

HOÀNG MINH CHÂU (CHỦ BIÊN)
TỪ VĂN MẶC
TỪ VỌNG NGHI

CƠ SỞ Hóa học phân tích



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HOÀNG MINH CHÂU, TỬ VĂN MẶC, TỬ VONG NGHI

CƠ SỞ HÓA HỌC PHÂN TÍCH

- *Giáo trình dùng cho sinh viên các trường đại học Bách khoa, Sư phạm, Khoa học Tự nhiên, Kỹ thuật ...*

(In lần thứ hai)



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI MỞ ĐẦU

Hóa học phân tích là môn khoa học về các phương pháp xác định thành phần định tính và định lượng của các chất và hỗn hợp của chúng. Như vậy, hóa phân tích bao gồm các phương pháp phát hiện, nhận biết cũng như các phương pháp xác định hàm lượng của các chất trong các mẫu cần phân tích. Để tiến hành phân tích định tính cũng như định lượng các chất, đặc biệt khi phân tích các chất trong các mẫu có thành phần phức tạp, người ta thường phải sử dụng các phương pháp tách chất một cách thích hợp. Các khái niệm vừa nêu, người đọc cũng như sinh viên đã được làm quen khi học tập và nghiên cứu các tài liệu về các môn học Hóa sơ cấp, Hóa học đại cương và Hóa học vô cơ.

Hóa học phân tích đóng vai trò quan trọng và có thể nói đóng vai trò sống còn đối với sự phát triển các môn hóa học khác cũng như các ngành khoa học khác nhau, các lĩnh vực của công nghệ, sản xuất và đời sống xã hội. Chỉ cần đơn cử một thí dụ: Muốn tổng hợp một chất mới rồi nghiên cứu các tính chất cũng như những ứng dụng của nó nhất thiết phải sử dụng các phương pháp phân tích thích hợp để xác định thành phần nguyên tố, mức độ tinh khiết, xác định cấu trúc của nó. Chính vì thế Engel đã từng nói: "Không có phân tích thì không thể có tổng hợp".

Do có tầm quan trọng như vậy nên một loạt các chuyên ngành của khoa học phân tích đã ra đời và ngày càng phát triển mạnh như : Phân tích môi trường, Phân tích khoáng liệu, Phân tích hợp kim, kim loại, Phân tích lâm sàng, Phân tích dược phẩm, Phân tích thực phẩm, v.v...

Khi tiến hành phân tích một đối tượng nào đó nhà phân tích phải thực hiện các bước sau đây:

a) Chọn phương pháp phân tích thích hợp và xác định các vấn đề cần giải quyết. Khi thực hiện bước này cần phải đặc biệt chú ý đến tầm quan trọng, ý nghĩa pháp lý và kinh tế của công việc phân tích, chú ý đến độ đúng đắn, độ lặp lại và tính khả thi của phương pháp phân tích.

b) Chọn mẫu đại diện là mẫu có thành phần phản ánh đúng nhất cho thành phần của đối tượng phân tích. Từ mẫu đại diện tiến hành chọn và chuẩn bị mẫu thí nghiệm là mẫu dùng để tiến hành phân tích chất cần xác định. Sau đó thực hiện việc biến mẫu này thành dung dịch phân tích.

c) Tách chất. Để phân tích các mẫu có thành phần phức tạp thường phải tách hoặc là các chất lạ, các chất ngăn cản phép xác định chất cần phân tích hoặc tách riêng chất cần phân tích ra khỏi hỗn hợp với các chất khác.

d) Tiến hành định lượng chất cần phân tích, tức là thực hiện các thao tác, các phép đo đặc phân tích để xác định nồng độ hoặc hàm lượng chất cần phân tích trong dung dịch mẫu đã chuẩn bị trong bước trên.

e) Tính toán kết quả phân tích, đánh giá độ tin cậy của các kết quả đó.

Tất cả các bước trên đều có tầm quan trọng và liên quan mật thiết với nhau không thể bỏ qua và coi nhẹ bước nào cả.

Tùy thuộc vào bản chất của các phương pháp phân tích mà người ta chia chúng thành

các nhóm chủ yếu sau:

1- Nhóm các phương pháp hóa học, trong đó người ta sử dụng chủ yếu các phản ứng hóa học (thường gọi là các phản ứng phân tích) và những dụng cụ thiết bị đơn giản để phân tích các chất. Các phương pháp hóa học ra đời rất sớm, thường được dùng để xác định những lượng lớn, lượng vừa và không quá nhỏ các chất. Tuy vậy các phương pháp hóa học là cơ sở để phát triển các phương pháp phân tích hiện đại sẽ được nói đến ngay sau đây và không bao giờ thiếu được trong bất kì phòng thí nghiệm phân tích nào.

2- Nhóm các phương pháp vật lý và hóa lý, trong đó người ta sử dụng các thiết bị máy móc phức tạp để đo hoặc ghi những đại lượng vật lý và hóa lý như cường độ vạch quang phổ phát xạ nguyên tử, cường độ phân rã phóng xạ hạt nhân nguyên tử, điện thế cân bằng của các điện cực nhúng vào dung dịch phân tích, cường độ dòng khi điện phân chất phân tích v.v..., các đại lượng đó hoặc là đặc trưng cho bản chất phân tích hoặc là hàm số của nồng độ chất đó.

Nhóm các phương pháp vật lý và hóa lý thường được coi là các phương pháp phân tích công cụ. Đa số các phương pháp thuộc nhóm này là các phương pháp hiện đại, ra đời từ vài chục năm gần đây nhằm đáp ứng những yêu cầu ngày càng cao của khoa học, kĩ thuật và đời sống hiện đại. Sự ra đời và phát triển của các phương pháp này là sự kết hợp những thành tựu của khoa học phân tích, những thành tựu của hóa học với những thành tựu rất rực rỡ của vật lý học hiện đại, kĩ nghệ tin học, điện tử và tự động hóa. Các phương pháp này có một loạt ưu điểm nổi bật như cho phép xác định một cách tự động hoặc bán tự động những lượng nhỏ, cực nhỏ các chất vô cơ cũng như hữu cơ. Trong nhiều trường hợp các phương pháp công cụ hiện đại cho phép xác định cấu trúc các phân tử phức tạp (các phức chất, các chất hữu cơ). Tuy vậy, để nắm vững đầy đủ nguyên lý, bản chất và sử dụng thành thạo các phương pháp này phải nắm vững cơ sở lí thuyết của các loại phản ứng phân tích và các phương pháp hóa học của phân tích.

Vì những lí do trên mà cuốn sách này sẽ được chia thành hai phần chính. Phần thứ nhất trình bày cơ sở lí thuyết của các phản ứng phân tích và các phương pháp hóa học sử dụng các loại phản ứng đó. Phần thứ hai trình bày lí thuyết cơ sở và các ứng dụng phân tích của các phương pháp phân tích công cụ quan trọng nhất.

Cuốn giáo trình này được biên soạn nhằm phục vụ sinh viên và cán bộ giảng dạy các trường đại học và cao đẳng có tham gia học tập và giảng dạy môn Hóa học phân tích, dựa trên yêu cầu về cải tiến nội dung chương trình cho thích hợp với hoàn cảnh của chương trình mới là vừa cung cấp cho người học những kiến thức cơ bản truyền thống lại vừa có những kiến thức cập nhật để nắm được bản chất của các phương pháp phân tích vừa phát huy được óc tư duy hóa học và vừa biết cách áp dụng sáng tạo các quy trình phân tích vào việc giải quyết tốt các yêu cầu thực tiễn của nước ta và thu được kết quả tốt trong nghiên cứu khoa học, nhanh chóng hòa nhập được với nền hóa học ngày càng phát triển hiện nay.

Tham vọng thì lớn nhưng thời gian và trình độ có hạn nên chắc chắn cuốn sách không thể tránh khỏi sai sót. Chúng tôi sẽ rất biết ơn khi nhận được những ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp và anh chị em sinh viên.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT,
70 TRẦN HƯNG ĐẠO, HÀ NỘI.

Các tác giả

MỤC LỤC

Lời mở đầu	Trang 3
PHẦN THỨ NHẤT CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC	
Chương 1. Cân bằng hóa học và hoạt độ	15
Chương 2. Đại cương về phân tích khối lượng và phân tích thể tích	
2.1. Nguyên tắc chung của các phương pháp phân tích khối lượng	19
2.2. Yêu cầu của dạng kết tủa và dạng cân	20
2.3. Cách tính kết quả trong phân tích khối lượng	21
2.4. Nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích	22
2.5. Phản ứng dùng trong phân tích thể tích	22
2.6. Phân loại các phương pháp phân tích thể tích	22
2.7. Các phương pháp chuẩn độ	23
2.8. Nồng độ	23
2.9. Cách tính kết quả trong phân tích thể tích	27
2.10. Cách điều chế các dung dịch	29
Chương 3. Axit và bazơ - Phản ứng trao đổi proton	
3.1. Định nghĩa	31
3.2. Phương trình bảo toàn proton	34
3.3. pH của dung dịch hệ đơn axit - bazơ trong nước	36
3.3.1. pH của các dung dịch axit mạnh	36
3.3.2. pH của các dung dịch bazơ mạnh	37
3.3.3. pH của các dung dịch đơn axit yếu	38
3.3.4. pH của các dung dịch bazơ yếu	40
3.4. pH của dung dịch hỗn hợp axit và bazơ liên hợp. Đệm năng	41
3.5. pH của dung dịch hỗn hợp axit-bazơ không liên hợp	45
3.6. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch axit yếu HA	46
3.7. Dung dịch đa axit	50
3.7.1. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch đa axit	51
3.7.2. pH của dung dịch đa axit	53
3.7.3. pH của các dung dịch muối tan của các đa axit	54
3.8. Các axit và bazơ trong dung môi khác nước	56
3.8.1. Phân loại dung môi	56

3.8.2. Ảnh hưởng của dung môi đến tính chất của các axit và bazơ	57
Chương 4. Phương pháp chuẩn độ axit bazơ - Phương pháp trung hòa	
4.1. Chất chỉ thị axit - bazơ	61
4.2. Đường định phân	65
4.2.1. Đường định phân khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh	65
4.2.2. Đường định phân khi chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh	69
4.2.3. Chuẩn độ đơn axit yếu bằng bazơ mạnh hoặc đơn bazơ yếu bằng axit mạnh	70
4.2.4. Các thí dụ khác về chuẩn độ đơn axit yếu hoặc đơn bazơ yếu	77
4.2.5. Đường định phân chuẩn độ đa axit bằng bazơ mạnh	79
4.2.6. Định phân đa bazơ bằng đơn axit mạnh	87
4.2.7. Định phân hỗn hợp axit và hỗn hợp bazơ	89
Chương 5. Phức chất trong dung dịch	
5.1. Định nghĩa. Danh pháp	95
5.2. Hằng số bền và hằng số không bền của phức chất	97
5.3. Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong các dung dịch phức chất	99
5.4. Ảnh hưởng của pH và của các chất tạo phức phụ đến nồng độ cân bằng của phức. Hằng số không bền và hằng số bền điều kiện	101
5.5. Phức chất của các ion kim loại với axit etilendiamin tetraaxetic	105
Chương 6. Phương pháp chuẩn độ tạo phức	
6.1. Phương pháp chuẩn độ complexon	110
6.1.1. Chất chỉ thị trong phương pháp complexon	110
6.1.2. Đường định phân trong phương pháp complexon	112
6.1.3. Một số chất chỉ thị quan trọng dùng trong các phương pháp chuẩn độ tạo phức	116
6.2. Phương pháp bạc. Chuẩn độ xianua	119
6.3. Phương pháp thủy ngân. Chuẩn độ các halogenua	122
Chương 7. Phản ứng kết tủa	
7.1. Điều kiện tạo thành kết tủa. Quy luật tích số tan	123
7.2. Quan hệ giữa tích số tan và độ tan	124
7.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan	126
7.3.1. Ảnh hưởng của các ion chung	126
7.3.2. Ảnh hưởng của pH và của chất tạo phức	127
7.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ	136
7.3.4. Ảnh hưởng của kích thước hạt kết tủa	136
7.4. Cộng kết và kết tủa theo	137
7.5. Kết tủa phân đoạn	140
7.6. Kết tủa keo	141

Chương 8. Phương pháp chuẩn độ kết tủa

8.1. Nguyên tắc chung của phương pháp	143
8.2. Phương trình đường chuẩn độ các halogenua	144
8.3. Đường định phân	145
8.4. Sai số chuẩn độ	146
8.5. Chuẩn độ hỗn hợp	147
8.6. Các chất chỉ thị dùng trong phương pháp bạc	148

Chương 9. Chất oxi hóa khử - Phản ứng trao đổi electron

9.1. Định nghĩa	151
9.2. Cường độ chất oxi hóa và chất khử	153
9.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi hóa - khử. Thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện	156
9.3.1. Ảnh hưởng của độ axit	156
9.3.2. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức	157
9.3.3. Ảnh hưởng của phản ứng kết tủa	159
9.4. Bảng thế oxi hóa khử tiêu chuẩn	159
9.5. Thế oxi hóa khử của dung dịch chất oxi hóa và chất khử liên hợp	163
9.6. Thế oxi hóa của dung dịch chất oxi hóa và chất khử không liên hợp	164
9.7. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử	168
9.8. Chất oxi hóa và chất khử đa bậc	169
9.9. Tốc độ của phản ứng oxi hóa - khử	170

