dịch xuất hiện màu xanh. Tiếp tục chuẩn độ cho đến khi dung dịch mất màu xanh. Đọc thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã tiêu tốn.



$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Làm lặp lại vài lần thí nghiệm này để xác định chính xác nồng độ của dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

• **Xác định hàm lượng oxy hoà tan của mẫu nước**

1) Lấy mẫu nước vào lọ và cố định oxy hoà tan (làm tại

hiện trường lấy mẫu)

Tráng lọ oxy 2 lần bằng mẫu nước, nghiêng lọ, từ từ rót mẫu nước vào lọ cho đến đầy tràn, sao cho không có bọt khí bám trên thành lọ.

Cố định oxy hoà tan: Thêm vào lọ mẫu nước 1~ 2ml dung dịch muối Mn^{II} ($MnCl_2$ hoặc $MnSO_4$) và 1~ 2ml dung dịch $KOH + KI$, thêm muối Mn^{II} trước, hỗn hợp kiềm + KI thêm sau. Thêm hai dung dịch này bằng pipet: phải cắm sâu pipet vào lọ mẫu nước, ít nhất đến quá nửa chiều cao của lọ, rồi mới vừa cho dung dịch hoá chất chảy ra khỏi pipet vừa rút pipet lên. Cần thận đây nút lọ mẫu sao cho không có bọt khí trong lọ. Đảo lọ 10 lần để làm cho hoá chất hòa đều vào mẫu nước và oxy hoà tan trong mẫu nước được cố định hoàn toàn trong tua các hydroxit mangan. Để yên lọ cho tua của các hydroxit mangan lắng xuống. Mẫu nước càng giàu oxy hoà tan, kết tua càng có màu nâu đậm và ngược lại.

Cần chú ý, mỗi hoá chất phải lấy bằng pipet riêng, không được lẫn pipet của lọ hoá chất này sang lọ hoá chất kia. Nếu lọ oxy có dung tích < 200ml thì mỗi hoá chất lấy 1ml, nếu dung tích lọ lớn (200 ~ 400ml) mỗi hoá chất cần lấy 1,5 ~ 2ml.

$$V_{\text{nước}} = V_{\text{lọ}} - V_{\text{hoá chất}}$$

Xếp lọ mẫu đã cố định oxy vào hòm, đậy nắp hòm và chèn cẩn thận để khỏi bật nút lọ khi vận chuyển mẫu về phòng thí nghiệm.

2) Chuẩn độ mẫu nước đã cố định oxy

Khi tua các hydroxit mangan trong lọ mẫu đã lắng xuống và chiếm khoảng 1/5 dung tích của lọ là lúc có thể làm tiếp thí nghiệm (không nên để quá 24 h): cẩn thận mở nút lọ mẫu sao cho tua không bị vẩn lên. Gạn bỏ bớt dung dịch trong ở phần

trên (không còn oxy hoà tan) cho đến còn khoảng 60~ 80ml, thêm 15 ~ 20ml HCl 1/1 để hoà tan các hydroxit mangan và đảm bảo độ axit cần thiết cho phản ứng chuẩn độ là 15 ~20ml HCl 1/1 trong 100ml dung dịch. Nếu khi cố định oxy đã dùng dung dịch hỗn hợp kiềm + KI nhiều hơn 1ml (1,5 hoặc 2ml) thì cần thêm 2ml HCl 1/1 nữa. Đậy nút lọ, lắc kỹ cho các hydroxit mangan tan hết và oxy hoá KI, giải phóng lượng iot đơn chất tương đương với oxy hoà tan của mẫu nước.

Rót dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vào buret. Đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret.

Mở nút lọ mẫu, rót dung dịch mẫu ra bình tam giác, lập tức chuẩn độ mẫu bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Trong quá trình chuẩn độ, thể tích dung dịch tăng lên, do đó, cứ chuẩn hết 10ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ thì cần thêm 1~2ml HCl 1/1 để đủ độ axit cần thiết cho phản ứng chuẩn độ. Tiến hành chuẩn độ như vậy cho đến màu vàng nhạt, thêm 2~ 3ml dung dịch hồ tinh bột 0,5%, lắc đều, dung dịch có màu xanh đặc trưng, tiếp tục chuẩn độ cho đến mất màu xanh. Rót khoảng 50ml dung dịch mẫu trở lại lọ đã cố định oxy, màu xanh sẽ lại xuất hiện do trong lọ vẫn còn một lượng nhỏ iot. Tiếp tục nhỏ từng giọt dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vào lọ mẫu và lắc kỹ cho đến mất màu xanh bên trong 30 giây.

Đọc thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã tiêu tốn.

Làm lặp vài lần thí nghiệm để lấy kết quả trung bình

Tính hàm lượng oxy hoà tan của mẫu nước biểu thị bằng mg/L.

Tra bảng tìm hàm lượng oxy khí quyển hoà tan bão hoà (nồng độ cân bằng) trong nước tinh khiết và tính độ bão hoà oxy thực tế của mẫu nước (%).

Chú ý:

+ Sau khi cố định oxy, lọ mẫu cần được đậy nút thật kín để ngăn oxy khí quyển tiếp tục hoà tan vào mẫu và tham gia phản ứng cố định oxy, gây sai số dương.

+ Mặc dù axit không tham gia phản ứng chuẩn độ nhưng nhất thiết phải đảm bảo độ axit khi chuẩn độ là 15~20ml HCl 1/1 trong 100ml dung dịch để phản ứng xảy ra nhanh, nhờ đó mới có thể xác định đúng điểm tương đương của quá trình chuẩn độ.

+ Ở môi trường trung tính và kiềm, oxy phân tử không oxy hoá được I⁻ thành iot đơn chất, tuy vậy trong môi trường axit mạnh, oxy phân tử hoà tan trong nước có thể oxy hoá I⁻ như sau:
$$\text{O}_2 + 4\text{HI} \rightarrow 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 gây sai số dương. Vì vậy, khi đã thêm axit vào mẫu để hoà tan các hydroxit mangan và giải phóng iot, cần lập tức rót mẫu ra bình tam giác và chuẩn độ ngay. Sau khi đã chuẩn độ đến mất màu xanh, lại rót mẫu vừa chuẩn độ vào lọ đã cố định oxy và tiếp tục chuẩn độ nốt lượng iot còn trong lọ mẫu, không nên dùng nước cất rất giàu oxy để tráng rửa lọ mẫu (đã thêm axit để hoà tan các hydroxit mangan) vào bình tam giác rồi mới chuẩn độ.

+ Chuẩn độ cho đến màu vàng rất nhạt mới thêm hồ tinh bột. Nếu thêm hồ tinh bột sớm, khi nồng độ I₂ trong dung dịch còn lớn (màu vàng đậm), I₂ sẽ bị hấp phụ chặt vào keo và huyền phù tinh bột, do đó khó bị Na₂S₂O₃ khử, màu xanh mất đi chậm sẽ gây ra sai số dương.

+ Chỉ thị hồ tinh bột không bền, mùa hè chỉ dùng được khoảng một tuần. Có thể thêm 5mg HgI₂ vào 500ml dung dịch tinh bột để ngăn vi khuẩn làm hỏng dung dịch.

+ Khi tính độ bão hoà oxy của mẫu nước, nếu không có số liệu về áp suất khí quyển tại vị trí và thời điểm lấy mẫu thì có thể coi P = 760mmHg để tính bởi vì áp suất khí quyển trong tầng đối lưu là tương đối đồng đều và luôn xấp xỉ 760mmHg.

**Nồng độ cân bằng của oxy tại áp suất khí quyển p = 760mmHg
(theo TCVN 5499-1995)**

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ oxy hoà tan (mg/L)									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,23
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,52	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,46	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	10,82	10,80	10,77
11	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
12	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
13	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
14	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
15	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63
16	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44	9,42
17	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
18	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
19	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	8,90	8,88	8,86
20	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
21	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
22	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
23	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
24	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,10	8,08	8,07	8,05	8,04
25	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
26	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
27	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
28	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
29	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31

2.1.2.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức

BÀI 5. Xác định tổng độ cứng và xác định hàm lượng Ca^{2+} , Mg^{2+} trong nước tự nhiên bằng phương pháp chuẩn độ EDTA

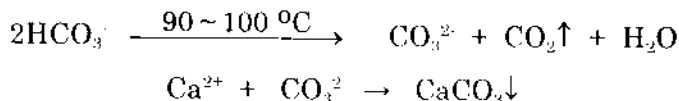
a) Nguyên lý của phương pháp

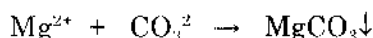
• Độ cứng của nước

Trong nước lục địa, Ca^{2+} và Mg^{2+} là hai cation thường có hàm lượng lớn nhất. Về tính chất hoá học các cation kiềm thổ (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) có khả năng hình thành các muối khó tan như: muối photphat, florua, cacbonat, oxalat và nhiều muối hữu cơ... Vì vậy, tổng hàm lượng các cation kiềm thổ hoà tan trong nước được gọi là tổng độ cứng hoặc độ cứng tổng cộng, thông thường được gọi ngắn gọn là độ cứng của nước.

Độ cứng của nước được phân loại theo cation kiềm thổ như: độ cứng canxi, độ cứng magie...; phân loại theo anion: *độ cứng cacbonat* là tổng hàm lượng các kim loại kiềm thổ tồn tại ở dạng muối cacbonat và bicarbonat, và *độ cứng phi cacbonat* là tổng hàm lượng các kim loại kiềm thổ tồn tại ở dạng các muối khác trừ muối cacbonat và bicarbonat. Cách phân loại theo độ bền nhiệt của các dạng muối của kiềm thổ trong nước (thực chất cũng là phân loại theo các anion) có ý nghĩa thực tiễn hơn:

Độ cứng tạm thời là phần độ cứng được giảm khi đun sôi nước. Ion HCO_3^- là ion kém bền nhiệt, khi đun sôi nó dễ dàng bị nhiệt phân, làm tăng hàm lượng CO_3^{2-} trong nước, gây ra sự kết tủa các muối cacbonat kiềm thổ, làm giảm độ cứng:





Theo định nghĩa trên, độ cứng tạm thời là thông số phải được xác định bằng thực nghiệm (đun sôi nước). Tuy nhiên, một cách gần đúng, có thể coi độ cứng cacbonat là độ cứng tạm thời (gọi là độ cứng tạm thời theo tính toán).

Độ cứng vĩnh cửu là phần độ cứng còn lại sau khi đã đun sôi nước để loại trừ độ cứng tạm thời. Tuy nhiên, một cách gần đúng, cũng có thể coi độ cứng phi cacbonat là độ cứng vĩnh cửu (gọi là độ cứng vĩnh cửu theo tính toán).

Khi nước có $\text{pH} \leq 9$, có thể coi độ kiềm hydroxit bằng 0, tổng độ kiềm của nước bằng độ kiềm cacbonat. Trong các trường hợp thường gặp này, tương quan giữa tổng độ cứng, tổng độ kiềm và các loại độ cứng như sau:

Khi Tổng độ cứng < Tổng độ kiềm: toàn bộ các cation kiềm thổ hoà tan trong nước tồn tại dạng muối cacbonat và bicacbonat, thuộc độ cứng cacbonat, vì vậy độ cứng phi cacbonat (độ cứng vĩnh cửu) = 0, và:

Độ cứng tạm thời $\approx$ Tổng độ cứng

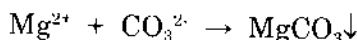
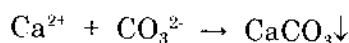
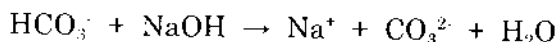
Khi Tổng độ cứng > Tổng độ kiềm: ngoài phần tồn tại dạng muối cacbonat và bicacbonat, các cation kiềm thổ còn tồn tại ở dạng bền vững và có độ hoà tan lớn là dạng các muối clorua, sunfat và nitrat, tức là mẫu nước có độ cứng phi cacbonat (độ cứng vĩnh cửu) > 0, nước có cả hai loại độ cứng: cacbonat và phi cacbonat. Trường hợp này, độ cứng cacbonat chính bằng độ kiềm vì vậy:

Độ cứng tạm thời (theo tính toán) = Độ kiềm

Độ cứng vĩnh cửu (theo tính toán) = Tổng độ cứng - Độ kiềm

Nước có độ cứng cao nhưng độ cứng tạm thời chiếm tỷ

phần lớn hơn độ cứng vĩnh cửu là loại nước có thể dễ dàng làm giảm độ cứng bằng cách đun sôi hoặc thêm NaOH để nâng pH nước, làm cho Ca^{2+} , Mg^{2+} kết tủa muối cacbonat:



Nước có hàm lượng các cation kiềm thổ cao được gọi là nước cứng. Nước cứng bất lợi cho nhiều mục đích sử dụng khác nhau.

Tổng độ cứng của nước được biểu thị bằng tổng số mili đương lượng các cation kiềm thổ hoà tan trong 1lít nước (mEq/L) hoặc tính chuyển ra khối lượng CaCO_3 hoặc CaO (mg/L). Sau đây là thang đánh giá độ cứng của nước:

Tổng độ cứng		Đánh giá độ cứng của nước
mEq/L	mgCaCO ₃ /L	
0 ~ 1,5	0 ~ 75	Nước rất mềm
> 1,5 ~ 3,0	> 75 ~ 150	Nước mềm
> 3,0 ~ 6,0	> 150 ~ 300	Nước hơi cứng (cứng nhẹ)
> 6,0 ~ 9,0	> 300 ~ 450	Nước cứng
> 9,0	> 450	Nước rất cứng

Các tiêu chuẩn cho phép về độ cứng của nước uống:

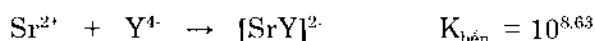
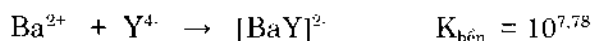
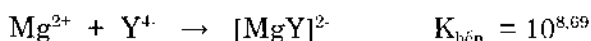
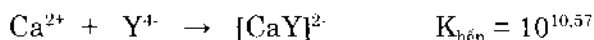
Thông số chất lượng nước	TC nước uống của WHO (1984)	TC của Bộ Y tế Việt Nam (2002)
Độ cứng (mgCaCO ₃ /L)	500	300

WHO: Tổ chức Y tế Thế giới.

Trong điều kiện có thể, nên dùng nước có độ cứng <300mg CaCO₃/L (nước mềm ~ cứng nhẹ) để ăn uống.

• ***Nguyên lý phương pháp chuẩn độ complexon xác định tổng độ cứng của nước lợ địa***

Ở pH 10, các cation kiềm thổ phản ứng với EDTA tạo những ion phức bền vững và không màu:



(ở pH 10 complexon III tồn tại chủ yếu ở dạng Y⁴⁻)

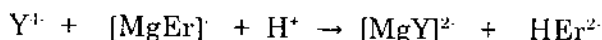
Phản ứng này xảy ra nhanh ngay cả ở nhiệt độ thường, vì vậy ở pH 10, có thể dùng dung dịch EDTA tiêu chuẩn để trực tiếp chuẩn độ xác định tổng hàm lượng các cation kiềm thổ của mẫu nước, tức là xác định được tổng độ cứng của mẫu nước.

Nhận biết điểm tương đương bằng chỉ thị kim loại: eriocrom đen T viết tắt là EBT (Eriocrom Black T) hoặc ET00. Cơ chế nhận biết điểm tương đương như sau: Chỉ thị EBT là một axit hữu cơ có dạng H₄Er (Er: ký hiệu gốc axit). Ở pH 7 ~ 11, axit này tồn tại trong dung dịch dạng HEr²⁻ có màu xanh. Ở pH 10 chỉ thị này tạo ion phức màu đỏ nho với Mg²⁺:



Ion phức này kém bền hơn ion phức của các kim loại kiềm thổ với EDTA, vì vậy khi tiến hành chuẩn độ dung dịch mẫu có chứa các cation kiềm thổ bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn, đầu tiên EDTA tạo phức với Ca²⁺, Mg²⁺... tự do trong dung dịch, khi đã hết Ca²⁺, Mg²⁺... tự do, EDTA phá huỷ ion phức của chỉ thị và

Mg^{2+} ($[MgEr]^-$ có màu đỏ nho) để tạo phức nốt với Mg^{2+} , giải phóng ra chỉ thị tự do làm cho dung dịch chuyển từ đỏ sang xanh :



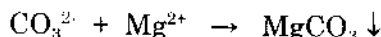
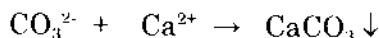
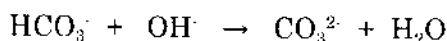
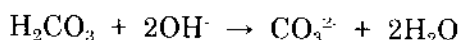
Màu đỏ nho

Màu xanh

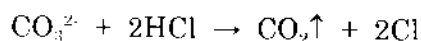
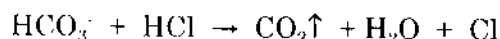
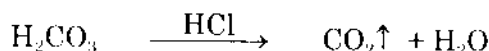
Điểm kết thúc chuẩn độ là khi màu dung dịch chuyển từ đỏ nho sang xanh.

Chỉ thị này dễ bị oxy hoà tan trong nước oxy hoá, vì vậy cần thêm một lượng nhỏ chất khử vào dung dịch mẫu để đảm bảo môi trường khử. Chất khử thường dùng là hydroxylamin clohydric ($NH_2OH \cdot HCl$).

Để đảm bảo pH 10 cho phản ứng chuẩn độ, dung dịch đệm pH 10 được thêm vào mẫu ngay trước khi chuẩn độ, nhưng khi thêm dung dịch đệm, nếu mẫu có hàm lượng kim loại kiềm thổ và H_2CO_3 , HCO_3^- cao, sẽ xảy ra phản ứng kết tủa muối cacbonat như sau:



Làm cho kết quả chuẩn độ xác định tổng độ cứng sẽ mang sai số âm. Vì vậy, trước khi thêm dung dịch đệm (pH 10), cần phải axit hoá mẫu nước bằng HCl và đun sôi vài phút để đuổi cacbonat của mẫu nước:



Ở pH 10, một số kim loại vi lượng trong nước như: Mn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ... cũng tạo phức với EDTA như các cation kiềm thổ (tốc độ phản ứng có thể chậm hơn). Để che các ion này, có thể thêm một lượng nhỏ dung dịch muối sunfua (Na_2S ; $(NH_4)_2S$) để kết tủa hoặc muối xianua (KCN ; $NaCN$) để tạo phức với chúng. Tuy vậy, hàm lượng các kim loại trên trong nước thường rất nhỏ, đa số trường hợp có thể bỏ qua.

Trong phản ứng tạo phức với EDTA, một cation kim loại luôn luôn kết hợp với một phân tử EDTA, nhưng theo qui ước trong nghiên cứu hoá học nước, đương lượng của các cation kiềm thổ bằng 1/2 mol của chúng, vì vậy đương lượng của EDTA cũng được tính bằng 1/2 mol.

Sinh viên tự lập công thức tính tổng độ cứng của nước biểu thị mEq/L và $mgCaCO_3/L$.

• Nguyên lý phương pháp chuẩn độ EDTA xác định hàm lượng Ca^{2+} trong nước tự nhiên

Ở pH ≥ 12 , ion Mg^{2+} thuỷ phân hình thành $Mg(OH)_2$ không tạo ion phức với EDTA nữa. Các cation kiềm thổ khác vẫn tạo các ion phức bền vững với EDTA, vì vậy có thể tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn ở pH ≥ 12 để xác định hàm lượng canxi của mẫu nước (thực chất là tổng hàm lượng Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} nhưng trong nước lục địa, hàm lượng Ca^{2+} thường lớn, hàm lượng Ba^{2+} và Sr^{2+} lại rất nhỏ ($< 1mg/L$), thường không lớn hơn sai số của phép chuẩn độ, vì vậy có thể coi kết quả chuẩn độ EDTA ở pH này là hàm lượng Ca^{2+} của mẫu nước).

Chỉ thị kim loại thường được dùng trong phép chuẩn độ này là murexit hoặc fluorexon. Ở pH ≥ 12 , chỉ thị murexit tự do có màu tím hoa cà, ion phức murexit- canxi có màu hồng. Thêm murexit vào mẫu nước, mẫu nước có màu hồng của ion phức

murexit- canxi. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch EDTA, đầu tiên EDTA tạo phức với Ca^{2+} tự do trong mẫu nước, khi vừa hết Ca^{2+} tự do, EDTA phá huỷ ion phức murexit-canxi để tạo phức nốt với Ca^{2+} , giải phóng ra chỉ thị murexit tự do có màu tím hoa cà. Điểm kết thúc chuẩn độ là khi dung dịch mẫu chuyển từ màu hồng sang màu tím hoa cà.

Chỉ thị fluorexon ở $\text{pH} \geq 12$ có màu hồng, ion phức fluorexon-canxi có màu xanh huỳnh quang. Cơ chế chỉ thị điểm tương đương tương tự như trên. Điểm kết thúc chuẩn độ là khi dung dịch mẫu chuyển từ màu xanh huỳnh quang sang màu hồng (mất ánh xanh huỳnh quang).

Để đảm bảo $\text{pH} \geq 12$ cho phản ứng chuẩn độ, cần thêm dung dịch kiềm mạnh (KOH hoặc NaOH) vào mẫu ngay trước khi chuẩn độ. Để tránh canxi kết tủa dưới dạng muối cacbonat không tham gia phản ứng chuẩn độ, cũng cần axit hoá mẫu nước và đun sôi để loại trừ cacbonat của mẫu nước trước khi thêm dung dịch kiềm.

Sinh viên tự lập công thức tính hàm lượng Ca^{2+} của mẫu nước biểu thị mEq/L và mg/L .

Từ hai kết quả xác định tổng độ cứng và xác định riêng hàm lượng Ca^{2+} , có thể tính được hàm lượng Mg^{2+} của mẫu nước. Sinh viên tự lập công thức tính hàm lượng Mg^{2+} biểu thị mEq/L và mg/L (tham khảo phần 2.1.1.4).

Yêu cầu: Sinh viên hiểu được ứng dụng của phản ứng tạo phức giữa complexonIII với các cation kim loại kiềm thổ để thực hiện phép chuẩn độ trực tiếp xác định tổng độ cứng và xác định riêng hàm lượng Ca^{2+} của nước lợ địa, hiểu được cơ chế chỉ thị điểm tương đương của chỉ thị kim loại trong chuẩn độ complexon.

b) Thực hành

• Chuẩn bị hoá chất

1. Dung dịch HCl 1:1
2. Dung dịch đệm pH 10: Cân 35g NH_4Cl hoà tan vào 500ml nước cất, thêm vào đó 285ml dung dịch NH_3 đậm đặc (25%), thêm nước cất đến 1lít, khuấy đều.
3. Dung dịch hydroxylamin clohydric ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) 5%
4. Dung dịch Na_2S hoặc KCN 3%
5. Chỉ thị EBT (ET00) 1% trong KCl khô: cân 0,5g ericrom đen T, cho vào cối sứ, nhẹ nhàng nghiền từng lượng nhỏ chỉ thị với KCl hoặc NaCl đã sấy khô ở $100 \sim 110^\circ\text{C}$ cho đến hết chỉ thị và 50g muối, trộn đều, cất trong lọ thủy tinh nút nhám.
6. Dung dịch KOH hoặc NaOH 10% - khi dùng mỗi pha.
7. Chỉ thị murexit hoặc fluorexon 1% trong KCl khô: chuẩn bị tương tự như chỉ thị ET00.

8. Dung dịch EDTA tiêu chuẩn gốc 0,1000N:

Cân chính xác một lượng EDTA tinh khiết phân tích đã sấy khô ở 80°C trong 2h, sao cho khi pha vào bình định mức 1lít, thu được dung dịch EDTA 0,1000N

$$G_{\text{EDTA}} = ? \quad (\text{tham khảo phần 2.1.1.7. mục b})$$

$$M_{\text{EDTA}} = 372,24\text{g} \quad E_{\text{qEDTA}} = ?$$

9. Dung dịch chuẩn độ EDTA 0,0100N: pha loãng 10 lần dung dịch trên. Dùng bình định mức và pipet một vạch.

• Xác định tổng độ cứng của nước

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 50ml mẫu nước vào bình tam giác 250ml. Thêm 5 ~ 8 giọt HCl 1/1, đun sôi 2~ 3phút

để đuổi H_2CO_3 và phân huỷ HCO_3^- , CO_3^{2-} trong mẫu nước.

Để nguội đến nhiệt độ phòng, thêm 10ml dung dịch đệm pH 10, 5~ 8 giọt dung dịch hydroxylamin clohydric 5%, 5~8 giọt dung dịch Na_2S 3%, lắc đều. Thêm một lượng nhỏ chỉ thị EBT, dung dịch có màu đỏ nho.

Rót dung dịch chuẩn EDTA 0,0100N vào buret, đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret.

Tiến hành chuẩn độ mẫu bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ đỏ nho sang xanh. Đọc thể tích dung dịch chuẩn EDTA đã tiêu tốn.

Làm lặp lại vài lần để lấy kết quả trung bình.

Tính tổng độ cứng của mẫu nước biểu thị mEq/L và mgCaCO_3/L .

Chú ý: Nếu đã dùng KCN (hoặc NaCN) thì cần lưu ý: axit xianhydric (HCN) rất dễ bay hơi và rất độc. Vì vậy, nhất thiết phải thêm KCN sau khi đã thêm dung dịch đệm pH 10, nếu thêm KCN khi mẫu đang là môi trường axit, lập tức HCN sẽ hình thành và bay hơi. Khi thải dung dịch và rửa dụng cụ sau khi làm thí nghiệm cũng cần chú ý điều này: không thải cùng một lúc dung dịch mẫu có chứa xyanua với các loại axit. Rửa tay cẩn thận sau khi làm xong thí nghiệm.

• Xác định hàm lượng Ca^{2+} , Mg^{2+} của mẫu nước

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 50ml mẫu nước vào bình tam giác 250ml. Thêm 5 ~ 8 giọt HCl 1/1, đun sôi 2~ 3phút để đuổi cacbonat trong mẫu nước. Lấy ra khỏi bếp, để nguội đến nhiệt độ phòng.

Rót dung dịch chuẩn EDTA vào buret, đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret.

Thêm vào dung dịch mẫu đã nguội 10~15ml dung dịch KOH hoặc NaOH 10% mỗi pha, lắc đều. Thêm một lượng nhỏ chỉ thị fluorexon, lắc đều, dung dịch xuất hiện màu xanh huỳnh quang. Bắt đầu tiến hành chuẩn độ Ca^{2+} trong mẫu bằng dung dịch EDTA tiêu chuẩn cho đến khi dung dịch mất màu xanh huỳnh quang, chuyển sang màu hồng. Đọc thể tích dung dịch chuẩn EDTA đã tiêu tốn.

Làm lặp vài lần để lấy kết quả trung bình.

Tính hàm lượng Ca^{2+} của mẫu nước biểu thị mEq/L và mg/L.

Từ hai kết quả xác định tổng độ cứng và hàm lượng Ca^{2+} của mẫu nước tính hàm lượng Mg^{2+} của mẫu nước biểu thị mEq/L và mg/L.

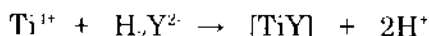
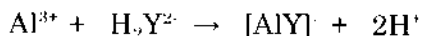
BÀI 6. Xác định hàm lượng Al_2O_3 tổng số trong mẫu địa chất bằng phương pháp chuẩn độ EDTA

a) Nguyên lý của phương pháp

Tương tự việc xác định hàm lượng sắt, hàm lượng Al_2O_3 trong mẫu đá (đất), khoáng sản, cũng được xác định từ dung dịch nước lọc thu được khi lọc kết tủa axit silixic. Trong dung dịch nước lọc này, Al_2O_3 và TiO_2 trong mẫu đã được hòa tan và tồn tại dạng muối clorua (AlCl_3 , TiCl_4).

Bài thực hành này giới thiệu phương pháp chuẩn độ EDTA để xác định tổng hàm lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (tính ra $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ được gọi là Al_2O_3 tổng số) từ dung dịch nước lọc sau tách silic.

Cơ sở của phương pháp này là: ở khoảng pH 4 ~ 6, Al^{3+} và Ti^{4+} phản ứng với complexon III tạo các ion phức bền vững $[\text{AlY}]^-$ và $[\text{TiY}]$:



Nhưng các phản ứng này xảy ra chậm và không có chỉ thị màu thích hợp, vì vậy không thể trực tiếp chuẩn độ Al^{3+} , Ti^{4+} bằng EDTA được. Phương pháp chuẩn độ thay thế giới thiệu dưới đây cho phép xác định tổng hàm lượng Al_2O_3 và TiO_2 (tính ra $\%\text{Al}_2\text{O}_3$) với độ chính xác cao, hiện đang được áp dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm của ngành địa chất.