Chương 10. Phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử

10.1. Chất chỉ thị oxi hóa - khử	175
10.2. Đường định phân	177
10.3. Sai số chỉ thị	182
10.4. Chuẩn độ chất đa oxi hóa - khử	183
10.5. Một số ứng dụng phổ biến và điển hình của phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử	185
10.5.1. Các chất oxi hóa hỗ trợ	185
10.5.2. Các chất khử phụ trợ. Các loại cột khử	186
10.5.3. Một số ứng dụng của các phương pháp oxi hóa - khử	187

Chương 11. Sai số trong phân tích xử lý số liệu thực nghiệm theo thống kê toán học

11.1. Định nghĩa các khái niệm	191
11.2. Các đại lượng trung bình	193
11.3. Các đại lượng đặc trưng cho độ phân tán	194
11.4. Các loại phân bố	195
11.5. Biên giới tin cậy	197
11.6. Kiểm tra thống kê các dữ kiện thực nghiệm	198

11.7. Đánh giá kết quả phân tích theo thống kê	200
--	-----

PHẦN THỨ HAI

CÁC PHƯƠNG PHÁP CÔNG CỤ

Chương 12. Phương pháp đo độ dẫn điện

12.1. Đặc điểm của phương pháp đo độ dẫn điện	205
12.2. Độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng	206
12.2.1. Độ dẫn điện riêng	206
12.2.2. Độ dẫn điện đương lượng	206
12.2.3. Chất điện li trong trường dòng cao tần	208
12.3. Các thiết bị của phương pháp đo độ dẫn điện	208
12.4. Các phương pháp phân tích đo độ dẫn điện	208
12.4.1. Phương pháp đo trực tiếp	208
12.4.2. Phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện	209
12.4.3. Định phân với dòng cao tần	212
12.5. Ứng dụng của phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện	213

Chương 13. Phương pháp phân tích đo điện thế

13.1. Đặc điểm chung của phương pháp phân tích đo điện thế	215
13.2. Thế điện cực	216
13.2.1. Điện cực chỉ thị	217
13.2.2. Điện cực so sánh	217
13.3. Phương pháp đo thế điện cực	219
13.3.1. Nguyên tắc	219
13.3.2. Thiết bị đo sức điện động của pin galvanic	219
13.3.3. Điện thế khuếch tán	220
13.4. Phương pháp đo điện thế trực tiếp	221
13.4.1. Đo pH	221
13.4.2. Điện cực chọn lọc ion và phương pháp đo trực tiếp nồng độ ion	223
13.5. Phương pháp chuẩn độ điện thế	224
13.5.1. Trường hợp định phân theo phương pháp axit-bazơ	225
13.5.2. Trường hợp định phân bằng phản ứng oxi hóa - khử	226
13.5.3. Trường hợp định phân bằng phản ứng tạo kết tủa	226
13.5.4. Trường hợp định phân bằng phản ứng tạo complexon	226
13.6. Ứng dụng của phương pháp đo điện thế	227

Chương 14. Phương pháp phân tích von - ampe

14.1. Cơ sở của phương pháp	229
14.1.1. Đặc điểm chung	229
14.1.2. Quá trình xảy ra trên điện cực giọt thủy ngân	230
14.1.3. Điện thế nửa sóng và phương trình sóng cực phổ	233
14.1.4. Cực đại trên sóng cực phổ	234

14.1.5. Phương trình Inkovitch	234
14.2. Sơ đồ thiết bị phân tích cực phổ	235
14.3. Các phương pháp von - ampe trực tiếp	236
14.3.1. Điện thế nửa sóng và phân tích cực phổ định tính	236
14.3.2. Phương pháp cực phổ dòng một chiều	236
14.3.3. Phương pháp đo vi phân	237
14.3.4. Cực phổ dòng xoay chiều	239
14.3.5. Cực phổ xung	240
14.3.6. Phương pháp von - ampe quét thế nhanh	242
14.3.7. Phương pháp von - ampe ngược	244
14.3.8. Phân tích hợp chất hữu cơ	246
14.4. Phương pháp chuẩn ampe	246
14.4.1. Đường định phân chuẩn ampe	246
14.4.2. Các phản ứng dùng trong chuẩn ampe	247
14.4.3. Định phân với hai điện cực chỉ thị	248
14.5. Ứng dụng của phương pháp von - ampe	249
Chương 15. Phương pháp điện phân và đo điện lượng	
15.1. Định luật về sự điện phân	251
15.2. Điện thế phân hủy và quá thế	252
15.3. Phương pháp phân tích bằng quá trình điện phân	254
15.3.1. Sơ đồ thiết bị điện phân	254
15.3.2. Tách bằng phương pháp điện phân	255
15.3.3. Điện phân với catot thủy ngân	258
15.3.4. Phương pháp nội điện phân	258
15.4. Phương pháp đo điện lượng	259
15.4.1. Phân tích đo điện lượng với việc kiểm tra điện thế	259
15.4.2. Phân tích đo điện lượng khi kiểm tra dòng	261
15.5. Ứng dụng của phương pháp điện phân và đo điện lượng	262
Chương 16. Mở đầu về các phương pháp phân tích đo quang	
16.1. Đặc tính của bức xạ điện từ	265
16.2. Phổ điện từ	267
16.3. Sơ đồ đại cương của các thiết bị đo quang	267
Chương 17. Lý thuyết chung về các phương pháp phổ hấp thụ phân tử	
17.1. Định luật Bouguer - Lambert - Beer	269
17.2. Ứng dụng của định luật Beer	271
17.2.1. Đối với một chất nghiên cứu	271
17.2.2. Đối với hỗn hợp chất nghiên cứu	274
17.3. Những sai lệch đối với định luật Beer	276

Chương 18. Các ứng dụng của phương pháp hấp thụ phân tử

18.1. Sơ đồ thiết bị đo độ hấp thụ quang	279
18.1.1. Nguồn sáng	280
18.1.2. Bộ lọc sóng	280
18.1.3. Ngăn đựng mẫu đo	285
18.1.4. Các detectơ	285
18.2. Cấu tạo của một máy đo độ hấp thụ quang	286
18.3. Các ứng dụng	288
18.3.1. Ứng dụng trong công nghiệp	288
18.3.2. Ứng dụng trong môi trường	289
18.3.3. Các ứng dụng khác	290

Chương 19. Phương pháp phổ huỳnh quang phân tử

19.1. Đại cương về phương pháp phổ huỳnh quang phân tử	293
19.2. Nguyên tắc chung	294
19.3. Công cụ trong phương pháp huỳnh quang phân tử	295
19.3.1. Nguồn kích thích	295
19.3.2. Bộ phận chọn sóng	296
19.3.3. Ngăn đựng mẫu	296
19.3.4. Máy thu tín hiệu - Detectơ	296
19.4. Ứng dụng của phương pháp phổ huỳnh quang phân tử	297
19.4.1. Ứng dụng trong phân tích định tính	297
19.4.2. Ứng dụng trong phân tích định lượng	297

Chương 20. Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử

20.1. Đặc điểm của phương pháp	301
20.2. Sự tạo thành phổ phát xạ nguyên tử	301
20.2.1. Nguồn gốc phổ phát xạ nguyên tử	301
20.2.2. Số hạng quang phổ	302
20.2.3. Sự kích thích phát vạch quang phổ	304
20.2.4. Các đặc trưng của các vạch quang phổ	304
20.3. Các thiết bị chính trong phân tích quang phổ	306
20.3.1. Đặc điểm chung của các thiết bị quang phổ	306
20.3.2. Hệ thống chiếu sáng	307
20.3.3. Máy quang phổ	310
20.3.4. Thiết bị ghi phổ	313
20.4. Phương pháp quang phổ định tính	315
20.5. Phương pháp quang phổ phát xạ định lượng	317
20.5.1. Đặc điểm chung của phương pháp	317
20.5.2. Phân tích quang phổ bán định lượng	318
20.5.3. Phương pháp quang phổ định lượng bằng kính ảnh	319
20.5.4. Phương pháp quang điện	320

20.5.5. Phương pháp hóa quang phổ	321
20.6. Ứng dụng của phương pháp quang phổ phát xạ	321
Chương 21. Phổ hấp thụ nguyên tử	
21.1. Đặc điểm của phương pháp	323
21.2. Điều kiện tạo thành phổ hấp thụ nguyên tử	324
21.2.1. Quá trình nguyên tử hóa	324
21.2.2. Sự hấp thụ bức xạ cộng hưởng	324
21.3. Các thiết bị của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử	325
21.3.1. Nguồn phát bức xạ cộng hưởng	325
21.3.2. Thiết bị nguyên tử hóa	325
21.2.3. Máy phát tia đơn sắc	326
21.3.4. Thiết bị ghi phổ	326
21.4. Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử	327
21.5. Ứng dụng của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử	328
Chương 22. Phương pháp chiết	
22.1. Đặc điểm của quá trình chiết	329
22.1.1. Đặc điểm chung của phương pháp	329
22.1.2. Phân loại quá trình chiết	329
22.2. Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết	330
22.2.1. Định luật phân bố Nernst	330
22.2.2. Hệ số phân bố	330
22.2.3. Độ chiết R	331
22.2.4. Hệ số tách và hệ số làm giàu	333
22.3. Chiết hợp chất nội phức	335
22.3.1. Đặc điểm chung của quá trình chiết hợp chất nội phức	335
22.3.2. Giới thiệu một số quá trình chiết hợp chất nội phức	336
22.4. Chiết các tập hợp ion	337
22.5. Tốc độ quá trình chiết	338
22.6. Ứng dụng của quá trình chiết	339
Chương 23. Phương pháp sắc kí	
23.1. Các vấn đề chung của phương pháp sắc kí	341
23.1.1. Đặc điểm chung của phương pháp sắc kí	341
23.1.2. Cơ sở của phương pháp sắc kí	341
23.1.3. Phân loại các phương pháp sắc kí	342
23.1.4. Các cách tiến hành phân tích sắc kí	343
23.2. Píe sắc kí và các đặc trưng của quá trình rửa giải	344
23.3. Cơ sở lí thuyết của phương pháp sắc kí	347
23.3.1. Lí thuyết đĩa	347
23.3.2. Lí thuyết động học	348
23.4. Các thiết bị dùng trong phương pháp sắc kí	349

23.5. Sắc kí lỏng dạng cột	350
23.5.1. Đặc điểm chung của sắc kí lỏng dạng cột	350
23.5.2. Sắc kí lỏng - rắn	353
23.6. Sắc kí trao đổi ion	354
23.6.1. Các loại nhựa trao đổi ion	355
23.6.2. Cân bằng trao đổi ion	357
23.6.3. Ứng dụng của sắc kí ion	359
23.7. Sắc kí lỏng - lỏng trên cột	361
23.8. Sắc kí lớp mỏng	362
23.8.1. Đặc điểm chung của phương pháp	362
23.8.2. Các đặc trưng cơ bản của sắc kí lớp mỏng	362
23.8.3. Kỹ thuật sắc kí lớp mỏng	363
23.8.4. Sắc kí lớp mỏng trong phân tích định tính	364
23.8.5. Sắc kí lớp mỏng trong phân tích định lượng	365
23.8.6. Ứng dụng của phương pháp sắc kí lớp mỏng	365
23.9. Phương pháp sắc kí giấy	366
23.9.1. Đặc điểm của phương pháp	366
23.9.2. Các đặc điểm kỹ thuật sắc kí giấy	366
23.10. Sắc kí gel	368
23.11. Phương pháp sắc kí khí	369
23.11.1. Cột sắc kí	369
23.11.2. Detector	371
23.11.3. Khí mang	372
23.11.4. Phân tích định tính	372
23.11.5. Phân tích định lượng	373
23.11.6. Ứng dụng của phương pháp sắc kí khí	375
23.12. Các ứng dụng chung của phương pháp sắc kí	375
Tài liệu tham khảo	377

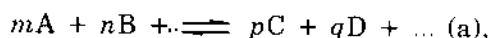
PHẦN THỨ NHẤT

**CƠ SỞ LÝ THUYẾT
CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP
PHÂN TÍCH HÓA HỌC**

CHƯƠNG 1

CÂN BẰNG HÓA HỌC VÀ HOẠT ĐỘ

Trong Hóa học phân tích ta thường phải tính nồng độ cân bằng của các chất tham gia và được tạo thành trong các phản ứng phân tích, tức là nồng độ của các chất đó khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng. Để tính các nồng độ cân bằng, người ta thường sử dụng biểu thức của hằng số cân bằng được thiết lập bằng cách dùng định luật tác dụng khối lượng. Giả sử xét cân bằng hóa học:



trong đó A, B, C, D... là những cấu tử tham gia cân bằng (a) mà chúng không tích điện. Áp dụng định luật tác dụng khối lượng, ta có:

$$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} = K, \quad (1.1)$$

trong đó [A], [B], [C], [D]... là nồng độ cân bằng của các chất A, B, C, D... và K là hằng số cân bằng, là đại lượng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Nếu A, B, C, D... là những ion, thì ta phải tính đến tương tác tĩnh điện của chúng, nên trong biểu thức (1.1) ta phải thay nồng độ bằng hoạt độ.

Hoạt độ a của một chất được xác định bằng hệ thức:

$$a = fC, \quad (1.2)$$

trong đó, C là nồng độ của ion; f là hệ số hoạt độ.

Đại lượng f phụ thuộc vào lực ion μ của dung dịch. Lực ion μ biểu thị tương tác tĩnh điện giữa các ion trong dung dịch.

Nếu $Z_1, Z_2, \dots$ là điện tích và $C_1, C_2, \dots$ là nồng độ của các ion trong dung dịch, thì lực ion μ được xác định bằng hệ thức:

$$\mu = \frac{1}{2} (Z_1^2 C_1 + Z_2^2 C_2 + \dots) \quad (1.3)$$

Hoặc dưới dạng tổng quát:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i Z_i^2 C_i \quad (1.3)$$

Nếu μ gần bằng không tức là dung dịch rất loãng, tương tác tĩnh điện giữa các ion không đáng kể, thì f bằng 1, hoạt độ bằng nồng độ.