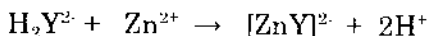
Phép xác định này được tiến hành theo các bước sau:

- Thêm vào dung dịch mẫu một lượng EDTA, sao cho EDTA tạo phức với toàn bộ lượng Al^{3+} , Fe^{3+} và Ti^{4+} có trong dung dịch mẫu và còn dư.
- Đảm bảo pH thích hợp cho Al^{3+} , Fe^{3+} và Ti^{4+} phản ứng

hoàn toàn với EDTA như sau: trung hòa dung dịch mẫu bằng dung dịch NH_3 1:1 cho đến chuyển màu methyl da cam (hồng $\rightarrow$ vàng)- dung dịch mẫu đã đạt pH $\sim 4,4$. Sau đó, thêm 20ml dung dịch đệm pH 5 ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) để dung dịch mẫu có pH 5

- Đun sôi dung dịch mẫu để Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} tạo phức hoàn toàn với EDTA.

- Tiến hành chuẩn độ để làm mất lượng EDTA dư bằng dung dịch axetat kẽm với chỉ thị xylenol da cam:



Hằng số bền của ion phức $[\text{ZnY}]^{2-}$ và $[\text{AlY}]^-$ xấp xỉ nhau:

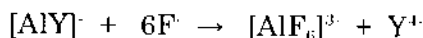
$$K_{\text{bền } [\text{ZnY}]^{2-}} = 10^{16,3} ; \quad K_{\text{bền } [\text{AlY}]^-} = 10^{16,1}$$

Phản ứng này xảy ra nhanh ngay cả ở nhiệt độ thường. Bước này cần tiến hành chuẩn xác bằng cách chuẩn độ (nhưng không cần dọc thể tích dung dịch muối kẽm tiêu tốn). Lượng muối kẽm thêm vào phải vừa đủ để phản ứng hết lượng EDTA dư.

Nhận biết điểm tương đương bằng chỉ thị xylenol da cam: phức Zn- xylenol da cam có màu hồng, xylenol da cam tự do có màu vàng. Khi thêm xylenol da cam vào dung dịch mẫu có dư EDTA, dung dịch có màu vàng của xylenol da cam tự do. Tiến hành nhỏ giọt dung dịch muối kẽm cho đến khi xuất hiện màu hồng của phức Zn-xylenol da cam (EDTA dư trong dung dịch đã phản ứng hết với Zn^{2+} và Zn^{2+} bắt đầu tạo phức màu hồng với xylenol da cam).

- Tiếp tục thêm vào dung dịch mẫu một lượng dung dịch NaF và lại đun sôi để phá hủy các ion phức $[\text{AlY}]^-$, $[\text{TiY}]$. Các ion phức của nhôm và titan với EDTA bị phá hủy là do phức của

nhôm và titan với ion F^- bền hơn phức chất của chúng với EDTA. Trong dung dịch xảy ra các phản ứng sau:

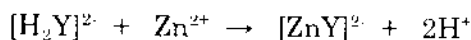


$$K_{\text{bền } [AlF_6]^{3-}} = 10^{20,7}$$

Tức là một lượng EDTA tương đương với Al^{3+} và Ti^{4+} đã được giải phóng ra dung dịch (màu của dung dịch chuyển từ hồng sang vàng- màu của chỉ thị xylenol da cam tự do).

- Dùng dung dịch muối kẽm tiêu chuẩn để chuẩn độ lượng EDTA (tương đương với Al^{3+} và Ti^{4+}) đã được giải phóng, cho đến khi dung dịch chuyển từ vàng sang hồng (với chỉ thị xylenol da cam như trên). Đọc thể tích muối kẽm tiêu chuẩn đã tiêu tốn (V_{Zn}).

Phản ứng chuẩn độ:



Như vậy, việc chuẩn độ trực tiếp Al^{3+} và Ti^{4+} bằng EDTA đã được thay thế bởi việc chuẩn độ lượng EDTA tương đương với Al^{3+} và Ti^{4+} bằng dung dịch muối kẽm tiêu chuẩn.

Phương pháp này cho phép xác định tổng hàm lượng $Al_2O_3 + TiO_2$ (tính ra Al_2O_3) gọi là Al_2O_3 tổng số.

Từ kết quả này và kết quả thí nghiệm xác định riêng hàm lượng TiO_2 bằng phương pháp so màu rồi tính chuyển % TiO_2 ra % Al_2O_3 , sẽ tính được hàm lượng Al_2O_3 của mẫu.

Tính kết quả

Phản ứng tạo phức giữa các cation kim loại và EDTA có đặc điểm là dù các kim loại có điện tích ion khác nhau, tỷ lệ phản ứng giữa các cation kim loại và phân tử EDTA vẫn luôn

luôn là 1:1 (một cation kim loại kết hợp với một phân tử EDTA). Vì vậy, trong phương pháp chuẩn độ complexon, nồng độ mol và mol của EDTA, mol của các kim loại, nồng độ mol của dung dịch muối kim loại thường được sử dụng thay cho nồng độ đương lượng và đương lượng (chỉ khi xác định các kim loại hóa trị 2 mới sử dụng nồng độ đương lượng và đương lượng như trong các phương pháp chuẩn độ khác)

$$\% \text{ Al} = \frac{C_{\text{Zn}} \cdot V_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Al}} \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 1000} \quad (1)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \% \text{ Al} \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot M_{\text{Al}}} \quad (2)$$

Thay (1) vào (2):

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{tổng}) = \frac{C_{\text{Zn}} \cdot V_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot P \cdot 100}{G_m \cdot 2 \cdot 1000}$$

C_{Zn} . Nồng độ dung dịch muối kẽm tiêu chuẩn (mol/l)

V_{Zn} . Thể tích tiêu tốn của dung dịch chuẩn kẽm (ml)

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101,96$

P - Hệ số thể tích để quy ra lượng Al_2O_3 có trong toàn bộ lượng mẫu đã cân để phân tích ($P = V_{\text{định mức}} / V_{\text{chuẩn độ}}$)

G_m . Khối lượng mẫu đã cân để phân tích (g)

Từ hàm lượng $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{tổng})$ xác định được trong thí nghiệm này và hàm lượng TiO_2 (xác định bằng phương pháp so màu) tính hàm lượng Al_2O_3 như sau:

$$\begin{aligned} \% \text{ Al}_2\text{O}_3 &= \% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{tổng}) - (\% \text{ TiO}_2 \rightarrow \% \text{ Al}_2\text{O}_3) \\ &= \% \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{tổng}) - \% \text{ TiO}_2 \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot M_{\text{TiO}_2}} \quad (\text{tham}) \end{aligned}$$

khảo phần phụ lục)

$$= \%Al_2O_3(\text{tổng}) - \%TiO_2 \times 0,638$$

Yêu cầu: Sinh viên hiểu được nguyên lý và các bước tiến hành xác định hàm lượng $Al_2O_3(\text{tổng})$ trong mẫu địa chất bằng phương pháp chuẩn độ EDTA (một phép chuẩn độ thay thế), hiểu được cách tính kết quả theo nồng độ mol trong chuẩn độ complexon và cách tính chuyển kết quả phân tích trong phép chuẩn độ này ($\%TiO_2 \rightarrow \%Al_2O_3$)

b) Thực hành

• Chuẩn bị hoá chất

1. Dung dịch EDTA 5%
2. Dung dịch NH_3 1:1
3. Dung dịch methyl da cam 0,1% (dung dịch nước)
4. Dung dịch đệm pH 5: CH_3COONa 1N : CH_3COOH 1N = 9 : 1 (tỷ lệ thể tích)
5. Dung dịch axetat kẽm $\approx 0,01M$: cân 2,2g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ thêm 20ml dung dịch CH_3COOH 1N hoà tan thành 1lít bằng nước cất
6. Chỉ thị xylenol da cam 1% trong KCl khô.
7. Dung dịch NaF bão hòa ($\sim 4\%$).
8. Dung dịch EDTA tiêu chuẩn gốc 0,0500M: Cân chính xác một lượng EDTA tinh khiết phân tích đã sấy ở $80^\circ C$ trong 2h, sao cho khi pha vào bình định mức 1lít thu được dung dịch EDTA 0,0500M

$$G_{EDTA} = ? \quad (\text{tham khảo phần 2.1.1.7. mục b})$$

$$M_{EDTA} = 372,24g$$

9. Dung dịch EDTA 0,0100M: Pha loãng 5 lần dung dịch EDTA 0,0500M để được dung dịch EDTA 0,0100M.

- Xác định nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn $Zn(CH_3COO)_2$

Rót dung dịch chuẩn $Zn(CH_3COO)_2$ vào buret. Đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret.

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 10ml dung dịch EDTA tiêu chuẩn 0,0100M vào bình tam giác. Thêm vào đó 15ml dung dịch đệm $CH_3COONa + CH_3COOH$ (pH 5). Thêm một lượng nhỏ chỉ thị xylenol da cam, lắc đều, dung dịch có màu vàng. Tiến hành chuẩn độ dung dịch EDTA bằng dung dịch $Zn(CH_3COO)_2$ cho đến khi màu dung dịch chuyển từ vàng sang hồng. Đọc thể tích tiêu tốn của dung dịch $Zn(CH_3COO)_2$ (V_{Zn}).

$$C_{Zn} = \frac{C_{EDTA} \cdot V_{EDTA}}{V_{Zn}}$$

C_{Zn} - nồng độ mol của dung dịch chuẩn muối kẽm (mol/L)

C_{EDTA} - nồng độ mol của dung dịch tiêu chuẩn gốc EDTA (mol/L)

Làm lặp 2 ~ 3 lần để lấy kết quả trung bình, tính chính xác đến số thứ tư sau đơn vị

• Chuẩn độ mẫu và tính kết quả

Dùng pipet một vạch, lấy chính xác 20~ 25ml dung dịch nước lọc sau tách silic vào bình tam giác dung tích 250ml. Thêm vào đó 3 ~ 5ml dung dịch EDTA 5% lắc đều. Thêm 1 giọt methyl da cam 0.1%, dùng dung dịch NH_3 1:1 trung hòa cho đến khi dung dịch mẫu chuyển sang màu vàng. Thêm tiếp 20ml dung

dịch đậm $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (pH 5) lắc đều. Đặt bình tam giác lên bếp, đun sôi nhẹ 2 ~ 3 phút để các kim loại hoá trị 3 và 4 phản ứng hoàn toàn với EDTA.

Lấy ra khỏi bếp, đợi nguội, thêm một lượng nhỏ chỉ thị xylenol da cam, dung dịch phải có màu vàng. Tiến hành nhỏ giọt bằng dung dịch $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ cho đến khi dung dịch vừa chuyển sang màu hồng để Zn^{2+} phản ứng hết với EDTA dư. (Nếu dung dịch có màu hồng ngay từ vài giọt dung dịch kẽm đầu tiên, tức là lượng EDTA thêm vào ban đầu còn thiếu, chưa có dư. Trường hợp này, phải lấy lại mẫu làm lại thí nghiệm từ đầu, thêm nhiều EDTA hơn). Tiếp tục thêm 20ml dung dịch NaF bão hòa, lắc đều, đun sôi nhẹ 2~ 3 phút để giải phóng lượng EDTA đã kết hợp với Al^{3+} và Ti^{4+} . Lấy ra khỏi bếp, để nguội, thêm một lượng nhỏ chỉ thị xylenol da cam.

Đặt dung dịch chuẩn $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ở đúng điểm 0 của buret.

Tiến hành chuẩn độ dung dịch mẫu bằng dung dịch muối kẽm tiêu chuẩn cho đến khi màu dung dịch chuyển từ vàng sang hồng.

Đọc thể tích tiêu tốn của dung dịch chuẩn trên buret (V_{zn}).

Làm lặp vài lần để lấy kết quả trung bình.

Tính hàm lượng Al_2O_3 tổng của mẫu biểu thị ra $\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Lượng cân mẫu là 0,5000g. Dung dịch nước lọc sau tách silic đã được định mức thành 250ml.

Chú ý:

- Nhất thiết phải thực hiện đúng thứ tự thêm các dung dịch thuốc thử và các bước tiến hành thí nghiệm. Nếu sai, phải lấy lại mẫu, làm lại thí nghiệm

- Khi trung hoà mẫu bằng dung dịch NH_3 nếu thấy xuất hiện tủa hydroxit nhôm, sắt tức là lượng EDTA thêm vào còn thiếu hoặc dư quá ít, không đủ để ngăn cản sự thuỷ phân của nhôm, sắt. Cần lấy lại lượng mẫu khác, làm lại thí nghiệm từ đầu, thêm nhiều EDTA hơn.

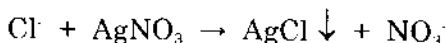
2.1.2.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa

BÀI 7. Xác định hàm lượng ion Cl^- trong nước tự nhiên bằng phương pháp chuẩn độ bạc nitrat

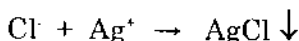
a) Nguyên lý của phương pháp

Phương pháp thường được sử dụng để xác định hàm lượng Cl^- trong nước tự nhiên là phương pháp chuẩn độ kết tủa bằng dung dịch nitrat bạc tiêu chuẩn.

Phản ứng chuẩn độ:



Viết gọn:



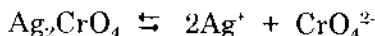
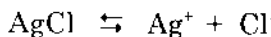
AgCl là kết tủa vô định hình màu trắng.

Phương pháp xác định điểm tương đương của phép chuẩn độ này bằng chỉ thị kết tủa K_2CrO_4 do Mohr đề xuất. Do đó, phép chuẩn độ AgNO_3 xác định Cl^- với chỉ thị K_2CrO_4 được gọi là "phương pháp Mohr xác định Cl^- ".

Cơ chế chỉ thị điểm tương đương bằng K_2CrO_4 như sau:

Các muối AgCl và Ag_2CrO_4 đều là những muối ít tan. Muối Ag_2CrO_4 có màu đỏ gạch.

Cân bằng hoà tan của hai muối:



Tích số tan của hai muối:

$$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \approx 10^{-10}$$

$$T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \approx 10^{-12}$$

Hàm lượng Cl^- trong nước mặt trên lục địa thường thấp (~

vài chục mg/L), ứng với khoảng 10^{-4} mol/L. Trong nước lợ, hàm lượng Cl có thể đạt tới hàng nghìn mg/L, ứng với 10^{-2} mol/L.

Xem xét trường hợp xác định Cl trong nước có hàm lượng Cl thấp (10^{-4} mol/L): nếu thêm chỉ thị K_2CrO_4 vào mẫu cho đạt nồng độ CrO_4^{2-} là 10^{-2} mol/L (gấp 100 lần nồng độ Cl), sau đó tiến hành nhỏ giọt dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch mẫu:

Kết tủa $AgCl$ màu trắng sẽ xuất hiện khi ion Ag^+ đạt tới nồng độ:

$$[Ag^+] = \frac{T_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-4}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Kết tủa Ag_2CrO_4 màu đỏ gạch sẽ xuất hiện khi ion Ag^+ đạt tới nồng độ:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{T_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-2}}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Tính toán trên cho thấy, mặc dù nồng độ ion CrO_4^{2-} lớn gấp một trăm lần nồng độ ion Cl, khi chuẩn độ bằng $AgNO_3$, kết tủa $AgCl$ vẫn sinh ra trước (khi $[Ag^+]$ đạt 10^{-6} mol/L), Ag^+ tạo kết tủa với Cl trong mẫu nước, tiếp tục thêm $AgNO_3$ cho đến khi $[Ag^+]$ đạt 10^{-5} mol/L, kết tủa Ag_2CrO_4 màu đỏ gạch mới hình thành.

Ngừng chuẩn độ khi xuất hiện màu đỏ gạch của Ag_2CrO_4 , lúc này lượng Cl còn lại trong dung dịch sẽ có nồng độ là:

$$\begin{aligned} [Cl^-] &= \frac{T_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-5}} = 10^{-5} \text{ mol/L} = 10^{-2} \text{ mmol/L} \\ &= 35,5 \times 10^{-2} = 0,355 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

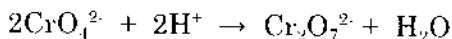
Như vậy, có thể coi ion Cl đã được kết tủa hoàn toàn.

Nồng độ Cl⁻ còn lại, chưa tham gia phản ứng chuẩn độ (0,355mgCl/L) là sai số hệ thống của phương pháp, sai số này có thể bỏ qua khi xác định Cl⁻ trong nước lợ và nước mặn. Với mẫu nước có hàm lượng Cl⁻ nhỏ, có thể bổ chính sai số này vào kết quả phân tích.

Thực nghiệm cho thấy rằng, để mắt người có thể nhận biết được sự xuất hiện màu đỏ gạch của Ag₂CrO₄ và xác định đúng điểm tương đương, ít nhất phải đảm bảo nồng độ K₂CrO₄ trong dung dịch mẫu là 10⁻² mol/L. Với nồng độ này của chất chỉ thị, giới hạn phân tích của phép xác định này là 10⁻⁵ mol Cl⁻/L (0,35mgCl/L). Hàm lượng Cl⁻ trong nước lục địa ở khoảng 10⁻⁴ ~ 10⁻² mol/L, vì vậy phương pháp này được áp dụng phổ biến trong các phòng thí nghiệm để xác định Cl⁻ trong nước lục địa. Phương pháp này cũng được áp dụng để xác định độ clo của nước biển, nước đại dương cũng như hàm lượng Cl⁻ trong nhiều loại nước thải.

Điểm tương đương của phép chuẩn độ là khi tủa AgCl màu trắng bị nhuộm hồng (tủa Ag₂CrO₄ hình thành rồi hấp phụ vào bề mặt tủa AgCl).

Môi trường thích hợp cho phép chuẩn độ này là từ trung tính đến kiềm yếu. (pH = 6,5 ~ 8). Ở môi trường axit, CrO₄²⁻ được chuyển thành Cr₂O₇²⁻ vì vậy không tạo kết tủa Ag₂CrO₄:



Nếu pH cao, ion Ag⁺ thủy phân và dễ dàng bị khử thành bạc đơn chất màu đen dưới tác dụng của ánh sáng, dung dịch có màu tối, khó xác định điểm tương đương.

Để đảm bảo pH = 6,5 ~ 8, người ta thường thêm dung dịch NaOH loãng (~1N) vào mẫu có pH thấp. Không được dùng dung dịch NH₃ vì NH₃ tạo ion phức [Ag(NH₃)₂]⁺ với Ag⁺, cản trở phản

ứng kết tủa của Ag^+ và Cl^- .

Biểu thị hàm lượng ion Cl^- trong nước ra mg/L và mEq/L .

Yêu cầu: Sinh viên hiểu được cơ chế chỉ thị điểm tương đương của chỉ thị kết tủa K_2CrO_4 trong phép chuẩn độ Cl^- bằng bạc nitrat. Sinh viên biết sử dụng độ chuẩn để biểu thị nồng độ dung dịch tiêu chuẩn và tự lập được công thức tính kết quả theo độ chuẩn.

b) Thực hành

Chuẩn bị hoá chất

1. Dung dịch NaOH 4%: Cân 4g NaOH (pA hoặc p) hoà tan vào 100ml nước cất.

2. Dung dịch K_2CrO_4 10%: Cân 10g K_2CrO_4 (pA hoặc p) hoà tan bằng nước cất cho đạt 100ml. (K_2CrO_4 10% $\approx$ 0,5M).

3. Dung dịch Cl^- tiêu chuẩn:

Sấy NaCl (pA) ở $100 \sim 105^\circ\text{C}$ trong 1 ~ 2 giờ. Để nguội trong bình hút ẩm. Cân chính xác một lượng NaCl đã sấy khô, sao cho khi hoà tan và định mức thành 500ml ta có dung dịch 1,000 mg Cl^-/ml .

$$G_{\text{NaCl}} = ? \quad (\text{tham khảo phần 2.1.1.7. mục b})$$

$$M_{\text{NaCl}} = 58,44\text{g}$$

$$M_{\text{Cl}} = 35,45\text{g}$$

4. Dung dịch chuẩn AgNO_3

Pha dung dịch chuẩn AgNO_3 theo độ chuẩn: Tính lượng AgNO_3 cần thiết để pha 1 lít dung dịch AgNO_3 có độ chuẩn $T_{\text{Ag}(\text{Cl})} \approx 1 \text{ mg Cl}^-/\text{ml Ag}^+$

$$M_{\text{AgNO}_3} = 169,9\text{g}$$

$$M_{\text{Cl}} = 35,45\text{g}$$

$$G_{\text{AgNO}_3} = ? \quad (\text{tham khảo phần 2.1.1.7. mục b})$$

Cân gần đúng lượng muối AgNO_3 đã tính, hoà tan thành một lít dung dịch bằng nước cất, lắc kỹ. Cất trong lọ thuỷ tinh nâu nút nhám.

- Xác định độ chuẩn chính xác của dung dịch chuẩn AgNO_3

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 25ml dung dịch Cl^- tiêu chuẩn (1,000 mg Cl^-/ml) vào bình tam giác 250ml. Thêm vào đó 1 giọt NaOH 4% và 1ml K_2CrO_4 10%

Rót dung dịch chuẩn AgNO_3 vào buret. Đặt dung dịch ở đúng điểm 0 của buret.

Tiến hành nhỏ giọt dung dịch AgNO_3 vào bình tam giác chứa dung dịch Cl^- tiêu chuẩn cho đến khi tua AgCl nhuộm màu hồng nhạt. Đọc thể tích dung dịch AgNO_3 đã tiêu tốn.

$$T_{\text{Ag}(\text{Cl})} = \frac{C_{\text{Cl}^-} \cdot V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{Ag}^+}}$$

C_{Cl^-} - nồng độ của dung dịch Cl^- tiêu chuẩn (mg Cl^-/ml)

V_{Cl^-} - Thể tích dung dịch Cl^- tiêu chuẩn đã lấy để xác định độ chuẩn của dung dịch AgNO_3 (ml).

V_{Ag^+} - Thể tích dung dịch AgNO_3 đã tiêu tốn (ml)

Làm lặp vài lần để lấy kết quả trung bình. Tính chính xác độ chuẩn của dung dịch chuẩn AgNO_3 đến số thứ tư sau đơn vị.

- Thực hành chuẩn độ mẫu

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 50ml mẫu nước vào bình tam giác dung tích 250ml. Thêm vào đó 1 ~ 4 giọt NaOH 4%. Thêm 1ml K_2CrO_4 10%. Tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ tiêu chuẩn cho đến khi tua $AgCl$ nhuộm màu nâu hồng. Đọc thể tích dung dịch chuẩn $AgNO_3$ đã tiêu tốn.

Làm lặp vài lần để lấy kết quả trung bình.

Sinh viên tự thành lập công thức và tính kết quả. Biểu thị hàm lượng Cl^- của mẫu nước ra mg/L và mEq/L (tham khảo phần 2.1.1.4).

Chú ý:

Khi chuẩn độ, nếu thấy mẫu có màu tối, khó xác định điểm tương đương, tức là đã thêm quá nhiều NaOH, pH cao làm cho Ag^+ thủy phân và bị khử thành bạc đơn chất. Nếu mẫu nước có pH ở khoảng trung tính và kiềm yếu (6,5 ~ 8,5) thì không cần thêm NaOH. Trái lại, nếu mẫu nước có pH cao thì cần dùng HNO_3 loãng (~1N) để điều chỉnh pH mẫu về khoảng trung tính trước khi tiến hành chuẩn độ.

2.2. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

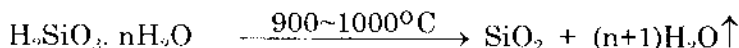
2.2.1. Cơ sở lý thuyết phương pháp phân tích khối lượng

2.2.1.1. Nguyên lý của phương pháp phân tích khối lượng

Phương pháp phân tích khối lượng là phương pháp phân tích hoá học dựa trên việc cân chính xác để biết khối lượng của chất có chứa thành phần cần xác định khi tách thành phần đó dưới dạng hợp chất (có thành phần hoá học nhất định) hoặc đơn chất tinh khiết, từ đó tính ra hàm lượng của thành phần đó trong mẫu. Có thể phân loại phương pháp phân tích khối lượng theo các thủ thuật tách thành phần cần xác định như sau:

1) Tiến hành phản ứng kết tủa để tách thành phần cần xác định trong mẫu dưới dạng một hợp chất ít tan. Sau đó lọc, rửa, nung và cân kết tủa thu được để từ đó tính ra hàm lượng của thành phần cần xác định.

Thí dụ 1: Xác định hàm lượng SiO_2 trong đất (đá): tiến hành hoà tan mẫu đất (đá) thành dung dịch, sau đó kết tủa silic trong dung dịch thu được dưới dạng axit silixic ($\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Nung kết tủa ở $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ để chuyển axit silixic thành SiO_2 :

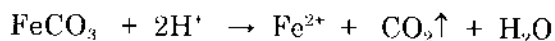
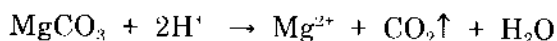
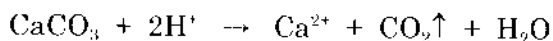


Cân SiO_2 thu được trên cân phân tích, từ đó tính ra hàm lượng SiO_2 trong mẫu.

2) Chuyển thành phần cần xác định thành thể khí, giải phóng ra rồi cân phần còn lại của mẫu phân tích để tìm sự giảm khối lượng của mẫu, hoặc cho hấp thụ lượng khí thoát ra vào chất hấp thụ thích hợp, tiến hành cân để tìm sự tăng khối lượng

của chất hấp thụ, từ đó tính ra hàm lượng của thành phần cần xác định.

Thí dụ 2: Xác định hàm lượng cacbon dạng cacbonat trong mẫu địa chất: Người ta tiến hành phân huỷ lượng cân mẫu bằng axit trong một dụng cụ dành riêng cho thí nghiệm này:



.....

Cho hấp thụ lượng khí CO_2 thoát ra từ các khoáng vật cacbonat vào một ống chứa amiăng-xút: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Tìm được sự tăng khối lượng của ống này sẽ tính được hàm lượng cacbon dạng cacbonat của mẫu.

Thí dụ 3: Xác định lượng mất khi nung của mẫu đất (đá):

Mất khi nung (chỉ số MKN) là sự giảm khối lượng mẫu do sự phân huỷ nhiệt ở $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ của một số loại khoáng vật có chứa trong mẫu đất (đá): khoáng vật cacbonat (giải phóng CO_2), khoáng sét (giải phóng H_2O), chất hữu cơ (giải phóng CO_2 , H_2O ...), khoáng vật sunfua, lưu huỳnh đơn chất, và phần nhỏ khoáng vật sunfat (giải phóng SO_2 , SO_3)... Như vậy, lượng mất khi nung cùng với hàm lượng của các thành phần khác trong mẫu như: canxi, magie, sắt, nhôm, kali, CO_2 dạng cacbonat, H_2O^+ ... có thể được dùng để xác định thành phần khoáng vật của mẫu đất, đá.

3) Chuyển kim loại cần xác định thành dạng kim loại đơn chất, sau đó cân lượng kim loại thu được để tính hàm lượng của kim loại đó.

Thí dụ 4: Định lượng vàng trong mẫu địa chất bằng phương pháp nung luyện: mẫu chứa vàng được nung luyện với PbO , chất khử (ví dụ: bột mỳ), Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ và một số chất phụ gia khác. Nụ chì thu được sau khi nung là hợp kim chì-vàng, bạc. Tiến hành cupen nụ chì trong chén capen để thu được hạt hợp kim vàng- bạc (chì bị thấm vào chén capen), sau đó hoà tan bạc bằng axit HNO_3 rồi cân hạt vàng thu được trên cân vi phân tích.

Trong các phương pháp phân tích khối lượng nêu trên, phương pháp 1 và 3 là các phương pháp đòi hỏi phải tiến hành các thí nghiệm phức tạp và tốn nhiều thời gian, đặc biệt là phương pháp 1: tách thành phần cần xác định dưới dạng một hợp chất ít tan, sau đó nung và cân kết tủa. Tuy vậy, đây là phương pháp phân tích có độ chính xác cao và thích hợp với việc xác định nhiều thành phần có hàm lượng lớn trong mẫu.

2.2.1.2. Dạng kết tủa, dạng cân và yêu cầu của phản ứng kết tủa sử dụng trong phân tích khối lượng

- **Dạng kết tủa:** Thành phần cần xác định trong mẫu được chuyển thành một hợp chất ít tan nhờ phản ứng kết tủa, hợp chất ít tan đó được gọi là dạng kết tủa.

- **Dạng cân:** Dạng kết tủa sau khi được nung ở một nhiệt độ nhất định để đưa về dạng có thành phần hoá học hoàn toàn đúng với công thức phân tử của hợp chất và có thể tiến hành cân gọi là dạng cân.

Dạng kết tủa và dạng cân có thể khác nhau và cũng có thể là một.

Thí dụ 1: Trong phương pháp xác định SiO_2 đã nêu trên dạng kết tủa là $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ và dạng cân là SiO_2 .

Thí dụ 2: Trong phương pháp xác định hàm lượng bari (hoặc lưu huỳnh) dạng kết tủa **đầu đ đôi với** và dạng cân đều là BaSO_4 .

- Yêu cầu đôi với phản ứng kết tủa sử dụng trong phân tích khối lượng

+ Dạng kết tủa phải là một hợp chất ít tan. Tích số tan của hợp chất càng nhỏ càng tốt (sai số hệ thống của phương pháp càng nhỏ)

+ Phản ứng kết tủa phải là phản ứng chọn lọc: có thể thu được kết tủa sạch- chỉ tạo kết tủa với thành phần cần xác định, các thành phần khác trong mẫu không kết tủa theo. Kết tủa phải dễ lọc, rửa.