Khi $\mu < 0,02$ thì f được tính bằng hệ thức:

$$\lg f = -\frac{1}{2} Z^2 \sqrt{\mu} \quad (1.4)$$

Thí dụ 1: Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch hỗn hợp KCl $10^{-3}M$, $MgSO_4$ $10^{-3}M$.

Tính lực ion μ của dung dịch:

$$\begin{aligned} \mu &= 0,5 (1 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-3} + 2^2 \cdot 10^{-3} + 2^2 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-3} \\ \sqrt{\mu} &= 7 \cdot 10^{-2} = 0,07 \end{aligned}$$

Tính hệ số hoạt độ của các ion

$$\begin{aligned} \lg f &= \lg f_{Cl^-} = -0,05 \cdot 1 \cdot 0,07 = -0,035 \\ f_{K^+} &= f_{Cl^-} = 0,92 \\ \lg f_{Mg^{2+}} &= \lg f_{SO_4^{2-}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot 0,07 = -0,14 \\ f_{Mg^{2+}} &= f_{SO_4^{2-}} = 0,72 \end{aligned}$$

Tính hoạt độ các ion

$$\begin{aligned} a_{K^+} &= a_{Cl^-} = 0,92 \cdot 10^{-3} = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \\ a_{Mg^{2+}} &= a_{SO_4^{2-}} = 0,72 \cdot 10^{-3} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

Khi $0,02 < \mu < 0,2$ thì f được tính bằng hệ thức

$$\lg f = -0,5 \frac{Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (1.5)$$

Thí dụ 2: Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch KCl 0,1 M.

Lực ion μ của dung dịch

$$\begin{aligned} \mu &= 0,5 (1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1) = 0,1 \\ \sqrt{\mu} &= 0,32 \end{aligned}$$

Hệ số hoạt độ của các ion:

$$\begin{aligned} \lg f_{K^+} &= \lg f_{Cl^-} = (0,5 \cdot 1^2 \cdot 0,32) / (1 + 0,32) = 0,121 \\ f &= 0,757 \end{aligned}$$

Hoạt độ của các ion:

$$a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0,757 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

Khi $\mu > 0,2$ thì hệ số hoạt độ f được tính bằng công thức:

$$\log f = -0,52 \frac{Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + h\mu \quad (1.6)$$

trong đó h là hệ số thay đổi cùng với ion.

Nếu A, B, C, D... trong hệ thức (1.1) là những ion, tức là những phần tử tích điện, thì biểu thức hằng số cân bằng có dạng sau:

$$\frac{a_A^p a_B^q}{a_A^m a_B^n} = K_a \quad (1.7)$$

Trong trường hợp này, K_a được gọi là hằng số cân bằng hoạt độ hay hằng số cân bằng nhiệt động, đại lượng này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (không phụ thuộc vào nồng độ). Thay $a = fC$ vào biểu thức (1.7):

$$K_a = \frac{[C]^p [D]^q \dots f_C^p f_D^q}{[A]^m [B]^n \dots f_A^m f_B^n} = K_c \frac{f_C^p f_D^q}{f_A^m f_B^n} \quad (1.8)$$

trong đó, K_c được gọi là hằng số cân bằng nồng độ, đại lượng này không những phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào lực ion của dung dịch.

Các hằng số cân bằng của các hệ khác nhau, thí dụ hằng số axit, hằng số bazơ, tích số ion của nước, tích số tan của các chất khó tan, hằng số bền và không bền của các phức chất ghi trong các tài liệu thường là các hằng số hoạt độ. Trong thực tế, để tính toán được đơn giản, khi tính nồng độ các ion trong dung dịch, hằng số cân bằng hoạt độ thường được coi bằng hằng số cân bằng nồng độ, tức là ta bỏ qua sự tương tác tĩnh điện của các ion trong dung dịch và coi hệ số hoạt độ bằng 1. Kết quả tính toán, như vậy, sẽ thiếu chính xác. Nhưng vì ta thường dùng các dung dịch loãng, nên sai số có thể nằm trong giới hạn có thể chấp nhận được.

Trong các chương sau, để đơn giản hóa việc tính toán, hệ số hoạt độ thường được coi bằng 1.

Giả sử chúng ta phải xét cân bằng (a) mà các chất A, B, C, D... trong đó còn tham gia vào các phản ứng phụ khác (như phản ứng trao đổi proton, phản ứng tạo phức chất, phản ứng tạo kết tủa) thì nồng độ của chúng tham gia vào cân bằng (a) sẽ giảm đi, nghĩa là các phản ứng phụ đã ảnh hưởng đến cân bằng (a) đó. Để biểu thị ảnh hưởng của các phản ứng phụ đến cân bằng (a), người ta thường dùng một dạng hằng số gọi là hằng số điều kiện. Gọi $[A']$, $[B']$, $[C']$, $[D']$... là tổng nồng độ cân bằng của các dạng của A, B, C, D... trong dung dịch thì $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ chỉ bằng một phần của các nồng độ $[A']$, $[B']$, $[C']$, $[D']$, tức là:

$$[A] = [A'] \alpha_A; [B] = [B'] \alpha_B$$

trong đó α_A , α_B là các hệ số nhỏ hơn 1 là những đại lượng biểu thị ảnh hưởng của các phản ứng phụ tới nồng độ của A, B, C, D... tự do.

Thay các nồng độ cân bằng $[A]$, $[B]$... trên vào hệ thức biểu diễn hằng số cân bằng nồng độ của cân bằng (a), ta có:

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q \dots}{[A]^m [B]^n \dots} = \frac{[C]^p \alpha_C^p [D]^q \alpha_D^q}{[A]^m \alpha_A^m [B]^n \alpha_B^n} = \frac{[C]^p [D]^q \alpha_C^p \alpha_D^q}{[A]^m [B]^n \alpha_A^m \alpha_B^n} = K' \frac{\alpha_C^p \alpha_D^q}{\alpha_A^m \alpha_B^n} \quad (1.9)$$

Đại lượng K' trong hệ thức (1.9) được gọi là hằng số cân bằng điều kiện, nó không

những phụ thuộc vào nhiệt độ, vào lực ion của dung dịch mà còn phụ thuộc vào cả nồng độ của các chất khác tức là phụ thuộc vào điều kiện của dung dịch trong đó cân bằng chính (a) được thiết lập. Các thí dụ cụ thể sẽ được trình bày trong các chương sau.

Trong các phương pháp hóa học nói riêng cũng như trong tất cả các phương pháp của phân tích nói chung, người ta thường nghiên cứu sử dụng các loại cân bằng chính sau đây:

- Cân bằng axit - bazơ (hoặc cân bằng trao đổi proton).
- Cân bằng tạo phức.
- Cân bằng kết tủa.
- Cân bằng oxi hóa khử (hoặc cân bằng trao đổi electron).

Trước khi đi vào xét cơ sở lý thuyết của các loại cân bằng trên và ứng dụng của chúng trong các phương pháp hóa học cũng như hóa lý của chúng, chúng ta hãy đề cập đến nguyên tắc của các phương pháp hóa học: phương pháp phân tích khối lượng và phân tích thể tích.

CHƯƠNG 2

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG VÀ PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

2.1 Nguyên tắc chung của các phương pháp phân tích khối lượng

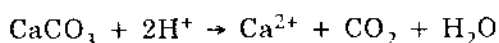
Phân tích khối lượng là phương pháp định lượng hóa học trong đó người ta đo chính xác bằng cách cân khối lượng của chất cần xác định hoặc những hợp phần của nó đã được tách ra ở trạng thái tinh khiết hóa học hoặc là dưới dạng hợp chất có thành phần biết trước.

Thí dụ, để định lượng vàng trong hợp kim, người ta lấy một mẫu đại diện cho hợp kim đó, đem hòa tan mẫu này trong một lượng thích hợp nước cường thủy ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) để chuyển hoàn toàn mẫu thành dung dịch. Dem chế hóa dung dịch đó bằng những thuốc thử thích hợp, rồi khử chọn lọc và định lượng vàng (III) thành vàng kim loại Au. Dem lọc, rửa kết tủa Au đó rồi sấy và nung đến khối lượng không đổi. Cuối cùng cân lượng Au đó trên cân phân tích để xác định khối lượng của nó. Từ khối lượng này xác định hàm lượng vàng trong mẫu hợp kim.

Để xác định magie người ta tiến hành như sau: Hòa tan mẫu phân tích trong dung môi thích hợp để chuyển toàn bộ lượng magie vào dung dịch dưới dạng ion Mg^{2+} . Chế hóa dung dịch bằng các thuốc thử thích hợp để kết tủa hoàn toàn và chọn lọc ion Mg^{2+} dưới dạng hợp chất khó tan MgNH_4PO_4 . Lọc, rửa kết tủa rồi sấy và nung nó ở nhiệt độ thích hợp để chuyển hoàn toàn thành hợp chất $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Cuối cùng cân để xác định khối lượng của nó. Dựa vào công thức của kết tủa và khối lượng vừa cân được sẽ tính được hàm lượng của Mg trong mẫu phân tích. Trong thí dụ này hợp chất MgNH_4PO_4

được kết tủa để tách định lượng magie nên được gọi là *dạng kết tủa* còn $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ là hợp chất được tạo thành sau khi nung dạng kết tủa và được cân để xác định hàm lượng của magie nên được gọi là *dạng cân*. Phương pháp phân tích khối lượng magie như trên được gọi là phương pháp kết tủa. Phương pháp kết tủa là phương pháp được sử dụng phổ biến nhất trong phân tích khối lượng.

Để xác định CO_2 trong quặng cacbonat, người ta phân hủy lượng cân mẫu trong một dụng cụ riêng bằng axit:



Toàn bộ lượng khí CO_2 giải phóng ra được hấp thụ hết vào hỗn hợp $\text{CaO} + \text{NaOH}$ đựng trong một bình riêng. Lượng CO_2 đó được xác định theo độ tăng khối lượng của bình đựng hỗn hợp hấp thụ. Phương pháp xác định hàm lượng CO_2 như trên gọi là *phương pháp cất*.

2.2. Yêu cầu của dạng kết tủa và dạng cân

Để phương pháp phân tích khối lượng đạt được độ chính xác cao, dạng kết tủa phải thỏa mãn những yêu cầu sau:

- Kết tủa cân phải thực tế không tan. Muốn vậy, khi tiến hành kết tủa người ta phải chọn những điều kiện thích hợp như pH tối ưu, nồng độ thuốc thử, nhiệt độ thích hợp để kết tủa hình thành thực tế không tan hoặc, như người ta nói, chất phân tích được làm kết tủa một cách định lượng, thí dụ kết tủa tới 99,99%

- Kết tủa thu được cần phải tinh khiết, không hấp phụ, công kết và nội hấp các tạp chất. Chỉ có như vậy thì dạng cân mới có thành phần xác định ứng đúng với công thức hóa học của nó.

- Kết tủa cân thu được dưới dạng dễ lọc rửa để có thể tách ra khỏi dung dịch một cách nhanh chóng và thuận lợi nhất.

Các yêu cầu trên của dạng kết tủa sẽ được bàn kĩ và sâu hơn trong chương VII (mục các yếu tố ảnh hưởng đến sự kết tủa hoàn toàn và độ tinh khiết của kết tủa).

Yêu cầu quan trọng nhất của phân tích khối lượng là chất rắn thu được cuối cùng phải có công thức xác định, để có thể từ khối lượng của nó tính ra được chính xác hàm lượng nguyên tố hoặc ion cần định phân. Đối với những kết tủa loại BaSO_4 có công thức xác định, bền vững ở nhiệt độ cao, nên sau khi rửa sạch và sấy khô thì từ khối lượng của nó có thể tính được lượng ion Ba^{2+} hoặc SO_4^{2-} có trong dung dịch phân tích. Như vậy, trong trường hợp này dạng kết tủa và dạng cân là một hợp chất. Nhưng, không ít kết tủa, chẳng hạn $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$, thường không có công thức xác định, nên không thể chọn là dạng cân mà phải nung chúng ở nhiệt độ cao tới khi có khối lượng không đổi để chuyển chúng thành Fe_2O_3 hoặc Al_2O_3 là những dạng cân. Dạng cân phải thỏa mãn những yêu cầu sau:

- Phải có công thức xác định, có thành phần không đổi từ khi sấy hoặc nung xong đến khi cân nó trên cân phân tích. Thí dụ, dạng cân không được hút ẩm, không hấp thụ khí CO_2 có trong không khí, không bị phân hủy bởi ánh sáng v.v.... Để thỏa mãn yêu cầu này cần phải tiến hành phân tích theo những kĩ thuật nhất định.

- Để có được kết quả phân tích càng chính xác, khối lượng mol của dạng cân càng lớn hơn khối lượng mol của nguyên tố hoặc ion cần phân tích thì càng tốt. Thí dụ, có thể xác định Cr^{3+} dưới dạng cân là BaCrO_4 hoặc Cr_2O_3 . Giả sử, sai số tuyệt đối khi cân

BaCrO_4 và Cr_2O_3 đều là một mg, nhưng khi cân ở dạng Cr_2O_3 thì sai số là $104 \times 1/152 = 0,7$ mg Cr, còn khi cân ở dạng BaCrO_4 thì sai số là $52 \times 1/253,3 = 0,2$ mg Cr nhỏ hơn trường hợp trước $0,7/0,2 = 3,5$ lần.