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

+ Dạng cân phải có thành phần hoá học hoàn toàn đúng với công thức phân tử của hợp chất.

+ Dạng cân phải bền vững trong điều kiện của phòng thí nghiệm: ít hút ẩm, không phản ứng với CO_2 , O_2 của không khí...

+ Dạng cân có khối lượng phân tử càng lớn càng tốt.

- Phân loại các phản ứng kết tủa được sử dụng trong phân tích khối lượng

+ Phản ứng tạo kết tủa tinh thể. Thí dụ: kết tủa là BaSO_4 , $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$...

+ Phản ứng tạo kết tủa vô định hình. Thí dụ: Kết tủa là $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$...

+ Phản ứng tạo kết tủa keo: kết tủa keo là kết tủa được hình thành do các phân tử keo trong dung dịch được tách ra

khối tương nước bởi cơ chế đông tụ keo. Thí dụ: keo axit silixic trong dung dịch được đông tụ bằng gelatin.

2.2.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả phân tích khối lượng

Để xác định một thành phần nào đó của mẫu bằng phương pháp khối lượng, cần tiến hành thí nghiệm theo các bước sau: phân huỷ mẫu để chuyển thành phần cần xác định thành dạng hoà tan trong dung dịch, sau đó tiến hành phản ứng kết tủa, rồi lọc, rửa để thu được kết tủa sạch, cuối cùng là nung kết tủa để chuyển dạng kết tủa về dạng cân và cân kết tủa trên cân phân tích. Cần tiến hành nghiên cứu kỹ các bước thí nghiệm trên để đưa ra được một qui trình tối ưu đối với từng loại mẫu sao cho tách được hoàn toàn thành phần cần xác định khỏi các thành phần khác của mẫu, thu được kết tủa sạch và chuyển hoàn toàn dạng kết tủa về dạng cân

a) Phân huỷ mẫu

Có ba cách phân huỷ mẫu như sau: Phân huỷ bằng axit (thường sử dụng hỗn hợp các axit, tùy theo loại mẫu và yêu cầu phân tích); phân huỷ bằng nấu chảy mẫu với các muối kiềm hoặc kiềm (nấu chảy mẫu ở nhiệt độ nóng chảy của hoá chất); phân huỷ bằng thiêu kết mẫu (còn được gọi là nung khan) với các hoá chất thích hợp (trộn bột mẫu với hoá chất rồi đốt hỗn hợp ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của hoá chất để hoá chất không phản ứng với tất cả các thành phần của mẫu mà chỉ tác động tới thành phần cần xác định trong mẫu). Phương pháp phân huỷ mẫu bằng thiêu kết (nung khan) là phương pháp hoà tan chọn lọc thành phần cần xác định trong mẫu. Trong nhiều trường hợp, phân huỷ bằng axit cũng là phương pháp hoà tan

chọn lọc thành phần cần xác định. Việc lựa chọn cách phân huỷ nào trong ba cách trên, cần tuỳ theo đặc tính của mẫu và thành phần cần xác định.

Sau khi phân huỷ mẫu, tiến hành một số thao tác như hoà tan hỗn hợp nấu chảy hoặc hoà tan cạn thu được sau khi phân huỷ axit rồi lọc, rửa cạn để thu lấy dung dịch chứa toàn bộ thành phần cần xác định trong mẫu.

b) Điều kiện kết tủa

Để kết tủa hoàn toàn thành phần cần xác định và thu được kết tủa sạch, cần chọn và đảm bảo đúng các điều kiện sau cho phản ứng kết tủa:

- Độ axit (hoặc pH) thích hợp cho phản ứng kết tủa.
- Nhiệt độ: các phản ứng tạo kết tủa tinh thể thường tiến hành ở nhiệt độ ấm ($50 \sim 60^{\circ}\text{C}$), khuấy kỹ. Các phản ứng tạo kết tủa vô định hình và kết tủa keo thường tiến hành ở nhiệt độ nóng ($70 \sim 90^{\circ}\text{C}$), khuấy kỹ.
- Nồng độ của thành phần cần kết tủa: phản ứng tạo kết tủa tinh thể cần tiến hành ở nồng độ loãng, phản ứng tạo kết tủa vô định hình và kết tủa keo cần tiến hành ở nồng độ lớn hơn.
- Lượng thuốc thử thêm vào để tạo kết tủa: để kết tủa hoàn toàn thành phần cần xác định trong mẫu, lượng hoá chất thêm vào để tạo kết tủa phải dư, nhưng không dư quá nhiều, lượng dư tuỳ theo từng phản ứng cụ thể. Nếu dư quá nhiều, kết tủa có thể bị hoà tan một phần do hình thành phức chất.
- Thời gian: kết tủa vô định hình và kết tủa keo thường phải lọc rửa ngay sau khi tiến hành xong phản ứng kết tủa. Kết tủa tinh thể thường phải để yên vài giờ hoặc qua đêm để làm

muối kết tủa. Thời gian này cần thiết để các tinh thể nhỏ tan ra, hình thành tinh thể to hơn, dễ lọc, rửa.

c) *Điều kiện lọc, rửa kết tủa*

- Kết tủa tinh thể phải lọc bằng giấy lọc định lượng bằng xanh, rửa bằng dung dịch rửa ấm hoặc nguội. Kết tủa tinh thể rất dễ lọt qua giấy lọc, cần rất chú ý, cẩn thận khi lọc, rửa.

- Kết tủa vô định hình và kết tủa keo: thường được lọc nóng, rửa bằng nước rửa nóng, có thể dùng giấy lọc định lượng bằng vàng hoặc băng đỏ (tủa vô định hình và tủa keo dễ lọc, rửa hơn tủa tinh thể).

Việc rửa kết tủa được tiến hành cho đến khi rửa sạch hết lượng thuốc thử dư đã thêm vào để kết tủa, hoặc rửa sạch hết các ion đã cùng tồn tại trong dung dịch mẫu.

Thí dụ: Khi dùng muối BaCl_2 để kết tủa SO_4^{2-} , việc rửa kết tủa BaSO_4 sẽ tiến hành bằng nước cất ấm cho đến khi hứng đuôi phễu lọc vào cốc nhỏ chứa dung dịch H_2SO_4 loãng không thấy sinh ra kết tủa BaSO_4 nữa (BaCl_2 dư đã được rửa hết hoàn toàn). Hoặc thử ion Cl^- bằng dung dịch AgNO_3 loãng (1%).

Có hai cách rửa kết tủa: *rửa gạn* là phương pháp rửa áp dụng khi lọc, rửa tủa tinh thể: trước tiên rót phần dung dịch mẫu đã lắng trong vào phễu lọc, giữ lại tủa trong cốc, dùng bình tia, tia dung dịch rửa vào tủa trong cốc, đặt nghiêng cốc cho tủa lắng xuống rồi gạn phần dung dịch vào phễu lọc và vẫn giữ lại tủa trong cốc. Tiến hành rửa gạn như trên vài lần rồi mới chuyển toàn bộ tủa trong cốc vào phễu lọc và tiếp tục dùng bình tia để rửa tủa trên phễu cho đến khi rửa xong. Cách rửa thứ hai là *rửa trên phễu lọc*: chuyển ngay toàn bộ dung dịch mẫu và tủa vào phễu lọc: rót dung dịch và tủa vào phễu rồi dùng bình tia tráng rửa cốc cho đến hết hoàn toàn tủa trong cốc vào phễu, sau

đó tiếp tục dùng bình tia để tia dung dịch rửa vào tua trên phễu lọc. Cách rửa này được áp dụng khi rửa tua vô định hình và tua keo.

Thông thường, việc rửa kết tua được tiến hành 8 ~ 10 lần: dùng bình tia, tia từng lượng nhỏ dung dịch rửa vào tua trong cốc, chờ tua lắng rồi rót phần dung dịch vào phễu lọc (khi rửa gạn) hoặc tia thẳng nước rửa vào tua trong phễu lọc (khi rửa trên phễu lọc), phải đợi dung dịch rửa trên phễu chảy hết mới tiếp tục rửa lần khác. Cần chú ý là rửa tua nhiều lần, mỗi lần với lượng nước rửa ít sẽ nhanh sạch hơn rửa ít lần mà mỗi lần lại dùng lượng lớn nước rửa.

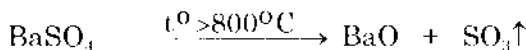
d) Điều kiện nung kết tua để chuyển dạng kết tua về dạng cân

+ Tốc độ nung và sự thông khí khi nung:

Giấy lọc chứa kết tua được gói lại và cho vào chén sứ đã biết khối lượng. Sau đó đốt cháy hoàn toàn giấy lọc ở $t^0 \leq 650 \sim 700^\circ\text{C}$ bằng cách mở hé cửa lò nung để đảm bảo thông khí tốt (đủ oxy để đốt cháy giấy lọc). Cần từ từ nâng nhiệt độ, không để giấy lọc cháy thành ngọn lửa và sau khi kiểm tra giấy lọc đã cháy hoàn toàn (không còn màu đen) mới tiếp tục nâng nhiệt độ lò đến nhiệt độ nung cần thiết.

+ Chọn và đảm bảo nhiệt độ nung thích hợp:

Để chuyển dạng kết tua về dạng cân, mỗi kết tua cần chọn một nhiệt độ nung thích hợp. Thí dụ: tua $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cần nung ở $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ cho đến khối lượng không đổi mới đảm bảo chuyển hoàn toàn thành SiO_2 . Tua BaSO_4 cần nung ở $750 \sim 800^\circ\text{C}$, không được nung quá 800°C vì ở nhiệt độ lớn hơn 800°C BaSO_4 bắt đầu bị phân huỷ nhiệt:



Dạng cân thu được sẽ là hỗn hợp BaSO_4 và BaO . Kết quả phân tích mang sai số âm.

+ Thời gian nung: Kết tủa cân được nung ở nhiệt độ thích hợp cho đến khi đạt đến khối lượng không đổi. Thông thường, người ta nung ở nhiệt độ đã chọn trong 1h ~ 1,5h. Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân trên cân phân tích. Sau đó nung lại 30' ~ 1h nữa, lấy ra cân lần thứ hai. Nếu khối lượng cân lần thứ 2 chênh lệch so với cân lần thứ nhất ít hơn hoặc bằng 0,2mg thì được coi là đã đạt đến khối lượng không đổi.

2.2.1.4. Tính kết quả trong phân tích khối lượng

• *Hệ số chuyển trong tính kết quả phân tích khối lượng*

Gọi B là thành phần đã được xác định hàm lượng bằng phương pháp khối lượng, nhưng dạng cân trong thí nghiệm có thể không phải là dạng cân biểu thị kết quả phân tích, vì vậy cần dùng hệ số chuyển K_B để tính chuyển từ khối lượng của dạng cân về khối lượng của dạng biểu thị kết quả phân tích.

$$G_B = G_b \cdot K_B \quad (1)$$

$$K_B = \frac{M_B}{M_b}$$

G_B - khối lượng của dạng biểu thị kết quả phân tích thành phần B trong mẫu (g)

G_b - Khối lượng kết tủa (dạng cân) đã xác định được (g)

M_B - khối lượng phân tử (hoặc khối lượng nguyên tử hoặc ion) của dạng biểu thị kết quả phân tích.

M_b - khối lượng phân tử của dạng cân

Ví dụ: thí nghiệm đã tiến hành là kết tủa BaSO_4 , dạng cân là BaSO_4 , nhưng kết quả phân tích có thể cần biểu thị dưới nhiều dạng khác nhau như: %S, $\%\text{SO}_4^{2-}$ hoặc $\%\text{SO}_3$

Như vậy nếu biểu thị kết quả phân tích ra hàm lượng lưu huỳnh thì phải dùng hệ số K_S

$$K_S = M_S : M_{\text{BaSO}_4} = 32,066 : 233,4 = 0,1374$$

Nếu biểu thị ra hàm lượng SO_4^{2-} thì phải dùng hệ số K_{SO_4}

$$K_{\text{SO}_4} = M_{\text{SO}_4} : M_{\text{BaSO}_4} = 96,06 : 233,4 = 0,4113$$

• *Tính kết quả phân tích khối lượng*

Tính hàm lượng phần trăm của thành phần B trong mẫu theo biểu thức sau:

$$B (\%) = \frac{G_B \cdot P \cdot 100}{G_m} \quad (2)$$

Thay (1) vào (2) :

$$B (\%) = \frac{G_b \cdot K_B \cdot P \cdot 100}{G_m} \quad (3)$$

G_b, G_b, K_B - Như biểu thức (1)

P - Hệ số thể tích để qui ra khối lượng thành phần B có trong toàn bộ lượng mẫu đã cân để phân tích ($P = V_{\text{định mức}} / V_{\text{lấy ra để kết tủa}}$).

G_m - Lượng mẫu đã cân để phân tích (g).

Tính G_b như sau:

$$G_b = G_{\text{chén chứa tủa}} - G_{\text{chén không}} - G_{\text{mẫu trống}}$$

$G_{\text{mẫu trống}}$ - Khối lượng mẫu trống (còn gọi là giá trị mẫu trống, mẫu trống hoặc không quặng, không mẫu) là kết quả của thí nghiệm không mẫu: mẫu được thay bằng nước cất hoặc

không có mẫu, chỉ có các hoá chất như đã dùng với mẫu và tiến hành các bước thí nghiệm đồng thời với mẫu, tìm được:

$$G_{\text{mẫu trắng}} = G_{\text{chen chứa mẫu trắng}} - G_{\text{chen không}}$$

Giá trị mẫu trắng xác định được chính là tổng khối lượng tro giấy lọc, khối lượng chất cần xác định và các tạp chất kết tủa theo khác có chứa trong nước cất và các hoá chất đã sử dụng để kết tủa mẫu.

Thí dụ 1: Tính kết quả xác định hàm lượng SiO_2 trong mẫu đất (dá) bằng phương pháp kết tủa axit silixic: Dạng cân trong phương pháp này là SiO_2 . Thành phần cần xác định (B) cũng là SiO_2 . Vì vậy hệ số chuyển:

$$K = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} = 1$$

Thí nghiệm đã tiến hành là: sau khi phân huỷ mẫu, lấy toàn bộ dung dịch mẫu để kết tủa axit silixic vì vậy hệ số thể tích P cũng bằng 1. Vậy:

$$\text{SiO}_2 (\%) = \frac{G_{\text{SiO}_2} \cdot 100}{G_m}$$

Giả sử lượng mẫu đã cân để phân tích là 0,5000g, khối lượng kết tủa SiO_2 đã cân được là 0,3245g, kết quả mẫu trắng là 0,0012g. Vậy:

$$G_{\text{SiO}_2} = 0,3245\text{g} - 0,0012\text{g} = 0,3233\text{g}$$

$$(\%) \text{SiO}_2 = \frac{0,3233 \cdot 100}{0,5000} = 64,66$$

Hàm lượng SiO_2 trong mẫu là 64,66%.