2.3. Cách tính kết quả trong phân tích khối lượng

a. Hệ số chuyển

Thông thường dạng cân không phải là dạng cần xác định hàm lượng. Vì vậy, từ khối lượng của dạng cân phải tính khối lượng của dạng cần xác định hàm lượng. Do đó, để tiện cho việc tính kết quả phân tích, người ta đưa ra khái niệm hệ số chuyển. Đó là đại lượng mà ta cần phải nhân khối lượng của dạng cân với nó để được khối lượng của dạng cần xác định. Thông thường hệ số chuyển là tỉ số khối lượng của một, hai hoặc nhiều nguyên tử hoặc phân tử hoặc ion của dạng cần xác định và khối lượng phân tử của dạng cân. Trong trường hợp xác định Si thì hệ số chuyển từ SiO_2 (dạng cân), thành Si, dạng cần xác định hàm lượng là:

$$K = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} = 0,4674$$

Thí dụ khác: Nếu dạng cân là $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và dạng cần xác định hàm lượng là Mg, MgO hay MgCO_3 thì hệ số chuyển lần lượt là:

$$K_{\text{Mg}} = \frac{2\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,2185$$

$$K_{\text{MgO}} = \frac{2\text{MgO}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,3622$$

$$K_{\text{MgCO}_3} = \frac{2\text{MgCO}_3}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,7576$$

b. Cách tính kết quả phân tích

Thông thường người ta tính kết quả theo phần trăm khối lượng của chất cần định phân trong mẫu.

Giả sử lượng cân mẫu là p (g), khối lượng dạng cân là q (g), K là hệ số chuyển.

Hàm lượng tính theo % khối lượng x

$$x\% = \frac{K \cdot q \cdot 100}{p} \quad (2.1)$$

Nếu p (g) mẫu chứa trong V ml dung dịch mà lấy ra v ml để phân tích thì:

$$x\% = \frac{K \cdot q \cdot V \cdot 100}{p \cdot v} \quad (2.2)$$

Trong trường hợp phân tích khí và hơi thì cách tính khá đơn giản. Thí dụ để xác định độ ẩm của mẫu ta lấy p (g) mẫu. Sau khi sấy khô thì còn lại p' (g). Vậy độ ẩm của mẫu là:

$$\% \text{ độ ẩm} = \frac{p - p'}{p} \cdot 100$$

2.4. Nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích

Phân tích thể tích là phương pháp xác định hàm lượng các chất dựa trên sự đo thể tích dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ chính xác (được gọi là dung dịch chuẩn) được thêm từ buret vào dung dịch của chất định phân, vừa tác dụng đủ với tất cả lượng chất định phân đó. Sự thêm từ từ dung dịch chuẩn bằng buret vào dung dịch chất định phân gọi là sự chuẩn độ. Thời điểm đã thêm lượng thuốc thử vừa đủ tác dụng với toàn bộ chất định phân gọi là điểm tương đương. Thời điểm tại đó ta kết thúc chuẩn độ, gọi là điểm cuối. Thông thường điểm cuối không trùng với điểm tương đương, nghĩa là thể tích dung dịch chuẩn đã được thêm vào không bằng thể tích của nó tác dụng vừa đủ với chất định phân (thể tích dung dịch chuẩn ứng với điểm tương đương), vì vậy sự chuẩn độ mắc sai số.

Để nhận biết điểm tương đương, người ta thường dùng những chất gây ra những hiện tượng mà ta có thể quan sát được bằng mắt như sự đổi màu, sự xuất hiện kết tủa làm đục dung dịch xảy ra ở rất gần điểm đó. Những chất đó được gọi là chất chỉ thị.

2.5. Phản ứng dùng trong phân tích thể tích

Những phản ứng hóa học dùng trong phân tích thể tích phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Chất định phân phải tác dụng hoàn toàn với thuốc thử theo một phương trình phản ứng xác định, nghĩa là theo một hệ số tỉ lượng xác định.
- Phản ứng phải xảy ra rất nhanh. Đối với các phản ứng chậm, cần làm tăng tốc độ của chúng bằng cách đun nóng hoặc dùng chất xúc tác thích hợp.
- Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là thuốc thử chỉ tác dụng với chất định phân tích mà không phản ứng với bất kì chất nào khác.
- Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định điểm cuối với sai số chấp nhận được.

2.6. Phân loại các phương pháp phân tích thể tích

Người ta thường phân loại các phương pháp phân tích thể tích theo hai cách sau đây:

Phân loại theo bản chất của phản ứng chuẩn độ:

- *Phương pháp axit-bazơ (hoặc phương pháp trung hòa)*: Phương pháp này dựa trên phản ứng giữa các axit và bazơ (phản ứng trung hòa $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) để định lượng trực tiếp hoặc gián tiếp các axit, bazơ và muối.
- *Phương pháp kết tủa*: Phương pháp này chủ yếu dùng để định lượng các ion tạo được các hợp chất khó tan. Tuy số lượng các phản ứng tạo thành kết tủa khó tan rất lớn, nhưng đa số các phản ứng đó xảy ra rất chậm và không có chất chỉ thị thích hợp, nên việc áp dụng phương pháp này khá hạn chế.
- *Phương pháp phức chất*: Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo các phức chất giữa chất cần phân tích và thuốc thử. Phương pháp được dùng để định lượng hầu hết các cation kim loại và một số anion. Thuốc thử được sử dụng phổ biến nhất là nhóm thuốc thử có tên chung là complexon.
- *Phương pháp oxi hóa - khử*: Phương pháp này dựa trên phản ứng oxi hóa - khử và thường được dùng để định lượng trực tiếp các nguyên tố chuyển tiếp và một số chất hữu cơ, ngoài ra ta còn có thể xác định gián tiếp một số ion vô cơ.

Phân loại theo phương pháp xác định điểm cuối

- Các phương pháp hóa học dựa trên sự đổi màu của chất chỉ thị tại điểm cuối.
- Các phương pháp hóa lý dựa trên sự biến đổi đột ngột của một tính chất vật lý nào đó tại điểm cuối như cường độ màu, điện thế, độ dẫn điện v.v..

2.7. Các phương pháp chuẩn độ

Tùy theo trình tự tiến hành chuẩn độ, người ta chia thành các chuẩn độ sau:

- *Chuẩn độ trực tiếp*: Thêm từ từ dung dịch chuẩn từ buret vào dung dịch định phân đựng trong bình nón. Thuốc thử R tác dụng trực tiếp với chất định phân X:



Dựa vào nồng độ dung dịch chuẩn, thể tích của nó đã tiêu tốn và phương trình phản ứng (a), ta tính được lượng chất X đã phản ứng.

- *Chuẩn độ ngược*: Thêm một thể tích chính xác và dư dung dịch chuẩn vào chất định phân. Sau đó chuẩn độ lượng thuốc thử R còn dư lại bằng một thuốc thử khác R' thích hợp. Dựa vào thể tích và nồng độ của các dung dịch chuẩn R và R' và phương trình các phản ứng, ta tính được lượng chất X hoặc nồng độ của nó. Phương pháp chuẩn độ ngược này thường được sử dụng để định lượng các chất tham gia các phản ứng xảy ra chậm hoặc không có chất chỉ thị thích hợp để xác định X bằng phản ứng giữa R và X.

- *Chuẩn độ thay thế*: Cho chất định phân X tác dụng với một hợp chất thích hợp khác MY để tạo thành hợp chất MX và giải phóng ra Y:



Sau đó chuẩn độ Y bằng dung dịch thuốc thử thích hợp rồi dựa vào nồng độ và thể tích của nó để tính lượng chất X.

- *Chuẩn độ gián tiếp*: Cách chuẩn độ này dùng để định lượng chất X không tiến hành chuẩn độ trực tiếp bằng thuốc thử nào đó. Chuyển X vào một hợp chất thích hợp chứa ít nhất một nguyên tố có thể xác định trực tiếp được bằng một thuốc thử thích hợp.

- *Chuẩn độ phân đoạn*: Trong một số trường hợp có thể chuẩn độ lần lượt các chất X, Y, Z... trong cùng một dung dịch bằng một hoặc hai dung dịch chuẩn.

2.8. Nồng độ

Nồng độ là đại lượng dùng để chỉ hàm lượng của một cấu tử (phân tử, ion) trong dung dịch.

Sau đây là các cách biểu diễn nồng độ trong hóa phân tích.

Nồng độ thể tích: Nồng độ thể tích của một chất lỏng là tỉ số thể tích của chất lỏng đó và thể tích của dung môi lớn (thường là nước). Thí dụ dung dịch HCl 1: 4 là dung dịch gồm 1 thể tích HCl đặc (có khối lượng riêng $d = 1,185\text{g/ml}$) và 4 thể tích nước.

Nồng độ phần trăm khối lượng: Nồng độ phần trăm khối lượng của một chất trong dung dịch là số gam chất đó tan trong 100 g dung dịch. Thí dụ dung dịch NaOH 25% là dung dịch chứa 25g NaOH trong 100g, tức là dung dịch gồm 25 g NaOH và 75 g nước.

Thí dụ 1. Cần hòa tan bao nhiêu gam NaCl vào 100 g nước để được dung dịch nồng

độ 10%.

Đặt a là số gam NaCl cần hòa tan, ta có:

$$\frac{a}{a + 100} \cdot 100 = 10; \text{ suy ra } a = 11,111 \text{ g.}$$

Thí dụ 2. Có bao nhiêu gam H_2SO_4 nguyên chất trong 1 ml dung dịch axit sunfuric đặc 98% có khối lượng riêng $d = 1,84 \text{ g/ml}$?

Đặt a là số gam H_2SO_4 cần tính, ta có:

$$\frac{a}{1,84} \cdot 100 = 98; \text{ suy ra } a = 1,803 \text{ g.}$$

Nồng độ mol: Nồng độ mol của một chất là số mol chất đó tan trong 1l dung dịch. Loại nồng độ này được kí hiệu bằng chữ M hoặc mol/l hoặc mol.l^{-1} đặt sau chữ số chỉ số mol. Thí dụ: dung dịch NaOH 0,1M tức là dung dịch chứa 0,1 mol NaOH hoặc $0,1 \times 40 = 4,0 \text{ g NaOH}$ trong 1l dung dịch.

Nếu a là số gam chất tan trong V lít dung dịch và M là khối lượng mol của chất tan đó thì nồng độ mol C_M được tính theo công thức:

$$C_M = a/M.V$$

Nếu V biểu thị theo ml, thì:

$$C_M = a.1000/M.V$$

Thí dụ: Cần lấy bao nhiêu gam $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ để điều chế 250 ml dung dịch nồng độ mol là 0,025M ?

Đặt số gam tinh thể ngậm nước cần lấy là a , ta có:

$$0,025 = \frac{a.1000}{126.250}; \text{ suy ra } a = 0,7880 \text{ g}$$

Nồng độ đương lượng: Trước kia trong hóa học người ta thường dùng khái niệm đương lượng và đương lượng gam nên trong hóa học phân tích, đặc biệt trong phân tích thể tích người ta thường dùng loại nồng độ này. Vì dựa theo định luật về đương lượng: trong một phản ứng chuẩn độ, các chất phản ứng với nhau theo cùng một số mol đương lượng hoặc cùng một số milimol đương lượng, thì việc tính toán kết quả phân tích rất thuận lợi và dễ dàng. Nhưng ngày nay trên thế giới người ta không dùng đến khái niệm đương lượng và mol đương lượng nữa nên các nước ít dùng khái niệm nồng độ đương lượng.

Nồng độ đương lượng của một chất là số mol đương lượng (D) của chất đó trong một lít dung dịch hoặc số milimol (mD) của chất đó trong 1 ml dung dịch và thường được kí hiệu bằng chữ N đặt sau chữ số chỉ số nồng độ. Thí dụ, dung dịch NaOH 0,1N là dung dịch chứa 0,1 mol đương lượng NaOH trong 1 lít dung dịch của nó. Nếu a là số gam chất tan trong V l dung dịch (hoặc a là số mg chất tan trong V ml dung dịch) và D là khối lượng mol đương lượng (D), đại lượng này trước kia được gọi là đương lượng gam, thì có thể tính nồng độ đương lượng theo công thức:

$$C_N = \frac{a}{D.V}$$

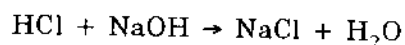
Nếu a biểu diễn theo gam, còn V theo ml thì:

$$C_N = \frac{a1000}{D.V}$$

Từ công thức đó ta suy ra $C_N.V$ là số mol đương lượng nếu V tính theo lít và là số milimol đương lượng nếu V tính theo mililit.

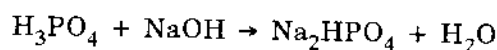
Khối lượng mol đương lượng D của một số chất là số gam chất đó về mặt hóa học tương đương với một nguyên tử hoặc một mol ion H^+ hoặc OH^- hoặc $1/2$ mol oxi (O). Đương lượng mol của một chất không phải là một hằng số như khối lượng mol, mà thay đổi tùy theo phản ứng nó tham gia.

Thí dụ, trong phản ứng trung hòa các đơn axit, đơn bazơ, chẳng hạn:



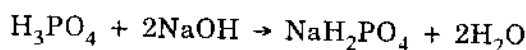
Đương lượng mol D của HCl hoặc NaOH bằng khối lượng mol của các chất đó.

Khi chuẩn độ các đa axit, chẳng hạn H_3PO_4 , bằng dung dịch đơn bazơ mạnh, thí dụ NaOH, thì đương lượng mol của đa axit phụ thuộc vào nấc chuẩn độ. Nếu chuẩn độ hết nấc thứ nhất:



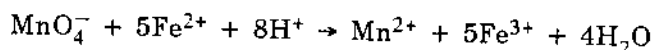
thì đương lượng mol của H_3PO_4 bằng khối lượng mol của nó, $D = M$.

Nếu chuẩn độ theo nấc thứ hai:

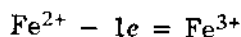


thì đương lượng mol của H_3PO_4 bằng $1/2$ khối lượng mol của nó vì phần axit đã được chuẩn độ tương đương với hai mol H^+ : $D = 0,5M$.

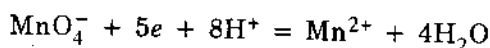
Trong các phản ứng oxi hóa khử đương lượng mol của một chất oxi hóa hoặc một chất khử bằng khối lượng mol của nó chia cho số electron n mà một phân tử hoặc một ion chất đó trao đổi. Thí dụ, khi ta chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$ theo phản ứng:



thì đương lượng mol của Fe^{2+} (hoặc của Fe hoặc của $FeSO_4$) bằng khối lượng mol của nó $D = M$ và đương lượng mol của MnO_4^- (hoặc của $KMnO_4$) bằng $1/5$ khối lượng mol của nó $D = 1/5M$, vì trong phản ứng đó:

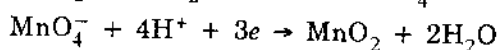
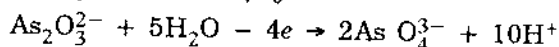
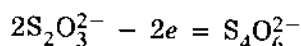
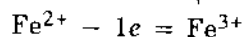


và



Để tìm khối lượng mol đương lượng của một chất trong phản ứng oxi hóa khử ta không cần phải viết cả phản ứng nó tham gia mà chỉ cần viết nửa phản ứng của nó. Thí dụ:

Nửa phản ứng



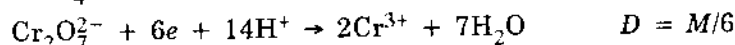
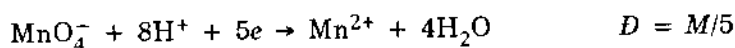
Đương lượng mol D

$$D = M$$

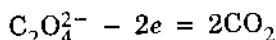
$$D = M$$

$$D = 0,5M$$

$$D = M/3$$



Thí dụ: Cần lấy bao nhiêu gam tinh thể ngậm nước $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 126$) để pha chế 250ml dung dịch chuẩn $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05N dùng để xác định nồng độ dung dịch KMnO_4 .
Vi:



nên đương lượng mol của axit oxalic $D = 0,5M = 63 \text{ g}$

$$0,05D = 63 \times 0,05$$

Lượng tinh thể cần cân để pha 250 ml dung dịch 0,05M là:

$$\frac{63 \times 0,05}{1000} \times 250 = 0,788\text{g}$$

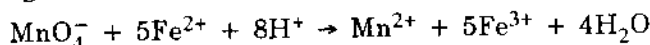
Độ chuẩn

Độ chuẩn là số gam (hoặc miligam (mg) chất tan trong 1 ml dung dịch. Nếu a là số gam chất tan trong V ml dung dịch, thì độ chuẩn $T = a/V$

Độ chuẩn theo chất định phân

Độ chuẩn theo chất cần định phân là số gam chất cần định phân (ion, phân tử hoặc nguyên tử) phản ứng đúng với 1 ml dung dịch chuẩn và được kí hiệu là $T_{R/X}$ trong đó R là thuốc thử, X là chất cần định phân. Cách biểu diễn nồng độ loại này rất thuận tiện cho việc tính toán kết quả phân tích, đặc biệt khi phân tích hàng loạt mẫu tại các phòng thí nghiệm nghiên cứu và sản xuất.

Thí dụ: Tính độ chuẩn của dung dịch chuẩn KMnO_4 0,02M theo sắt, khi chuẩn độ Fe^{2+} theo phản ứng:



Theo phương trình phản ứng chuẩn độ trên, ta có: 1 mol MnO_4^- phản ứng với 5 mol Fe^{2+} . Trong 1 ml dung dịch chuẩn KMnO_4 0,02M có chứa $0,02/1000 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol MnO_4^- và do đó 1 ml MnO_4^- đó phản ứng với $5 \times 2 \times 10^{-5} = 10^{-4}$ mol Fe^{2+} hoặc $10^{-4} \times 56 = 5,6 \times 10^{-3} \text{ g Fe}$. Do đó:

$$T_{\text{KMnO}_4 \text{ 0,02 M/l}} = 0,0056 \text{ g Fe.ml}$$

Nồng độ (hoặc hàm lượng) phần triệu và phần tỉ

Đối với các dung dịch rất loãng hoặc các hàm lượng rất nhỏ người ta thường dùng các khái niệm này.

Phần triệu (thường được kí hiệu là ppm: tiếng Anh là parts per million) là số micro gam có trong một gam hoặc 1 micro gam chất tan trong 1 gam dung dịch. Một cách tổng quát ta có:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{Khối lượng chất tan (g)}}{\text{Khối lượng dung dịch (g)}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

Thí dụ: Dung dịch Au^{3+} nồng độ 1 ppm, tức là dung dịch có chứa 1 μg Au trong 1 g hoặc 1 mg Au trong 1 kg dung dịch. Đối với các dung dịch nước rất loãng thì có thể coi gần đúng khối lượng riêng của nước bằng 1g/ml hoặc 1 kg/l. Do đó, 1 ppm = 1 $\mu\text{g/ml}$ hoặc là 1 mg/l.

Đối với các dung dịch loãng hơn, người ta dùng phần tỉ kí hiệu ppb (parts per billion)

$$C_{\text{ppb}} = \frac{\text{Khối lượng chất tan (g)}}{\text{Khối lượng dung dịch (g)}} \times 10^9 \text{ ppb}$$

2.9. Cách tính kết quả trong phân tích thể tích

Việc tính kết quả phụ thuộc vào cách biểu diễn nồng độ và cách phân tích. Nguyên tắc chung là dựa vào định nghĩa nồng độ, phương trình phản ứng chuẩn độ hoặc định luật về đương lượng mà tính kết quả phân tích.

Trường hợp chuẩn độ trực tiếp

Cách tính theo nồng độ mol. Dựa vào thể tích, nồng độ dung dịch chuẩn và phương trình phản ứng chuẩn độ để tính được lượng chất cần phân tích theo số milimol hoặc số mol.

Thí dụ 1: Tính nồng độ mol của một dung dịch NaOH biết rằng khi chuẩn độ 20 ml dung dịch đó thì phải dùng vừa hết 22,75 ml dung dịch HCl 0,1060 M.

Phản ứng chuẩn độ: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Số milimol NaOH bằng số milimol HCl

$$C_{\text{NaOH}} \times 20 = 0,1060 \times 22,75$$

Suy ra: $C_{\text{NaOH}} = (0,1060 \times 22,75) : 20 = 0,1206 \text{ M}$

Thí dụ 2: Khi chuẩn độ 0,2275 g Na_2CO_3 tinh khiết đến CO_2 phải dùng vừa hết 22,35 ml dung dịch HCl. Tính nồng độ mol của dung dịch HCl đó.

Phản ứng chuẩn độ: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Số mol Na_2CO_3 bằng 0,5 số mol HCl.

$$\text{Số mol HCl} = (0,2275 : 106) \times 2$$

$$\text{Nồng độ dung dịch HCl} = C_{\text{HCl}} = (0,2275 : 106) \times 2 : 0,02235 = 0,1920 \text{ M.}$$

Cách tính theo nồng độ đương lượng. Khi tính theo nồng độ đương lượng thì cần dựa vào định luật về đương lượng là: Số mili đương lượng mol của dung dịch chuẩn bằng số mili đương lượng mol chất cần xác định đã phản ứng với nhau. Để tính được khối lượng các chất đã phản ứng phải biết khối lượng mol đương lượng của các chất đó.

Thí dụ 3: Tính nồng độ đương lượng của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, biết rằng khi thêm lượng dư dung dịch KI tinh khiết vào 20 ml dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N chứa axit sunfuric làm môi trường thì chuẩn độ lượng I_2 thoát ra bằng 19,80 ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đó.

Mili đương lượng mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 19,80 \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \text{số milimol đương lượng}$
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 20 \times 0,05$. Do đó $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = (20 \times 0,05) : 19,80 = 0,0506 \text{ N.}$

Cách tính theo độ chuẩn chất định phân.

Thí dụ 4: Tính hàm lượng phần trăm sắt trong quặng, biết rằng sau khi hòa tan 0,5170 g quặng, khử hoàn toàn Fe(III) thành Fe(II), rồi chuẩn độ Fe(II) bằng dung dịch chuẩn KMnO_4 có độ chuẩn theo Fe là 5,620 mg/ml thì dùng vừa hết 37,20 ml dung dịch chuẩn đó.

Theo định nghĩa thì 1 ml dung dịch chuẩn KMnO_4 oxi hóa được 5,620 mg Fe^{2+} . Vậy lượng Fe có trong quặng là $5,620 \times 37,20 \text{ mg.}$

$$\text{Phần trăm của Fe là } [(5,620 \times 37,20) : 0,517] \times 100 = 62,18\%$$

Trường hợp chuẩn độ ngược.

Thí dụ 5: Để định lượng Cr trong thép, người ta phân hủy 1,075 g mẫu thép thành dung dịch rồi oxi hóa hoàn toàn Cr^{3+} thành CrO_4^{2-} . Sau đó thêm vào 25 ml dung dịch chuẩn FeSO_4 0,0410 M và lượng dung dịch axit sunfuric loãng đủ làm môi trường. Lượng Fe(II) dư được chuẩn độ bằng 3,70 ml dung dịch KMnO_4 0,0400M. Hãy tính hàm lượng theo % khối lượng của Cr trong thép.

Để tiện lợi ta tính theo nồng độ đương lượng.

Nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn FeSO_4 bằng nồng độ mol của nó bằng 0,0410N. Nồng độ đương lượng của dung dịch KMnO_4 bằng $0,0400 \times 5 = 0,2\text{N}$.

Số mili đương lượng mol CrO_4^{2-} tác dụng với Fe^{2+} là:

$$25 \times 0,0410 - 3,7 \times 0,2$$

Số đương lượng mol Cr trong mẫu thép bằng:

$$\frac{25 \times 0,0410 - 3,7 \times 0,2}{1000}$$

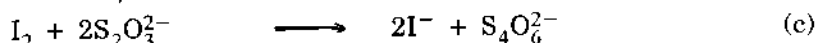
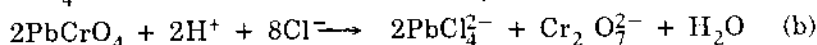
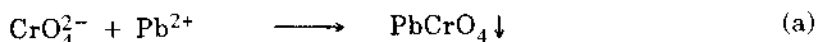
Khối lượng mol đương lượng của Cr là M:3. Phần trăm Cr trong thép là:

$$\frac{25 \times 0,0410 - 3,7 \times 0,2}{1000} \times \frac{52}{3} \times \frac{100}{1,075} = 0,4595 \%$$

Trường hợp chuẩn độ gián tiếp

Thí dụ 6. Để định lượng chì (Pb) trong quặng người ta phân hủy 1,1050 g mẫu quặng thành dung dịch. Từ dung dịch đó thực hiện quy trình làm kết tủa định lượng chì trong mẫu thành PbCrO_4 . Sau đó hòa tan PbCrO_4 bằng dung dịch hỗn hợp $\text{HCl} + \text{NaCl}$ dư. Thêm vào dung dịch một lượng dư KI và cuối cùng chuẩn độ lượng I_2 thoát ra bằng 24,20 ml dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0962N. Tính hàm lượng chì trong quặng theo % khối lượng.

Các phản ứng chính của quá trình định lượng:



• Tính theo nồng độ mol

Theo các phương trình phản ứng (a), (b) và (c), 1 mol Pb^{2+} phản ứng với 3 mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Số mol Pb^{2+} trong mẫu là: $(24,2 \times 0,0962) / (100 \times 3)$. Vậy hàm lượng % khối lượng chì trong quặng là:

$$\frac{24,2 \times 0,0962 \times 207,2 \times 100}{1000 \times 3 \times 1,105} = 14,55\%$$

• Tính theo nồng độ đương lượng

Trong trường hợp này không cần phải viết các phương trình phản ứng để thực hiện việc tính kết quả vì theo định luật về đương lượng, các chất phản ứng với nhau theo những đương lượng mol bằng nhau, tức là số đương lượng mol của $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ bằng số đương lượng mol của Pb^{2+} . Vì một ion Pb^{2+} tạo nên một phân tử PbCrO_4 mà CrO_4^{2-} bị khử thành Cr^{3+} với sự nhận 3 electron, nên đương lượng mol của PbCrO_4 bằng 1/3 khối

lượng mol của nó, vì vậy công thức tính trùng với công thức đầu tính theo nồng độ mol.

2.10. Cách điều chế các dung dịch

Chất gốc

Những chất thỏa mãn các điều kiện dưới đây và dùng để điều chế các dung dịch chuẩn được gọi là chất gốc.

a- Chất gốc thuộc loại phân tích hoặc tinh khiết hóa học. Lượng tạp chất trong nó nhỏ hơn 0,1%, nếu lớn hơn phải tiến hành tinh chế lại.

b- Thành phần hóa học phải ứng đúng với một công thức xác định kể cả nước kết tinh.

c- Chất gốc và dung dịch của nó phải bền

d- Khối lượng mol phân tử của chất càng lớn càng tốt để giảm sai số khi điều chế dung dịch chuẩn.

Thí dụ. Các chất sau đây là các chất gốc: $K_2Cr_2O_7$, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; Các kim loại nguyên chất Cu, Ag, Au v.v... Nhiều hóa chất, chẳng hạn các muối kim loại kết tinh ngậm nước khi nhận về phòng thí nghiệm dưới dạng các lọ được bảo quản cẩn thận, trên nhãn đề chất lượng cao như tinh khiết phân tích hoặc tinh khiết hóa học nhưng sau một thời gian bị thay đổi thành phần do hút ẩm đều không phải là chất gốc.