Thí dụ 2:

Xác định hàm lượng SO_4^{2-} trong mẫu nước (biểu thị ra mg

$\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ và $\text{mEq SO}_4^{2-}/\text{L}$)

Thí nghiệm đã tiến hành là lấy 200ml mẫu nước để kết tủa SO_4^{2-} bằng dung dịch BaCl_2 . Dạng cân là BaSO_4

Hệ số chuyển:

$$K_{\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{96,06}{233,4} = 0,4113$$

Đổi với mẫu nước:

$$B \text{ (mg/L)} = \frac{G_b \cdot K_B \cdot 1000}{V_n}$$

V_n - thể tích mẫu nước đã lấy để kết tủa SO_4^{2-} (ml)

G_b - tính G_b như đã trình bày ở phần trên

1000 - hệ số để tính ra hàm lượng SO_4^{2-} trong 1lít nước

Giả sử khối lượng tủa BaSO_4 đã cân được là 0,1234g, kết quả không mẫu là 0,0011g. Vậy $G_{\text{BaSO}_4} = 0,1234\text{g} - 0,0011\text{g} = 0,1223\text{g} = 122,3 \text{ mg}$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/L)} = \frac{122,3 \cdot 0,4113 \cdot 1000}{200} = 251,5$$

Hàm lượng SO_4^{2-} trong mẫu nước đó là 251,5 mg/L.

Tính ra mEq/L:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ (mEq/L)} = \text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/L)} : \text{mEq}_{\text{SO}_4^{2-}} = 251,5 \text{ mg/L} :$$

$$48\text{mg/mEq} = 5,24$$

$$(1\text{mEq}_{\text{SO}_4^{2-}} = M_{\text{SO}_4}/2 = 48\text{mg})$$

2.2.2. Thực hành phân tích khối lượng

2.2.2.1. Thực hành kết tủa tinh thể

BÀI 8. Xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng số trong mẫu địa chất bằng phương pháp khối lượng

a) Nguyên lý của phương pháp

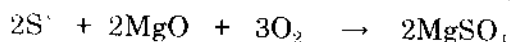
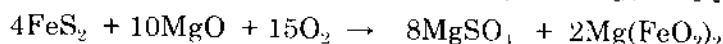
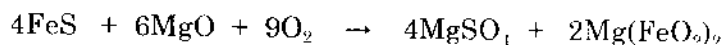
Lưu huỳnh tồn tại trong mẫu đá (đất) có thể gồm các dạng: các hợp chất sunfua, lưu huỳnh đơn chất, các hợp chất sunfit và sunfat. Để xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh, người ta thường áp dụng phương pháp khối lượng gồm các bước sau:

- **Phân huỷ mẫu:** tiến hành thiêu kết mẫu với hỗn hợp eska ở $750 \sim 800^\circ\text{C}$ để chuyển toàn bộ các dạng tồn tại của lưu huỳnh trong mẫu thành muối sunfat dễ tan là MgSO_4 hoặc ZnSO_4 và Na_2SO_4 .

Hỗn hợp eska: $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{MgO} = 1 : 3$ hoặc $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{ZnO} = 1 : 3$

(Thiêu kết (nung khan): nung mẫu với hoá chất ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của hoá chất (Na_2CO_3 nóng chảy ở 850°C , MgO nóng chảy ở 2800°C) để chỉ tác động hoá chất với một số thành phần cần xác định của mẫu, không phân huỷ hoàn toàn mẫu).

Trong quá trình thiêu kết ở $750 \sim 800^\circ\text{C}$, MgO và Na_2CO_3 sẽ phá huỷ các khoáng vật silicat của mẫu và phản ứng với các hợp chất chứa lưu huỳnh trong mẫu tạo thành các muối sunfat dễ tan trong nước là MgSO_4 , (ZnSO_4) và Na_2SO_4 :



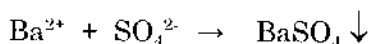
.....

Sau khi thiêu kết, tiến hành hoà tan hỗn hợp thiêu kết bằng nước cất. Các muối sunfat hoà tan vào nước và có thể dễ dàng tách khỏi cặn là các hợp chất khó tan trong môi trường kiềm: MgSiO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Mg(OH)_2 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 ,... (hầu hết các thành phần trong mẫu được chuyển thành cặn không tan).

Tiến hành lọc và rửa hết các muối sunfat hấp phụ vào cặn xuống nước lọc, sau đó bỏ cặn đi và định mức dung dịch nước lọc thu được. Như vậy, đã hoà tan được hoàn toàn các dạng lưu huỳnh trong mẫu thành dung dịch muối sunfat.

• **Tiến hành kết tủa SO_4^{2-} trong dung dịch nước lọc bằng dung dịch BaCl_2**

Phản ứng kết tủa:



BaSO_4 là kết tủa tinh thể màu trắng.

Muối BaSO_4 có tích số tan nhỏ $T_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$

Điều kiện kết tủa:

+ Kết tủa trong môi trường axit yếu $[\text{H}^+] = 0,05 \sim 0,01\text{N}$ ($\text{pH} < 2$)

Trong môi trường kiềm dung dịch mẫu sẽ hấp thụ CO_2 của không khí làm cho BaCO_3 kết tủa theo, gây sai số dương.

+ Kết tủa ở $50 \sim 60^\circ\text{C}$, kết tủa xong để yên mẫu ở nhiệt độ đó để làm muối tủa trong vài giờ và để yên qua đêm.

+ Rửa tủa BaSO_4 bằng nước cất ấm đến hết BaCl_2 dư (thử Ba^{2+} bằng H_2SO_4 loãng hoặc Cl^- bằng AgNO_3 1%).

• Đốt tủa $BaSO_4$ và cân tủa thu được trên cân phân tích:

Đốt tủa $BaSO_4$ ở $750 \sim 800^\circ C$ trong 1h ~ 1h30'. Cần đảm bảo thông khí tốt để cung cấp đủ oxy cho giấy lọc cháy hoàn toàn. Nếu thiếu oxy, một phần tủa $BaSO_4$ có thể bị khử:



Sau khi nung, tủa $BaSO_4$ thu được phải trắng nếu có màu xám hoặc đen tức là đã bị khử một phần theo các phản ứng trên. Kết quả thu được sẽ mang sai số âm.

Đây là một phương pháp có độ chính xác cao trong xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh. Phương pháp này cũng được áp dụng để xác định hàm lượng lưu huỳnh trong các quặng sunfua như quặng pyrit, antimonit...

Yêu cầu: Sinh viên hiểu được cơ sở lý thuyết của các bước thí nghiệm để tách hoàn toàn lưu huỳnh trong mẫu đất (đá) thành muối $BaSO_4$. Làm quen với thực hành kết tủa tinh thể: thao tác kết tủa, lọc, rửa (rửa gạn), nung và cân kết tủa.

b) Thực hành

- Chuẩn bị hoá chất, dụng cụ

1. Hỗn hợp eska: $Na_2CO_3 : MgO (ZnO) = 1 : 3$ (tỷ lệ khối lượng)
2. Dung dịch HCl 1 : 1
3. Dung dịch methyl da cam 0,1%.
4. Dung dịch $BaCl_2$ 10%
5. Dung dịch $AgNO_3$ 1%

6. Chén niken dung tích 30 ml hoặc 50 ml
7. Cốc đốt 250ml, nắp kính đồng hồ,
8. Đũa thủy tinh, phễu thủy tinh $\varnothing$ 8cm
9. Giấy lọc định lượng băng xanh $\varnothing$ 11cm
10. Chén sứ dung tích 20 ml hoặc 30 ml
11. Lò nung
12. Bình hút ẩm
13. Tủ ẩm hoặc tủ sấy
14. Cân phân tích

- Thực hành phân tích mẫu

1) Phân huỷ mẫu: (Bước này cán bộ phòng thí nghiệm tiến hành, hướng dẫn cho sinh viên xem cách chuẩn bị mẫu để thiêu kết). Cân 1,0000g mẫu. Trộn đều mẫu với 6 ~ 8g hỗn hợp eska. Lót đáy chén niken bằng khoảng 1g eska, cho mẫu đã trộn eska vào chén, phủ lên trên mẫu 1 ~ 2g eska nữa. Dùng đũa thủy tinh khô đục một lỗ giữa chén (để oxy dễ dàng xâm nhập vào mẫu).

Cho chén niken chứa mẫu vào lò nung, đầu tiên đốt ở nhiệt độ thấp (200 ~ 300 °C) trong khoảng 30' để thoát hết hơi nước. Sau đó, nâng nhiệt độ lò lên 750 ~ 800 °C giữ ở nhiệt độ này trong 90'~120'. Lấy chén ra khỏi lò, để nguội bớt, đặt nghiêng chén vào cốc đốt 250ml, thêm nước cất đến vừa ngập chén. Đun sôi nhẹ trên bếp yếu khoảng 10 ~ 15'. Nếu dung dịch mẫu có màu xanh (Mn^{VI}) thì thêm 5 ~ 10 giọt cồn etylic (70 ~ 90%) và đun thêm vài phút cho mất màu xanh ($Mn^{VI} \rightarrow Mn^{2+}$).

Đun xong, đợi nguội bớt, lấy chén niken lên, rửa sạch chén vào cốc bằng dung dịch Na_2CO_3 1% nóng. Lọc nóng vào một

chiếc cốc 250ml khác, qua giấy lọc băng xanh $\varnothing$ 11cm. Rửa cặn trên phễu bằng dung dịch Na_2CO_3 1% nóng 7 ~ 8 lần cho đến thể tích khoảng 200ml. Bỏ cặn đi. Thêm 1~ 2 giọt methyl da cam 0,1% vào dung dịch nước lọc thu được, dùng HCl 1:1 trung hoà Na_2CO_3 dư (khuấy kỹ), cho đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng. Định mức dung dịch thu được thành 250ml bằng nước cất (dùng bình định mức).

2) Kết tủa BaSO_4 (sinh viên bắt đầu tiến hành thí nghiệm từ bước này).

Dùng pipet một vạch lấy chính xác 50 hoặc 100ml dung dịch nước lọc thu được ở trên vào cốc 250ml (lấy 2 hoặc 3 lần để kiểm tra độ lặp lại của thí nghiệm). Thêm 1 giọt methyl da cam 0,1% để kiểm tra xem dung dịch mẫu đã đạt màu hồng chưa, nếu chưa đạt, thêm tiếp HCl 1:1 (vừa thêm vừa dùng đũa thủy tinh khuấy kỹ) cho đến màu hồng rồi thêm dư 1ml HCl 1:1 cho 100ml dung dịch mẫu, khuấy đều. Đậy nắp kính, đặt lên bếp điện đun sôi nhẹ 5 ~ 10' để đuổi hết CO_2 trong dung dịch mẫu (đảm bảo BaCO_3 không kết tủa theo).

Lấy ra khỏi bếp, đợi nguội đến 50 ~ 60°C. Tiến hành thêm BaCl_2 10% ấm vào dung dịch mẫu để kết tủa BaSO_4 . Thêm chậm, từng giọt và khuấy kỹ. Cứ 100ml dung dịch mẫu thêm 5ml dung dịch BaCl_2 10%. Đậy nắp kính, đặt cốc vào tủ ấm (hoặc tủ sấy) để yên ở 50 ~ 60°C trong vài giờ. Ngắt điện tủ ấm, để yên qua đêm.

Lấy cốc ra thêm 1 giọt BaCl_2 10% vào dung dịch mẫu, quan sát xem có xuất hiện tủa trắng nữa không? Nếu không, tức là đã kết tủa hoàn toàn SO_4^{2-} trong dung dịch mẫu. Bắt đầu tiến hành lọc tủa BaSO_4 bằng giấy lọc định lượng băng xanh.

Rửa gạn tủa BaSO_4 trong cốc 2 lần, sau đó chuyển toàn bộ tủa lên phễu và tiếp tục rửa 6 ~ 7 lần nữa bằng nước cất ấm cho

đến hết Cl (thử bằng dung dịch AgNO_3 1%).

Cần cẩn thận lọc, rửa, tránh lọt tủa qua giấy lọc.

3) Nung và cân tủa BaSO_4

Sấy phễu chứa tủa cho khô bớt (còn ẩm), gõ giấy lọc chứa tủa ra khỏi phễu, gói gọn và cho vào chén sứ đã biết khối lượng (chén sứ đã được đốt ở 800°C và cân trên cân phân tích để biết khối lượng chính xác). Cho chén sứ chứa tủa vào lò nung, mở hé cửa lò, từ từ nâng nhiệt độ lò cho cháy giấy lọc (không cháy thành ngọn lửa). Để ở $600 \sim 650^\circ\text{C}$ trong khoảng $30' \sim 40'$ để giấy lọc cháy hoàn toàn. Khi đã gần thu được tủa trắng có thể nâng nhiệt độ lên 700°C cho cháy hoàn toàn thành tủa trắng, đóng kín cửa lò, nâng nhiệt độ lò lên $750 \sim 800^\circ\text{C}$. Giữ ở nhiệt độ này trong $1\text{h} \sim 1\text{h}30'$

Lấy chén ra, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Cân trên cân phân tích. Ghi khối lượng cân lần thứ nhất.

Đốt lại ở $750 \sim 800^\circ\text{C}$ trong $30'$ nữa lấy ra cân lần thứ hai.

Nếu kết quả hai lần cân chênh lệch không quá $0,2\text{mg}$ thì có thể kết thúc thí nghiệm. Nếu khối lượng cân lần thứ hai ít hơn lần thứ nhất $> 0,2\text{mg}$ thì cần đốt lại lần thứ ba.

$$G_{\text{BaSO}_4 \text{ mẫu}} = G_{\text{chén chứa tủa BaSO}_4} - G_{\text{chén không}}$$

Đồng thời tiến hành thí nghiệm không mẫu tìm:

$$G_{\text{mẫu trắng}} = G_{\text{chén chứa mẫu trắng}} - G_{\text{chén không}}$$

$$\text{SO}_3 (\%) = \frac{(G_{\text{BaSO}_4 \text{ mẫu}} - G_{\text{mẫu trắng}}) \cdot K_{\text{SO}_3} \cdot P \cdot 100}{G_m}$$

$$K_{\text{SO}_3} = M_{\text{SO}_3} / M_{\text{BaSO}_4}$$

G_m - khối lượng mẫu đã cân để phân tích (g).

P - hệ số thể tích để tính ra khối lượng SO_3 có trong toàn bộ lượng mẫu đã cân để phân tích.