Điều chế các dung dịch chuẩn

Nếu có chất gốc thì cân một lượng xác định chất đó trên cân phân tích có độ chính xác 0,1 hoặc 0,2 mg, hòa tan định lượng cân trong bình định mức có dung tích thích hợp rồi pha loãng bằng nước tới vạch mức. Thí dụ, để điều chế dung dịch chuẩn Na_2CO_3 0,1M, cần cân $106,0000 \times 0,1 = 10,6000$ g chất đó hòa tan thành 1 l dung dịch dùng nước cất hai lần mới cất và bình định mức dung tích 1 l.

Nếu không có chất gốc thì trước hết điều chế dung dịch có nồng độ gần đúng, sau đó dùng chất gốc hoặc dung dịch chuẩn thích hợp để xác định lại nồng độ. Thí dụ, dùng dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$ biết chính xác nồng độ (dung dịch được điều chế từ chất gốc là $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) để xác định lại nồng độ của dung dịch NaOH mới pha có nồng độ gần đúng.

Điều chế dung dịch từ dung dịch có nồng độ khác

Trong trường hợp không có hóa chất tinh khiết mà chỉ có dung dịch có nồng độ lớn thì có thể tiến hành điều chế dung dịch chuẩn bằng cách pha loãng dung dịch có nồng độ đó thành các dung dịch có nồng độ mong muốn. Để tiến hành pha loãng cần dùng nước cất và các dụng cụ đo thể tích chính xác như buret, pipet và các bình định mức.

Nếu C_1 , C_2 và V_1 , V_2 là nồng độ và thể tích dung dịch trước và sau khi pha loãng, ta có:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Sử dụng phương trình này có thể tính được thể tích các dung dịch khi tiến hành pha loãng. Cần chú ý rằng các nồng độ C_1 và C_2 phải cùng thứ nguyên và các thể tích V_1 , V_2 cũng phải cùng thứ nguyên.

Thí dụ: Phải lấy bao nhiêu ml dung dịch HCl 0,1250M để pha 1l dung dịch HCl 0,1000M.

Đặt thể tích HCl 0,1250M cần lấy là V_1 ta có:

$$0,1250 \times V_1 = 0,1 \times 1000$$

Suy ra $V_1 = 800$ ml.

Lấy 800 ml dung dịch HCl 0,1250M cho vào bình định mức 1l rồi thêm cẩn thận nước cất hai lần đến vạch mức và lắc đều dung dịch trong bình ta sẽ được 1l dung dịch HCl 0,1000M.

Nếu C_1 và C_2 là nồng độ biểu thị bằng % khối lượng thì cần phải biết khối lượng riêng của dung dịch đó (chỉ dùng công thức $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ khi các nồng độ là mol/l hoặc nồng độ đương lượng hoặc độ chuẩn).

Thí dụ. Cần lấy bao nhiêu ml dung dịch axit sunfuric đặc 98% có $d = 1,84$ g/ml để pha một lít dung dịch H_2SO_4 5% có $d = 1$ g/ml.

Đặt thể tích dung dịch axit đặc cần lấy là V_1 ta có:

$$V_1 \times 1,84 \times 98 = 1000 \times 1 \times 5$$

Suy ra, $V_1 = 27,73$ ml.

CHƯƠNG 3

AXIT VÀ BAZƠ PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI PROTON

3.1. Định nghĩa

Định nghĩa axit và bazơ của Brønsted.

Có nhiều định nghĩa về axit và bazơ. Trước đây người ta thường sử dụng rộng rãi định nghĩa của Arrhenius. Theo định nghĩa đó axit là chất khi hòa tan vào nước phân li thành ion (H^+) và anion còn bazơ thì phân li thành ion hydroxyl (OH^-) và cation. Nhưng định nghĩa này không tổng quát vì chỉ áp dụng cho một số loại chất và khi dung môi là nước.

Năm 1923 nhà bác học Đan Mạch J.N. Brønsted đề ra một định nghĩa tổng quát hơn như sau:

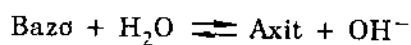
Axit là chất có khả năng cho proton và bazơ là chất có khả năng nhận proton.

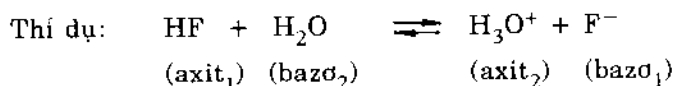
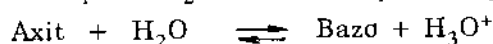
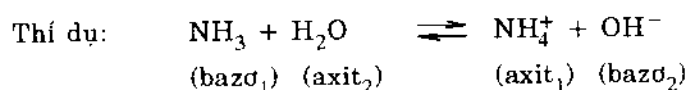
Mỗi axit sau khi cho một proton trở thành một bazơ gọi là bazơ liên hợp với axit đó. Một cặp axit - bazơ liên hợp được biểu diễn bằng hệ thức sau:



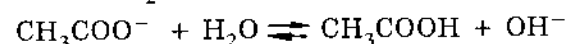
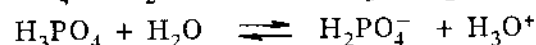
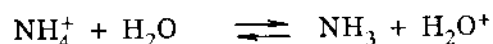
Proton không có khả năng tồn tại ở trạng thái tự do, vì vậy một chất chỉ thể hiện rõ tính axit hoặc bazơ trong dung môi có khả năng nhận hoặc cho proton.

Nước là dung môi vừa có khả năng cho vừa có khả năng nhận proton, nên các bazơ và axit có thể thể hiện tính chất của chúng trong nước.





Các thí dụ khác về cặp axit - bazơ liên hợp trong nước:



Theo quan niệm cổ điển thì NH_4^+ , H_2PO_4^- không phải là các axit; CN^- , CH_3COO^- không phải là các bazơ mà là các cation và anion của các muối thủy phân. Nhưng theo định nghĩa của Brønsted thì các ion đó là những axit và những bazơ và phản ứng thủy phân chính là phản ứng của axit (NH_4^+ , H_2PO_4^-) hoặc bazơ (CN^- , CH_3COO^-) với nước.

Tùy theo bản chất của dung môi, một chất có thể thể hiện tính axit hoặc bazơ.

Thí dụ: Trong nước CH_3COOH là axit vì nó cho nước proton tạo thành bazơ liên hợp CH_3COO^- :



Nhưng trong hidro florua lỏng (H_2F_2) thì CH_3COOH lại là bazơ vì nó nhận proton của dung môi đó để tạo thành axit liên hợp:

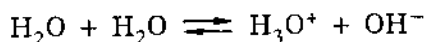


Như vậy, qua các ví dụ trên, ta thấy định nghĩa axit, bazơ của Brønsted tổng quát hơn định nghĩa của Arrhenius và có ưu điểm là nêu rõ được vai trò của dung môi.

Trong chương này chúng ta chỉ đề cập nhiều đến các phản ứng axit - bazơ trong dung môi nước.

• Tích số ion của nước

Nước là một dung môi tự proton phân, tức là nó vừa là một axit vừa là một bazơ:



Hằng số cân bằng của phản ứng đó là:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Nước phân li rất ít, $[\text{H}_2\text{O}]$ được coi là hằng số, vậy:

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = k_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (3-1)$$

$k_{\text{H}_2\text{O}}$ được gọi là tích số ion của nước. Nó là một hằng số, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, không phụ thuộc vào nồng độ của các ion H^+ và OH^- trong dung dịch nước. Ở 25°C

tích số ion của nước $k_{H_2O} = 10^{-14}$. Người ta còn thường dùng $pK_{H_2O} = -\lg k_{H_2O} = 14$.

- *Cường độ của axit và bazơ. Hằng số axit K_a và hằng số bazơ K_b :*

Một axit khi được hòa tan vào nước sẽ nhường proton cho nước theo phản ứng:



trong đó, A là axit, B là bazơ liên hợp với A. Công thức H_3O^+ chỉ proton bị hidrat hóa và được gọi là hidroni hoặc oxoni.

Axit càng mạnh tức là nhường proton cho nước càng nhiều, tức là hằng số cân bằng:

$$K = \frac{[B][H_3O^+]}{[A][H_2O]}$$

của cân bằng (a) đó càng lớn.

Nồng độ của nước, H_2O xấp xỉ bằng $1000/18 = 55,5$ M là tương đối lớn so với nồng độ cân bằng của các ion và phân tử khác trong dung dịch, nên có thể coi không đổi và ta có thể viết:

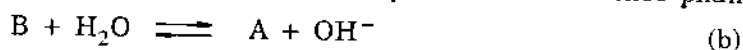
$$K[H_2O] = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} = K_a \quad (3-2)$$

K_a được gọi là hằng số axit và biểu thị cường độ của axit, vì K_a càng lớn, axit càng mạnh. Để tiện cho việc tính toán, người ta thường còn dùng $pK_a = -\lg K_a$ thay cho K_a .

Thí dụ: Axit axetic CH_3COOH có $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4,76$ mạnh hơn axit xianhidric HCN có $pK_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$, $pK_a = 9,21$.

Đối với các axit mạnh phân li hoàn toàn trong nước (thí dụ: HCl , HNO_3 , $HClO_4$...) thì K_a coi như bằng $+\infty$.

Một bazơ khi được hòa tan trong nước sẽ nhận proton của nước theo phản ứng:



Bazơ càng mạnh tức là nhận proton của nước càng nhiều, cân bằng (b) chuyển về phía phải càng nhiều, tức là hằng số cân bằng:

$$K = \frac{[A][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

của nó càng lớn. Trong các dung dịch nước loãng nồng độ $[H_2O]$ có thể được coi như không đổi, nên có thể viết:

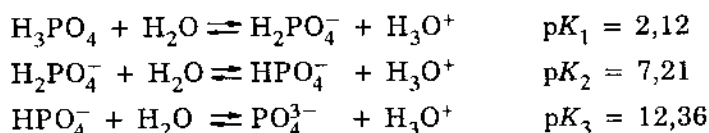
$$K[H_2O] = \frac{[A][OH^-]}{[B]} = K_b \quad (3-3)$$

K_b được gọi là hằng số bazơ và biểu thị cường độ của bazơ. Người ta cũng dùng $pK_b = -\lg K_b$.

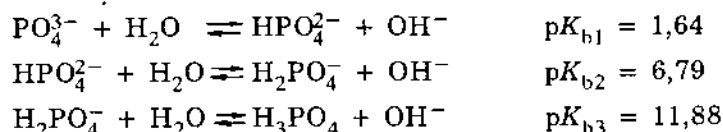
Thí dụ: NH_3 có $pK_b = 4,76$ là bazơ mạnh hơn hidrazin có $pK_b = 6,01$. Đối với các bazơ mạnh (như KOH , $NaOH$...) phân li hoàn toàn trong nước thì K_b vô cùng lớn coi như bằng $+\infty$.

Có những axit mà phân tử chứa 2 hoặc hơn 2 proton có thể tách ra được trong nước. Những axit đó được gọi là đa axit. Trong nước phân tử của các đa axit phân li lần lượt theo nhiều nấc và mỗi nấc cho nước một proton. Ứng với mỗi nấc có một hằng

số axit. Thí dụ: axit photphoric H_3PO_4 phân li theo 3 nấc và có 3 hằng số axit là K_1 , K_2 và K_3 tương ứng với các nấc đó.



Tương tự như trên có những đa bazơ là những bazơ mà phân tử khi cho vào nước lần lượt nhận một, hai, ba proton theo các nấc khác nhau. Thí dụ: PO_4^{3-} là một đa bazơ:



• Quan hệ giữa hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp axit - bazơ liên hợp:

Giả sử A là axit và B là bazơ liên hợp với A, như CH_3COOH và CH_3COO^- hoặc NH_4^+ và NH_3 . Nhân các hằng số K_a và K_b với nhau, ta có:

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{A}][\text{B}]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.4)$$

hoặc

$$pK_a + pK_b = pK_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ ở } 25^\circ\text{C}.$$

Như vậy, tích giữa hằng số axit và hằng số bazơ của một cặp liên hợp bằng tích số ion của nước. Vì tích số ion của nước là hằng số nên hằng số axit càng lớn (axit càng mạnh) thì hằng số của bazơ liên hợp càng nhỏ (bazơ càng yếu) và ngược lại. Biết được một trong hai đại lượng ta tìm được đại lượng kia. Thí dụ: biết pK_a của CH_3COOH bằng 4,76 thì tính được pK_b của CH_3COO^- bằng $14 - 4,76 = 9,24$.

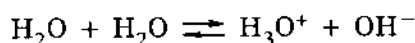
3.2. Phương trình bảo toàn proton

Phương trình bảo toàn proton của một dung dịch axit - bazơ là phương trình biểu diễn sự trao đổi proton của các axit bazơ có trong dung dịch đó qua các nồng độ cân bằng của các cấu tử trong dung dịch: số mol proton các axit cho luôn bằng số mol proton các bazơ nhận.

Sau đây là một số thí dụ:

Thí dụ 1: Phương trình bảo toàn proton của nước nguyên chất.

Trong các nguyên chất chỉ có một cân bằng trao đổi proton:

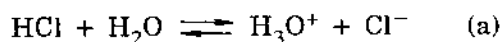


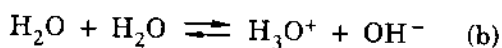
Số mol proton nước nhận là $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bằng số mol proton nước cho $[\text{OH}^-]$ vì 1 phân tử nước khi cho đi 1 proton thì biến thành ion OH^- nên phương trình bảo toàn proton là:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Thí dụ 2: Xét dung dịch HCl nồng độ C mol/lit.

Trong dung dịch có 2 axit là HCl và nước và 1 bazơ là nước. Trong dung dịch đó xảy ra các quá trình sau:



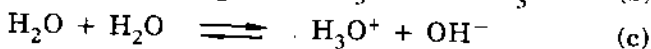
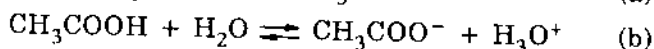
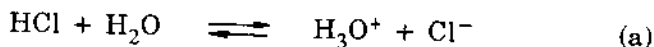


Số mol proton nước nhận bằng số mol proton HCl cho và nước cho:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \\ &= [\text{OH}^-] + C \end{aligned}$$

Thí dụ 3: Xét dung dịch hỗn hợp HCl C_1 M + CH_3COOH C_2 M.

Trong dung dịch có axit mạnh HCl, axit yếu CH_3COOH và bazơ yếu H_2O , axit yếu H_2O nên xảy ra các quá trình sau:

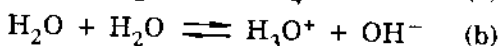
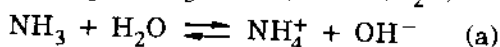


Số mol proton nước nhận bằng số mol proton 3 axit cho nên:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ &= [\text{OH}^-] + C_1 + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \end{aligned}$$

Thí dụ 4: Xét dung dịch NH_3 .

Đó là dung dịch của 2 bazơ (H_2O , NH_3) và một axit (H_2O):

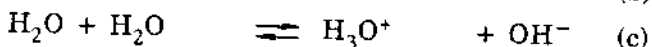
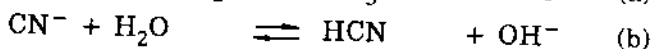
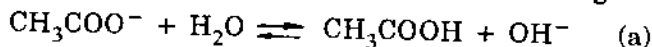


Số mol proton các bazơ nhận bằng số mol proton axit cho:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

Thí dụ 5: Xét dung dịch hỗn hợp CH_3COO^- và CN^- .

Trong dung dịch có 3 bazơ và một axit, nên xảy ra các cân bằng:

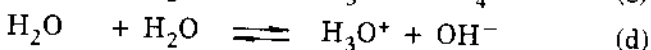
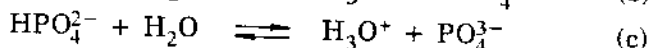
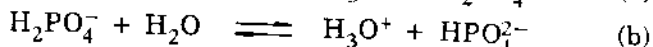
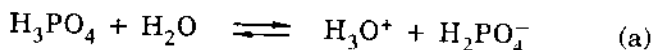


Tổng số mol proton mà các bazơ nhận bằng số mol proton nước cho nên phương trình bảo toàn proton là:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{HCN}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Thí dụ 6: Xét dung dịch H_3PO_4 .

Dung dịch gồm 2 axit: đa axit (H_3PO_4), đơn axit và đơn bazơ (H_2O) nên trong dung dịch có các cân bằng sau:

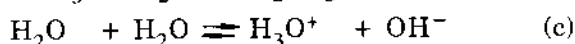
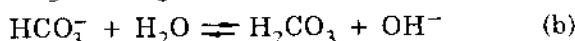
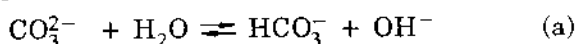


Phương trình bảo toàn proton của dung dịch này:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Thí dụ 7: Xét dung dịch đa bazơ CO_3^{2-} (Na_2CO_3).

Các cân bằng trong dung dịch này:

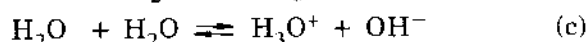
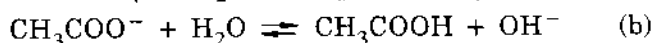
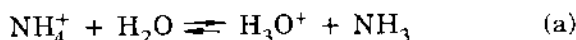


Phương trình bảo toàn proton của dung dịch:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-]$$

Thí dụ 8: Xét dung dịch $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.

Trong dung dịch này có các cân bằng sau:



Phương trình bảo toàn proton của dung dịch là:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$$

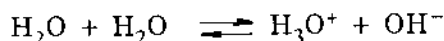
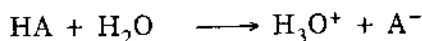
3.3. pH của dung dịch hệ đơn axit - bazơ trong nước

Để tính nồng độ cân bằng của ion H_3O^+ , để tính pH của dung dịch các hệ axit - bazơ trong nước nói chung, ta cần biết các quá trình trao đổi proton xảy ra trong dung dịch rồi dựa vào phương trình bảo toàn proton, phương trình biểu diễn các hằng số axit, hằng số bazơ và phương trình bảo toàn khối lượng của các cấu tử trong dung dịch để thiết lập phương trình cho nồng độ cân bằng của ion H_3O^+ .

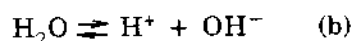
3.3.1. pH của các dung dịch axit mạnh

Các axit mạnh thường gặp đều là đơn axit như HCl , HNO_3 , HBr , HI , HSCN , HClO_4 ... chỉ trừ axit sunfuric là đa axit (H_2SO_4 có $K_1 = +\infty$ và $K_2 = 10^{-2}$)

Giả sử có dung dịch axit mạnh HA nồng độ C_A . Trong dung dịch này có hai quá trình:



Để đơn giản hóa, từ đây ta thay H_3O^+ bằng H^+ , nên hai quá trình trên có thể được viết như sau:



Phương trình bảo toàn proton của dung dịch là:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{c})$$

Phương trình đó cũng chính là phương trình trung hòa điện (trong dung dịch bất kì tổng điện tích dương luôn luôn bằng tổng điện tích âm).

Thay $[\text{A}^-] = C_A$ và $[\text{OH}^-] = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$ vào (c), ta có:

$$[H^+] = C_A + \frac{k_{H_2O}}{[H^+]} \quad (3-5)$$

hoặc $[H^+]^2 - C_A[H^+] - k_{H_2O} = 0 \quad (3-5')$

Phương trình (3-5') trên là phương trình tổng quát để tính nồng độ cân bằng ion H^+ của dung dịch bất kì đơn axit mạnh nào. Nhưng trong thực tế có thể đơn giản hóa phương trình đó trong những điều kiện sau:

Nếu C_A tương đối lớn hơn $10^{-7}M$ (thường như vậy) thì có thể bỏ qua $[OH^-]$ cạnh C_A trong phương trình (c) và do đó:

$$[H^+] = C_A \quad (3-6)$$

Thí dụ: Nếu $C_A = 10^{-6}$ và ở nhiệt độ $25^\circ C$ ta bỏ qua $[OH^-]$ cạnh C_A , thì $[H^+] = C_A = 10^{-6}$. Như vậy $pH = 6$ và $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}$ và việc bỏ qua $[OH^-]$ là hợp lí vì khi bỏ qua $[OH^-]$ cạnh C_A thì sai số chỉ bằng:

$$\frac{10^{-8} \times 100}{10^{-6}} = 1\%$$

Nếu $C_A > 10^{-6}$ mà dùng công thức (3-6) thì sai số còn nhỏ hơn nữa. Nhưng nếu C_A xấp xỉ 10^{-7} thì phải tính $[H^+]$ bằng cách giải phương trình (3-5') vì trong trường hợp này không thể bỏ qua $[OH^-]$ cạnh C_A , tức là phải kể đến sự phân li của nước.

Thí dụ: Nếu ở $25^\circ C$ và $C_A = 10^{-7}M$ thì sau khi giải phương trình

$$[H^+]^2 - 10^{-7} - 10^{-14} = 0$$

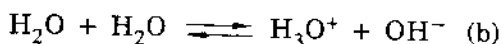
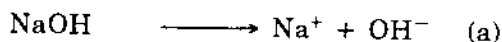
sẽ tính được $[H^+] = 1,26 \cdot 10^{-7}$ và $pH = 6,79$.

Nếu ở $25^\circ C$ và $C_A = 10^{-8}M$ thì sau khi giải phương trình bậc 2, ta sẽ tính được $[H^+] = 10^{-6,91}$ và $pH = 6,91$.

Nếu C_A nhỏ hơn $10^{-8}M$, thì có thể bỏ qua C_A cạnh $[OH^-]$ và coi $pH = 7$, tức là nồng độ axit không đáng kể so với sự phân li của nước.

3.3.2. pH của các dung dịch bazơ mạnh

Giả sử có dung dịch bazơ mạnh (thí dụ KOH, NaOH) nồng độ C_B .



Phương trình bảo toàn proton của dung dịch này:

$$[H^+] + C_B = [OH^-] \quad (3-7)$$

Thay $[OH^-] = \frac{k_{H_2O}}{[H^+]}$ vào (3-7), ta có:

$$[H^+]^2 + C_B[H^+] - k_{H_2O} = 0 \quad (3-8)$$

Phương trình (3-8) là phương trình tổng quát để tính nồng độ cân bằng của ion H^+ trong bất kì dung dịch đơn bazơ mạnh nào. Cũng như đối với dung dịch axit mạnh, trong

nhiều trường hợp ta không cần phải giải phương trình bậc 2 đó để tính pH của dung dịch bazơ mạnh. Nếu $C_B = 10^{-6}$, ta có thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh C_B và có:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= C_B \\ [H^+] &= \frac{k_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{k_{H_2O}}{C_B} \\ pH &= pk_{H_2O} + \log C_B \end{aligned} \quad (3-9)$$

Thí dụ: - Nếu ở $25^\circ C$ và $C_B = 10^{-5} M$ thì:

$$pH = 14 + \log 10^{-5} = 14 - 5 = 9$$

- Nếu giá trị C_B xấp xỉ 10^{-7} thì giải phương trình (3-8) để tính $[H^+]$.

- Nếu $C_B = 10^{-7} M$ thì giải phương trình:

$$[H^+]^2 + 10^{-7}[H^+] - 10^{-14} = 0$$

ta sẽ được $[H^+] = 6,28 \cdot 10^{-8}$; $pH = 7,21$

- Nếu $C_B = 10^{-8}$ thì giải phương trình:

$$[H^+]^2 + 10^{-8}[H^+] - 10^{-14} = 0$$

ta sẽ được $[H^+] = 9,5 \cdot 10^{-8}$; $pH = 7,02$

- Nếu $C_B < 10^{-8}$ thì bỏ qua C_B cạnh $[H^+]$ và ta có $pH = 7$ ở $25^\circ C$

3.3.3. pH của các dung dịch đơn axit yếu

Giả sử có dung dịch axit yếu HA nồng độ C_A .

Trong dung dịch này có hai cân bằng sau:



Để tính pH của dung dịch, ta có thể đi từ phương trình bảo toàn proton:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (c)$$

Phương trình bảo toàn khối lượng với HA:

$$[HA] + [A^-] = C_A \quad (d)$$

và phương trình của hằng số axit của axit HA:

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

$$\text{Từ (e)} \Rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (f)$$

$$\text{Từ (c)} \Rightarrow [A^-] = [H^+] - [OH^-] \quad (c')$$

$$\text{Từ (d) và (c')} \Rightarrow [HA] = C_A - [A^-] = C_A - [H^+] + [OH^-] \quad (g)$$

Thay (c') và (g) vào (f), ta được:

$$[H^+] = K_a \frac{C_A - [H^+] + [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]} \quad (3-10)$$

Phương trình (3-10) là phương trình tổng quát để tính $[H^+]$ của dung dịch axit yếu bất kì nào, nhưng lại là phương trình bậc 3 theo $[H^+]$, nên không giải được một cách dễ dàng. Trong thực tế phương trình đó có thể được đơn giản hóa thành phương trình bậc 2 trong những trường hợp có thể bỏ qua những nồng độ nhỏ bên cạnh những nồng độ lớn.

a) Nếu $[OH^-] \ll [H^+]$, tức là coi nước phân li không đáng kể [điều này rất thường gặp vì ngay trong nước nguyên chất nước đã phân li rất kém ($[H^+] = 10^{-7}M$)] nên trong dung dịch HA, sự có mặt của ion $[H^+]$ của cân bằng (a) đã làm cho cân bằng (b) chuyển sang phía trái, tức là làm giảm sự phân li của nước, thì phương trình (3-10) sẽ được đơn giản hóa thành:

$$[H^+] = K_a \frac{C_A - [H^+]}{[H^+]} \quad (3-11)$$

b) Nếu $[H^+] \ll C_A$, tức coi HA phân li không đáng kể thì phương trình trên chỉ còn lại là:

$$[H^+]^2 = K_a C_A \text{ và } [H^+] = \sqrt{K_a C_A} \quad (3-12)$$

$$\text{và} \quad pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_A \quad (3-12')$$

Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch axit axetic CH_3COOH 0,1M. Axit này có $pK_a = 4,75$.

Trong trường hợp này ta có đủ điều kiện để áp dụng công thức (3-12')

$$pH = \frac{1}{2} (4,75 - \lg 0,1) = 2,87.$$

Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch muối amoni NH_4^+ 0,1M. Biết NH_3 có $pK_b = 4,75$. NH_4^+ là axit liên hợp của NH_3 :



$$\text{Vì vậy} \quad K_{NH_4^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,75}} = 10^{-9,25}.$$

Áp dụng công thức (3-12'), ta có:

$$pH = 0,5 \times 9,25 - 0,5 \lg 0,1 = 5,13.$$

Với giá trị của $[H^+] = 10^{-5,13}$ ta thấy các điều kiện để áp dụng phương trình (3-12') đều được thỏa mãn.

Thí dụ 3: Tính nồng độ ion H^+ và pH của dung dịch axit salixilic $10^{-3}M$. Biết axit có $pK_a = 3$.