Sinh viên tự lập công thức và tính kết quả biểu thị ra hàm lượng %S.

(Nếu lưu huỳnh trong mẫu tồn tại chủ yếu ở dạng sunfat thì cần biểu thị kết quả phân tích ra % SO_3 , nếu chủ yếu ở dạng sunfua thì biểu thị ra %S).

Chú ý:

- Có thể thay đổi thành phần của hỗn hợp thiêu kết tùy theo từng loại mẫu, ví dụ: mẫu có hàm lượng silic không cao dùng hỗn hợp chứa ít MgO hơn (Na_2CO_3 : MgO = 1: 2); nếu mẫu có chứa nhiều chất khử như: khoáng vật sunfua, chất hữu cơ thì cần dùng thêm chất oxy hoá như kali clorat hoặc kali nitrat Na_2CO_3 : MgO : KClO_3 = 3 : 2 : 0,2 (tỷ lệ khối lượng).

- Các hoá chất dùng để thiêu kết mẫu cần sạch lưu huỳnh và các hợp chất của lưu huỳnh. Nếu không có hoá chất sạch, cần tiến hành tinh chế lại hoá chất trước khi dùng (nhất là MgO và ZnO).

2.2.2.2. Thực hành kết tủa keo

BÀI 9. Xác định hàm lượng SiO_2 trong mẫu silicat (mẫu đất, đá) bằng phương pháp khối lượng

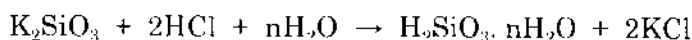
a) Nguyên lý của phương pháp

SiO_2 là thành phần thường có hàm lượng lớn trong đá gốc cũng như trong vật liệu phong hoá. Hàm lượng của nó trải rộng từ vài phần trăm tới xấp xỉ 100%. Hàm lượng SiO_2 là một chỉ tiêu quan trọng để phân loại đá, đất.

Đối với mẫu đá (đất) có thành phần chính là các khoáng vật thuộc lớp silicat (mẫu silicat) để xác định hàm lượng SiO_2 người ta thường dùng phương pháp phân tích khối lượng gồm các bước sau:

• Phân huỷ mẫu

Về tính chất hoá học, SiO_2 là một oxit axit không bị hoà tan bởi các axit khoáng (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4). Vì vậy, để phân huỷ mẫu người ta tiến hành nấu chảy mẫu với kiềm mạnh (KOH hoặc NaOH) ở $600 \sim 650^\circ\text{C}$ hoặc muối kiềm (K_2CO_3 , hoặc Na_2CO_3) ở 850°C . SiO_2 trong mẫu được chuyển thành silicat kiềm dễ tan (K_2SiO_3 , hoặc Na_2SiO_3). Hoà tan chất nấu chảy bằng axit clohydric sẽ thu được dung dịch, trong đó silic của mẫu đã được chuyển thành axit silixic:

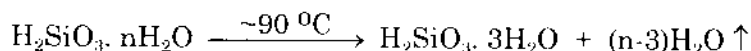


Axit silixic tồn tại trong dung dịch thu được ở dạng phân tử hoà tan và dạng keo của axit silixic. Mẫu đất, đá thường có hàm lượng SiO_2 lớn, do đó trong dung dịch keo thu được đôi khi xuất hiện một lượng nhỏ tủa axit silixic. Để kết tủa axit silixic, vì dung dịch thu được là dung dịch keo, người ta không định mức dung dịch này rồi lấy ra từng phần mà phải dùng toàn bộ dung dịch.

Các kim loại khác trong mẫu tồn tại trong dung dịch ở dạng các muối clorua hoà tan: FeCl_3 , AlCl_3 , CaCl_2 ...

- **Kết tủa axit silixic**

Trước tiên, tiến hành cô dung dịch mẫu thu được cho đến muối ẩm để làm mất bớt nước trong phân tử axit silixic.

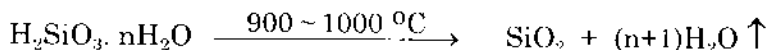


Trong quá trình này, một phần keo axit silixic trong dung dịch bị mất nước theo phản ứng trên, tạo thành kết tủa và được tách ra khỏi tương nước. Tiếp theo, để kết tủa hoàn toàn axit silixic, người ta thêm HCl đặc và dung dịch keo gelatin vào mẫu. Cơ chế kết tủa như sau: trong môi trường HCl đặc, keo axit silixic hấp phụ ion Cl^- mang điện tích âm, keo gelatin hấp phụ ion H^+ mang điện tích dương. Hai keo này đông tụ với nhau (liên kết các điện tích trái dấu) và làm cho axit silixic kết tủa, tách ra khỏi tương nước.

Sau khi kết tủa xong, tiến hành lọc nóng qua giấy lọc định lượng bằng vàng hoặc bằng xanh và rửa sạch tủa axit silixic bằng HCl loãng, nóng.

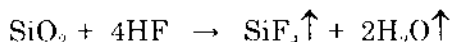
- **Nung tủa axit silixic để chuyển axit silixic thành SiO_2 và cân SiO_2 thu được trên cân phân tích**

Nung tủa axit silixic ở $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ sẽ thu được SiO_2 :



Khi nung tủa axit silixic, gelatin là chất hữu cơ, bị cháy hoàn toàn thành CO_2 và H_2O . Nếu mẫu giàu hợp chất chứa photpho, một số muối photphat có thể kết tủa theo như FePO_4 , AlPO_4 , $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$... làm tăng kết quả xác định SiO_2 . Trường hợp này, cần nung tủa trong chén bạch kim. Sau khi cân tủa SiO_2 ,

tiến hành xử lý rửa bằng HF :



Sau đó nung và cân lại. Hiệu số giữa hai lần cân (trước và sau xử lý HF) chính là lượng SiO_2 của mẫu.

Trong nước lọc thu được sau khi tách axit silixic như trên, thường còn chứa một lượng nhỏ axit silixic hoà tan, lượng này không phụ thuộc vào hàm lượng SiO_2 trong mẫu và cũng không phụ thuộc vào lượng cân mẫu, vì vậy không nên cân ít mẫu để làm giảm sai số khi xác định hàm lượng SiO_2 . Có thể xác định lượng axit silixic trong nước lọc bằng phương pháp so màu rồi bổ xung vào kết quả phân tích khối lượng. Đây là sai số hệ thống của phương pháp. Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy sai số này là 0,3 ~ 0,5 % SiO_2 (sai số tuyệt đối), vì vậy nếu không có điều kiện để xác định hàm lượng silic trong nước lọc bằng phương pháp so màu thì cũng có thể bổ xung sai số hệ thống này vào kết quả phân tích khối lượng.

Yêu cầu:

Sinh viên hiểu được cơ sở lý thuyết của các bước thí nghiệm để tách hoàn toàn silic trong mẫu đất (đá) thành axit silixic và thu được SiO_2 tinh khiết, đồng thời thu được dung dịch nước lọc gồm toàn bộ các thành phần khác của mẫu để có thể sử dụng dung dịch này xác định nhiều thành phần của mẫu như sắt, nhôm, titan, canxi, magie. Sinh viên làm quen với thực hành kết tủa keo: thao tác kết tủa, lọc, rửa, nung và cân kết tủa.

b) Thực hành

- Chuẩn bị hoá chất, dụng cụ

1. KOH (pA)

2. Dung dịch HCl đặc (pA); 1:10
3. Dung dịch AgNO_3 1%
4. Dung dịch gelatin 1% pha trong nước cất nóng (khi dùng mỗi pha)
5. Chén niken dung tích 50ml hoặc 30ml
6. Cốc đốt 250ml
7. Đũa thủy tinh, nắp kính đồng hồ, phễu thủy tinh Ø 8cm
8. Chén sứ dung tích 20ml hoặc 30ml
9. Giấy lọc định lượng băng vàng hoặc băng xanh Ø 11cm
10. Bếp cách thủy
11. Lò nung
12. Bình hút ẩm
13. Cân phân tích

- Thực hành phân tích mẫu

1) Phân huỷ mẫu (bước này cán bộ phòng thí nghiệm tiến hành)

Đếm 30 viên (3 ~ 4g) KOH tinh khiết phân tích vào chén niken dung tích 30 ~ 50 ml. Đun trên bếp điện cho KOH nóng chảy. Cân chính xác (trên cân phân tích) 0,5000g mẫu đã sấy khô, cho vào chén chứa KOH nóng chảy, đun tiếp trên bếp điện cho mẫu chìm vào KOH nóng chảy. Đặt chén vào lò nung, nung ở 400 °C khoảng 10 phút để KOH mất nước thành K_2O , sau đó nâng nhiệt độ lên 600 ~ 650 °C trong 20 ~ 25'. Lấy chén niken ra khỏi lò nung, đợi nguội bớt, đặt nghiêng chén vào cốc 250ml,

thêm nước cất nguội đến ngập chén và ngâm khoảng 30' cho chất nấu chảy tan và long ra khỏi chén. Dùng HCl 1:10 rửa sạch chén niken vào cốc. Thêm vào đó 15ml HCl đặc để trung hoà lượng kiềm dư và chuyển các hydroxit thành muối clorua. Như vậy, mẫu đã được hoà tan hoàn toàn thành dung dịch. Quan sát kỹ và dùng đũa thuỷ tinh để kiểm tra xem có còn bột mẫu chưa bị hoà tan lắng dưới đáy cốc không? Nếu còn, phải làm lại thí nghiệm với thời gian nấu chảy lâu hơn.

Tiến hành cô dung dịch thu được trên bếp cách cát ở nhiệt độ $< 90^{\circ}\text{C}$ cho đến còn khoảng 50idd, sau đó cô trên bếp cách thuỷ cho đến muối ẩm để làm cho $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mất bớt nước.

Thêm vào mẫu (muối ẩm thu được ở trên) 15ml dung dịch HCl đặc, khuấy kỹ, đậy nắp kính đồng hồ và để yên qua đêm để keo axit silixic hấp phụ ion Cl^- .

2) Kết tủa axit silixic

(sinh viên bắt đầu tiến hành thí nghiệm từ bước này).

+ Pha dung dịch keo gelatin 1% trong nước cất nóng ($70 \sim 80^{\circ}\text{C}$).

+ Đặt cốc mẫu vào bếp cách thuỷ khoảng 15' để mẫu đạt khoảng 80°C . Thêm vào mẫu 10ml dung dịch gelatin 1% nóng mới pha (rót cả một lần, không cần thêm từng giọt) khuấy kỹ trong 30 giây. Đậy nắp kính, để yên 15' trên bếp cách thuỷ cho keo axit silixic- gelatin đông tụ. Tiếp tục thêm vào mẫu 50ml nước cất nóng ($70 \sim 80^{\circ}\text{C}$), khuấy nhẹ để hoà tan các muối clorua đã kết tinh trong quá trình cô dung dịch mẫu (ở bước một). để yên trên bếp cách thuỷ 30' nữa.

+ Tiến hành lọc nóng tủa axit silixic qua giấy lọc băng xanh hoặc băng vàng $\varnothing 11\text{cm}$ - hứng nước lọc vào bình định mức 250ml. Nước lọc sẽ được dùng để xác định các thành phần khác

của mẫu. Rửa tủa axit silixic bằng dung dịch HCl 2% nóng 4~5 lần, sau đó rửa bằng nước cất nóng cho đến hết Cl⁻ (thử Cl bằng AgNO₃ 1%: hứng đuôi phễu lọc vào cốc nhỏ chứa dung dịch AgNO₃ 1%, quan sát xem còn xuất hiện tủa trắng không?).

+ Sau khi kết thúc việc lọc, rửa tủa axit silixic, sấy nhẹ phễu chứa tủa cho khô bột (còn ẩm), gỡ giấy lọc chứa tủa ra khỏi phễu, gói lại cho vào chén sứ đã biết khối lượng (chén sứ đã nung đến khối lượng không đổi ở 900 ~ 1000 °C).

3) Nung và cân tủa axit silixic

Đặt chén sứ chứa tủa vào lò nung, mở hé cửa lò, từ từ đốt cháy giấy lọc, (lúc đầu đốt ở nhiệt độ thấp sau tăng dần, sao cho giấy lọc không cháy thành ngọn lửa) đốt trong khoảng 1h ~ 1h30', cần chú ý nhiệt độ không quá 650 °C, khi tủa chỉ còn đen ít, có thể nâng nhiệt độ lên 700 °C cho đến khi thu được tủa trắng. Đóng kín cửa lò, nâng nhiệt độ lên 900 ~ 950 °C, giữ ở nhiệt độ đó trong 1h30'.

Lấy chén sứ chứa tủa ra khỏi lò, để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng. Cân chén sứ chứa tủa trên cân phân tích → G₁.

Lại cho chén chứa tủa vào lò nung, nung ở 900 ~ 950 °C trong 30' nữa, lấy ra cân lần thứ hai → G₂.

Nếu kết quả cân lần thứ hai ít hơn lần thứ nhất không quá 0,2mg thì có thể kết thúc việc nung tủa.

Nếu G₁ - G₂ > 0,2 mg thì tiếp tục nung lần thứ ba (30' nữa) cho đến khi chênh lệch khối lượng giữa hai lần nung không vượt quá 0,2mg.

$$G_{\text{SiO}_2 \text{ mẫu}} = G_{\text{chén chứa tủa SiO}_2} - G_{\text{chén không}}$$

Đồng thời tiến hành thí nghiệm không mẫu tìm:

$$G_{\text{mẫu trắng}} = G_{\text{chén chứa mẫu trắng}} - G_{\text{chén không}}$$

$$\text{SiO}_2 \% = \frac{(G_{\text{SiO}_2 \text{ mẫu}} - G_{\text{mẫu trắng}}) \cdot 100}{G_m}$$

G_m : khối lượng mẫu đã cân để phân tích (g).

- Tính kết quả hàm lượng SiO_2 của mẫu (%)

Chú ý:

+ Khi cô mẫu, cần chú ý không để khô mẫu (chỉ cô đến muối ẩm). Nếu để khô mẫu, có thể bay hết axit làm cho một phần canxi, magie trong mẫu sẽ phản ứng với SiO_3^{2-} , hình thành kết tủa silicat kiềm thổ (CaSiO_3 , MgSiO_3) làm tăng kết quả xác định SiO_2 , gây sai số dương, đồng thời lại làm giảm hàm lượng canxi, magie trong dung dịch nước lọc, gây sai số âm khi xác định canxi, magie. Khi mẫu bị bay hết axit, một số muối photphat cũng có thể được hình thành (photphat nhôm, sắt, titan, canxi...) làm tăng kết quả xác định SiO_2 , đồng thời làm giảm kết quả xác định chúng ở dung dịch nước lọc.

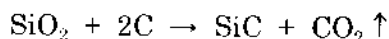
+ Khi cô mẫu, cần đảm bảo cô ở nhiệt độ $< 100^\circ\text{C}$ bằng cách cô cách thủy và thường xuyên khuấy mẫu, đặc biệt là khi mẫu gần cạn. Nếu cô trực tiếp trên bếp điện, nhiệt độ cao sẽ sôi, bắn mất mẫu. Mặt khác, ở nhiệt độ cao ($\geq 100^\circ\text{C}$) một phần FeCl_3 trong mẫu sẽ chuyển thành thể khí bay ra khỏi dung dịch, như vậy, sau khi tách silic sẽ không thể dùng dung dịch nước lọc để xác định hàm lượng sắt của mẫu.

+ Khi pha dung dịch keo gelatin, cần đun cách thủy để đảm bảo không đạt đến nhiệt độ sôi. Nếu đun trực tiếp trên bếp điện cho đến sôi, keo gelatin sẽ bị phá hủy, không thể kết tủa hoàn toàn axit silixic được.

+ Khi nung tủa axit silixic trong lò nung ở giai đoạn đốt cháy giấy lọc, không được để giấy cháy thành ngọn lửa, vì nếu

cháy thành ngọn lửa, một lượng nhỏ tủa SiO_2 có thể bay theo ngọn lửa ra ngoài chén nung, gây sai số âm.

+ Khi nung tủa axit silixic, nếu không đảm bảo thông khí tốt và vội nâng nhiệt độ lò lên cao ($>700^\circ\text{C}$) khi giấy lọc chưa cháy hoàn toàn (chưa thu được tủa trắng) thì một phần SiO_2 có thể phản ứng với cacbon, hình thành cacbua silic có màu xám:



Sau đó, dù đốt ở nhiệt độ rất cao cũng không thể chuyển SiC thành SiO_2 được, trường hợp này tủa SiO_2 thu được có màu xám, kết quả phân tích sẽ mang sai số âm.

PHỤ LỤC

I. TÍNH CHUYỂN KẾT QUẢ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

1) Từ hàm lượng hợp chất tính chuyển ra hàm lượng nguyên tố, ion hoặc hợp chất khác

$$\% X_nY \rightarrow \% X$$

$$\% X = \% X_nY \times \frac{nM_X}{M_{X_nY}}$$

n - Số tự nhiên (1,2,3,4 . . .)

M_X - Mol nguyên tử của nguyên tố cần xác định x

M_{X_nY} - Mol của hợp chất X_nY

Ví dụ: Bằng phương pháp khối lượng, xác định được khối lượng $BaSO_4$, nhờ đó có thể tính ra hàm lượng S, SO_4^{2-} , SO_3 hoặc Ba tùy theo yêu cầu biểu thị kết quả phân tích và thí nghiệm đã tiến hành.

Nếu thí nghiệm đã tiến hành là dùng dung dịch $BaCl_2$ kết tủa lưu huỳnh trong mẫu, sau khi cân tủa $BaSO_4$ đã tính ra $\%SO_3$, nhưng lại cần chuyển kết quả phân tích đó ra $\%S$ hoặc $\%SO_4^{2-}$, tính như sau:

$$\% S = \%SO_3 \times \frac{M_S}{M_{SO_3}} \qquad \%SO_4 = \%SO_3 \times \frac{M_{SO_4}}{M_{SO_3}}$$

Giả sử hàm lượng SO_3 là 2,30% tính ra hàm lượng S:

$$\%S = 2,30 \cdot 32,06/80,06 = 0,92$$

Nếu thí nghiệm đã tiến hành là dùng dung dịch H_2SO_4 kết tủa bari trong mẫu sau đó đã tính ra $\%\text{BaSO}_4$ nhưng lại cần chuyển kết quả phân tích đó ra %Ba, tính chuyển như sau:

$$\%Ba = \%BaSO_4 \times \frac{M_{Ba}}{M_{BaSO_4}}$$

2) Từ hàm lượng nguyên tố tính chuyển ra hàm lượng hợp chất hoặc ion của nó

$$\%X \rightarrow \%X_nY$$

$$\%X_nY = \%X \times \frac{M_{X_nY}}{n \cdot M_X}$$

Ví dụ: $\%\text{Na}_2\text{O} = \%Na \times \frac{M_{\text{Na}_2\text{O}}}{2M_{Na}}$

$$\%\text{Al}_2\text{O}_3 = \%Al \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{Al}}$$

Giả sử có kết quả hàm lượng Na trong mẫu là 1,06%, tính chuyển kết quả đó ra $\%\text{Na}_2\text{O}$ như sau:

$$\%\text{Na}_2\text{O} = 1,06 \cdot 61,98/2 \cdot 22,99 = 1,43$$

3) Đổi từ hàm lượng phần trăm và các cách biểu thị hàm lượng khác ra ppm, ppb và ngược lại

• Đổi từ % ra ppm : $\% = 10^4 \text{ppm}$

Ví dụ: hàm lượng Cu trong mẫu $0,0082\% = 0,0082 \cdot 10^4 \text{ppm} = 82\text{ppm}$, vậy hàm lượng Cu trong mẫu đó là 82ppm.

- **Đổi từ ppm ra % :** $\text{ppm} = 10^{-4}\%$

Ví dụ: hàm lượng MnO trong mẫu là $120\mu\text{g/g} = 120\text{mg/kg}$
 $= 120\text{ppm} = 120 \cdot 10^{-4}\% = 0,012\%$.

- **Đổi từ % ra ppb :** $\% = 10^7\text{ppb}$

Ví dụ: hàm lượng Au của mẫu là $5 \cdot 10^{-6}\% = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^7\text{ppb} = 50\text{ppb}$.

- **Đổi từ ppb ra % :** $\text{ppb} = 10^{-7}\%$

Ví dụ: hàm lượng Pt của mẫu là $3\text{ppb} = 3 \cdot 10^{-7}\%$

- **Đổi từ ppm ra ppb :** $\text{ppm} = 1000\text{ppb}$

Ví dụ: hàm lượng Au của mẫu là $0,007\text{g/tấn} = 0,007\text{ppm} = 0,007 \cdot 1000\text{ppb} = 7\text{ppb}$, thay vì biểu thị là $0,007\text{ppm}$ có thể biểu thị là 7ppb .

Hàm lượng As trong mẫu nước là $0,032\text{mg/L} = 0,032\text{ppm} = 0,032 \cdot 1000\text{ppb} = 32\text{ppb}$.

Hàm lượng Pb trong mẫu nước là $0,004\text{mg/L} = 0,004\text{ppm} = 0,004 \cdot 1000\text{ppb} = 4\text{ppb}$, thay vì biểu thị là $0,004\text{ppm}$ có thể biểu thị là 4ppb .

- **Đổi từ ppb ra ppm :** $\text{ppb} = 10^{-3}\text{ppm}$

Ví dụ: hàm lượng Cd trong mẫu đất là $1300\text{ppb} = 1300 \cdot 10^{-3}\text{ppm} = 1,3\text{ppm}$

II. TÍNH CHUYỂN NỒNG ĐỘ ĐƯƠNG LƯỢNG, NỒNG ĐỘ MOL RA ĐỘ CHUẨN

1) Trường hợp chất cần xác định B là nguyên tố

- *Tính chuyển từ nồng độ đương lượng ra độ chuẩn và ngược lại*

$$T_{A(B)} = N_A \cdot Eq_B \quad N_A = T_{A(B)} / Eq_B$$

N_A - Nồng độ đương lượng dung dịch chuẩn chất A (N/lít).

Eq_B - Đương lượng của chất B

$T_{A(B)}$ - Số mg chất B ứng với 1ml dung dịch A.

Ví dụ: dùng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ nồng độ 0,012N để chuẩn độ xác định Fe, trong phản ứng chuẩn độ này đương lượng của sắt bằng mol: $Eq_{Fe} = M_{Fe} = 55,85$ vậy:

$$T_{K_2Cr_2O_7 (Fe)} = N_{K_2Cr_2O_7} \cdot Eq_{Fe} = 0,012 \cdot 55,85 = 0,6702 \text{ mgFe/ml } K_2Cr_2O_7$$

- Tính chuyển từ nồng độ mol ra độ chuẩn và ngược lại

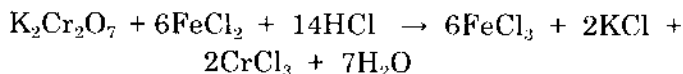
$$T_{A(B)} = (b/a) \cdot C_A \cdot M_B \quad C_A = a \cdot T_{A(B)} / b \cdot M_B$$

b, a - Số phân tử chất B, chất A trong phản ứng chuẩn độ đã được cân bằng

C_A - Nồng độ mol của dung dịch chuẩn chất A (mol/L)

M_B - Mol của chất B.

Ví dụ: Dùng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ để chuẩn độ xác định Fe :



Phản ứng cho thấy $b = 6, a = 1$ vậy độ chuẩn của dung dịch $K_2Cr_2O_7$ theo Fe:

$$T_{K_2Cr_2O_7 (Fe)} = 6 \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{Fe}$$

Giả sử $C_{K_2Cr_2O_7} = 0,002 \text{ mol/L}$ (tương ứng với $N_{K_2Cr_2O_7} = 0,012$ trong ví dụ trên), ta có :

$$T_{K_2Cr_2O_7 (Fe)} = 6 \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{Fe} = 6 \cdot 0,002 \cdot 55,85 = 0,6702 \text{ mgFe/ml } K_2Cr_2O_7$$

2) Trường hợp chất cần xác định B là hợp chất B_nY

- *Tính chuyển từ nồng độ đương lượng ra độ chuẩn và ngược lại*

$$T_{A(BnY)} = N_A \cdot E_{qBnY} \qquad N_A = T_{A(BnY)} / E_{qBnY}$$

E_{qBnY} . Đương lượng của chất cần xác định B_nY trong phản ứng chuẩn độ.

Ví dụ: xác định hàm lượng Fe₂O₃ bằng phương pháp chuẩn độ K₂Cr₂O₇, với nồng độ dung dịch K₂Cr₂O₇ tiêu chuẩn là 0,012 N:

$$\begin{aligned} T_{K_2Cr_2O_7(Fe_2O_3)} &= N_{K_2Cr_2O_7} \cdot E_{qFe_2O_3} \\ &= 0,012 \cdot 79,85 = 0,9582 \end{aligned}$$

$$T_{K_2Cr_2O_7(Fe_2O_3)} = 0,9582 \text{mg Fe}_2\text{O}_3/\text{ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

- *Tính chuyển từ nồng độ mol ra độ chuẩn và ngược lại*

$$T_{A(BnY)} = \frac{b \cdot C_A \cdot M_{BnY}}{a \cdot n} \qquad C_A = \frac{a \cdot n \cdot T_{A(BnY)}}{b \cdot M_{BnY}}$$

Trong ví dụ trên $N_{K_2Cr_2O_7} = 0,012 \rightarrow C_{K_2Cr_2O_7} = 0,002$ vậy:

$$\begin{aligned} T_{K_2Cr_2O_7(Fe)} &= 6 \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{Fe_2O_3} / 2 \\ &= 6 \cdot 0,002 \cdot 79,85 = 0,9582 \end{aligned}$$

$$T_{K_2Cr_2O_7(Fe)} = 0,9582 \text{mg Fe}_2\text{O}_3/\text{ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

3) Trường hợp các chất tham gia phản ứng chuẩn độ đều có đương lượng chính bằng mol

Ví dụ: chuẩn độ EDTA, chuẩn độ Cl⁻ bằng nitrat bạc... Áp dụng các công thức tính chuyển sau:

- *Khi chất cần xác định B là nguyên tố*

$$T_{A(B)} = C_A \cdot M_B \qquad C_A = T_{A(B)} / M_B$$

- *Khi chất cần xác định B là hợp chất BnY*

$$T_{A(B)} = C_A \cdot \frac{M_{BnY}}{n} \qquad C_A = n \cdot T_{A(B)} / M_{BnY}$$

Ví dụ: Xác định hàm lượng Fe_2O_3 bằng phương pháp chuẩn độ complexon Nồng độ dung dịch chuẩn EDTA là 0,012M:

$$\begin{aligned} T_{EDTA(Fe_2O_3)} &= C_{EDTA} \cdot \frac{M_{Fe_2O_3}}{2} \\ &= 0,012 \cdot 159,7 / 2 = 0,9582 \\ T_{EDTA(Fe_2O_3)} &= 0,9582 \text{ mg } Fe_2O_3 / \text{ml EDTA} \end{aligned}$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Tổng cục Tiêu chuẩn- Đo lường- Chất lượng, 1995. *Các Tiêu chuẩn Nhà nước Việt Nam về Môi trường- Chất lượng nước*.
2. Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Tổng cục Tiêu chuẩn- Đo lường- Chất lượng, 1995. *Phương pháp Winkler xác định oxy hoà tan (TCVN 5499-1995)*.
3. Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Tổng cục Tiêu chuẩn- Đo lường- Chất lượng, 1996. *Phương pháp chuẩn độ EDTA xác định tổng độ cứng của nước (TCVN 6198- 1996)*.
4. Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Tổng cục Tiêu chuẩn- Đo lường- Chất lượng, 1996. *Phương pháp chuẩn độ EDTA xác định hàm lượng canxi hoà tan trong nước (TCVN 6224- 1996)*.
5. Bộ công nghiệp, 1994. *Phương pháp phân tích toàn phần silicat*. Tiêu chuẩn ngành Địa chất (TCN 01 – PTH/94).
6. Trần Tứ Hiếu, 1992. *Giáo trình Hoá học Phân tích*. Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
7. Từ Vọng Nghi, 1998. *Giáo trình Hoá học Phân tích*. Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
8. Mary Ann H. Franson et al. 19th Edition, 1995. *Standard*

Methods for the Examination of Water and Wastewater.
Publication office: American Public Health Association, NW,
Washington D.C 20005.

9. W.Fresenius, K.E. Quentin, W. Schneider (Eds.), 1987.
Water Analysis. Published by: Deutsche Gesellschaft für
Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH. 6326 Eschborn
1. FRG.

Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS Tô Đăng Hải
Chịu trách nhiệm nội dung: Hội đồng nghiệm thu giáo trình
Trường ĐHKIITN - Đại học Quốc gia Hà Nội
Người nhận xét: PGS. TS. Đào Hữu Vinh, TS. Lê Đức
Biên tập: Nguyễn Kim Dung
Vẽ bìa: Hương Lan

Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội

In 300 cuốn, khổ 14,5 × 20,5 cm, tại **Nhà in KH&CN**
Quyết định số 539-2006/CXB/10-45/KHKT, do Cục xuất bản cấp
ngày 12/4/2006.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 1 năm 2007.

207039 *Đmg*



Giá: 23.500đ