Đối với dung dịch này, ta chỉ bỏ qua được sự phân li của nước chứ không bỏ qua được sự phân li của axit vì pK_a của nó tương đối lớn. Nên để tính pH ta áp dụng phương trình (3-11):

$$[H^+] = 10^{-3} \frac{10^{-3} - [H^+]}{[H^+]}$$

$$\text{hoặc} \quad [H^+]^2 + 10^{-3}[H^+] - 10^{-6} = 0$$

Sau khi giải phương trình này, ta được: $[H^+] = 6,2 \cdot 10^{-4}$; $pH = 3,21$.

Chúng ta hãy tính biểu thức nồng độ cân bằng của HA và A^- trong dung dịch axit HA nồng độ C_A .

Ta sử dụng hai phương trình:

$$[HA] + [A^-] = C_A \quad (a)$$

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

có thể viết (b) dưới dạng:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H^+]} \quad (b')$$

và có thể biến đổi thành:

$$\frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\frac{[A^-]}{C_A} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

$$\text{Từ đó suy ra: } [A^-] = \frac{C_A K_a}{[H^+] + K_a} \quad (3-13)$$

$$[HA] = \frac{C_A [H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (3-14)$$

Theo các biểu thức (3-13) và (3-14), sự phân li của HA phụ thuộc vào cường độ của axit đó, được đặc trưng bằng đại lượng K_a và nồng độ C_A của dung dịch.

Độ điện li α của một dung dịch axit HA được định nghĩa bằng tỉ số nồng độ $[A^-]/C_A$, theo (3-13) bằng:

$$\alpha_{HA} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad (3-15)$$

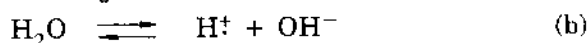
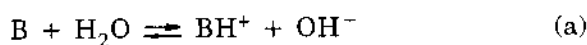
Như vậy, xác định được pH của một dung dịch axit HA nồng độ C_A sẽ tính được độ điện li của dung dịch đó.

Thí dụ: Tính độ điện li của các dung dịch axit axetic có các nồng độ tương ứng là 0,1M và 0,001M.

Với dung dịch nồng độ 0,1M; áp dụng công thức (3-12') tính được $[H^+] = 10^{-2,87}$. Với dung dịch nồng độ $10^{-3}M$ áp dụng phương trình (3-11) ta tính được $[H^+] = 10^{-3,91}$. Áp dụng phương trình (3-15) ta tính được độ điện li α của dung dịch nồng độ 0,1M là 0,013 hoặc 1,3%; của dung dịch $10^{-3}M$ là 0,126 hoặc 12,6%.

3.3.4. pH của dung dịch bazơ yếu

Nếu hòa tan một bazơ yếu B vào nước thì trong dung dịch có hai cân bằng:



Tùy theo giá trị của K_b và nồng độ của dung dịch (tức là giá trị C_B) mà cân bằng (a) ảnh hưởng đến cân bằng (b) tới mức nào.

Cũng như trường hợp dung dịch axit yếu HA, đối với dung dịch bazơ yếu B có hằng số bazơ K_b , nồng độ C_B , ta có thể thiết lập biểu thức tính nồng độ cân bằng của các cấu tử từ các phương trình sau:

- Phương trình bảo toàn proton:

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}^+] \quad (c)$$

- Phương trình bảo toàn khối lượng đối với B:

$$[\text{B}] + [\text{BH}^+] = C_B \quad (d)$$

- Phương trình của hằng số bazơ:

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = K_b \quad (e)$$

Từ các phương trình đó, ta rút ra được:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{[\text{OH}^-] - [\text{H}^+]} \quad (3-16)$$

Phương trình tổng quát trên cũng là phương trình bậc 3 đối với OH^- nên việc giải rất khó khăn. Tuy nhiên trong những điều kiện cụ thể phương trình đó cũng có thể được đơn giản hóa tương tự trường hợp dung dịch đơn axit yếu. Khi K_b không quá lớn và C_B không quá nhỏ, ta có thể bỏ qua $[\text{H}^+]$ cạnh $[\text{OH}^-]$, tức là bỏ qua cân bằng (a) và phương trình (3.16) chỉ còn lại:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_B - [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} \quad (3-17)$$

Nếu bazơ phân li không đáng kể, tức là ta bỏ qua được $[\text{OH}^-]$ cạnh C_B thì phương trình trên được đơn giản hóa thành:

$$[\text{OH}^-]^2 = K_b C_B$$

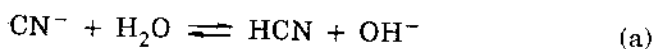
và suy ra:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log C_B \quad (3-18)$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pH} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)} \quad (3-19)$$

Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch NH_3 0,1M biết NH_3 có $\text{p}K_b = 4,6$ sử dụng các công thức trên, ta tính được $\text{pOH} = 4,26$ và $\text{pH} = 9,94$.

Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch CN^- 0,01M, biết HCN có $\text{p}K_a = 9,21$. CN^- là bazơ liên hợp của HCN:



$$\text{Nên} \quad K_{\text{CN}^-} = 10^{-14} / K_{\text{HCN}} = 10^{-4,79}$$

Áp dụng phương trình (3-18), ta tính được $\text{pOH} = 3,4$ và $\text{pH} = 10,6$.

3.4. pH của dung dịch hỗn hợp axit và bazơ liên hợp. Đệm năng

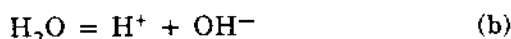
pH của dung dịch axit và bazơ liên hợp $\text{HA} + \text{A}^-$ (Thí dụ: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$

hoặc $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ thay đổi không đáng kể khi thêm vào một ít axit mạnh hoặc bazơ mạnh, vì nếu tăng nồng độ ion H^+ , thì A^- sẽ kết hợp với H^+ tạo thành HA, ngược lại nếu giảm nồng độ H^+ , thì HA sẽ phân li thêm để sinh thêm H^+ . Kết quả là sau khi cân bằng thiết lập thì nồng độ của ion H^+ trong dung dịch sẽ thay đổi không đáng kể.

Vì vậy, dung dịch hỗn hợp axit yếu và bazơ liên hợp với nó được gọi là dung dịch đệm.

Chúng ta hãy thiết lập công thức tính pH của dung dịch hỗn hợp axit HA nồng độ C_A và muối NaA nồng độ C_B .

Trong dung dịch này có hai cân bằng:



Để tính pH chúng ta có các phương trình sau:

- Phương trình hằng số axit:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (\text{c})$$

- Phương trình bảo toàn khối lượng của HA và A^- :

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_A + C_B \quad (\text{d})$$

- Phương trình trung hòa điện:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

$$\text{Hoặc} \quad [\text{H}^+] + C_B = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (\text{e})$$

$$\text{Từ (e) suy ra:} \quad [\text{A}^-] = C_B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (\text{f})$$

$$\text{Từ (d) và (f), suy ra:} \quad [\text{HA}] = C_A - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (\text{g})$$

Thay (f) và (g) vào (c), ta suy ra:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_A - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (3-20)$$

Biểu thức (3-20) có thể thiết lập từ hệ thức (c) và hai cân bằng (a) (b) với lập luận sau:

Nồng độ cân bằng của axit HA, $[\text{HA}]$ bằng nồng độ ban đầu của nó trừ đi nồng độ H^+ do HA phân li ra. Nồng độ H^+ đó bằng nồng độ cân bằng $[\text{H}^+]$ trừ đi nồng độ H^+ do nước phân li ra, tức là trừ đi $[\text{OH}^-]$.

$$[\text{HA}] = C_A - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) = C_A - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

Nồng độ cân bằng của A^- , $[\text{A}^-]$ bằng nồng độ ban đầu của nó C_B cộng với nồng độ A^- do HA phân li ra:

$$[\text{A}^-] = C_B + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

Thay các biểu thức trên của $[\text{HA}]$ và $[\text{A}^-]$ vào biểu thức (c), ta suy ra ngay biểu thức (3.20).

Đối với các dung dịch đệm thường có H^+ và OH^- không đáng kể so với C_A và C_B nên phương trình (3.20) được đơn giản hóa:

$$[H^+] = K_a \frac{C_A}{C_B} \quad (3.21)$$

$$\text{Hoặc} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B}{C_A} \quad (3.22)$$

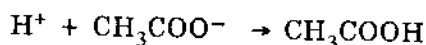
Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch hỗn hợp CH_3COOH 0,1M + CH_3COONa 0,1M

Áp dụng công thức trên, ta có:

$$\text{pH} = 4,75 + \log \frac{0,1}{0,1} = 4,75$$

Thí dụ 2: Tính pH sau khi thêm 10^{-2} mol HCl vào 1 lít dung dịch đệm trong thí dụ 1.

Khi thêm HCl vào dung dịch đệm trên thì thực tế xảy ra:



và có thể coi:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 + 0,01 = 0,11$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 - 0,01 = 0,09$$

$$\text{Do đó:} \quad [H^+] = 10^{-4,75} \log \frac{0,11}{0,09}$$

$$\text{pH} = 4,75 - \log \frac{0,11}{0,09} = 4,75 - 0,087 = 4,66.$$

Như vậy, khi thêm 10^{-2} mol vào 1 lít dung dịch đệm có thành phần như trên thì pH của nó chỉ giảm đi 0,087 đơn vị pH. Nhưng nếu thêm 10^{-2} HCl vào 1 lít nước cất thì pH sẽ giảm từ 7 xuống 2 tức là 5 đơn vị pH.

Thí dụ 3: Tính pH của dung dịch hỗn hợp NH_3 0,1M + NH_4Cl 0,1M.

$$\text{p}K_{\text{NH}_4^+} = 14 - \text{p}K_{\text{NH}_3} = 14 - 4,75 = 9,25.$$

$$\text{pH} = 9,25 - \log \frac{0,1}{0,1} = 9,25$$

Đệm năng

Để biểu thị khả năng của dung dịch đệm chống lại sự thay đổi pH khi thêm axit mạnh hoặc bazơ mạnh vào, người ta dùng khái niệm đệm năng.

Đệm năng được định nghĩa bằng số mol của một bazơ mạnh (hoặc một axit mạnh) cần thêm vào 1 lít dung dịch đệm để pH của nó tăng lên (hoặc giảm đi) 1 đơn vị.

Vì đệm năng thay đổi cùng với thành phần dung dịch, nên cũng thay đổi cùng với pH, do đó để định nghĩa được chính xác cần phải biểu thị đệm năng β ở dạng vi phân:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = - \frac{da}{dpH}, \quad (3.23)$$

trong đó db và da lần lượt là số mol bazơ mạnh và axit mạnh cần thêm vào một lít dung dịch đệm để pH của nó tăng lên hay giảm đi một lượng bằng dpH . Ta hãy thiết lập công thức tính đệm năng β của dung dịch đệm gồm axit yếu HA nồng độ C_A và muối NaA nồng độ C_B .

Vì $C_A + C_B = C$ không thay đổi, nên khi thêm một axit vào làm thay đổi C_A và C_B thì $dC_B = -dC_A$. Như vậy, nếu thêm db mol bazơ mạnh vào 1 lít dung dịch để tăng nồng độ B lên một lượng dC_B thì nồng độ của HA sẽ giảm đi một lượng bằng $-dC_A$ bằng dC_B . Vì vậy:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = \frac{dC_B}{dpH} = - \frac{dC_A}{dpH}$$

Vì $pH = -\log[H^+]$, nên:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -2,3 \frac{db}{d \ln[H^+]} = -2,3 [H^+] \frac{dC_B}{d[H^+]} \quad (3.24)$$

Vì $C_B = [Na^+]$, nên ta tính được C_B từ phương trình trung hòa điện:

$$\begin{aligned} [Na^+] + [H^+] &= [OH^-] + [A^-] \\ C_B = [Na^+] &= [OH^-] - [H^+] + \frac{C_A K_A}{[H^+] + K_A} \end{aligned} \quad (a)$$

Tính đạo hàm của C_B theo $[H^+]$:

$$\frac{dC_B}{d[H^+]} = - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]^2} - 1 - \frac{CK_A}{([H^+] + K_a)^2}$$

Thay biểu thức trên vào phương trình (3.24):

$$\beta = 2,3 \left(\frac{K_{H_2O}}{[H^+]} + [H^+] + \frac{CK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \right) \quad (3.25)$$

Trong trường hợp H^+ và OH^- không đáng kể so với C_A và C_B tức là trong trường hợp pH của dung dịch đệm được tính bằng công thức đơn giản (3.21) thì đệm nâng β được tính bằng hệ thức (3.25) được đơn giản hóa:

$$\beta = 2,3 \frac{CK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \quad (3.26)$$

Thay $[H^+] = K_a \frac{C_A}{C_B}$ vào (3.26), sẽ được:

$$\beta = 2,3 \frac{C_A C_B}{C_A + C_B} = 2,3 \frac{C_A C_B}{C} \quad (3.27)$$

β sẽ cực đại khi $\frac{d\beta}{dC_A}$ bằng không, tức là khi $C_A = C_B = 0,5C$

Đối với tỷ số C_A/C_B không đổi, β tỷ lệ với tổng nồng độ C .

Hệ thức (3.27) được thiết lập với giả thiết $[H^+]$ và $[OH^-]$ không đáng kể so với C_A và C_B , nên không thể áp dụng được với các dung dịch đệm quá loãng.

Thí dụ: Tính đệm nâng của dung dịch đệm CH_3COOH 0,01M + $NaCH_3COO$ 0,1M

Áp dụng công thức (3.27) ta tính được:

$$\beta = 2,3 \frac{0,01 \cdot 0,01}{0,02} = 0,0115$$

Một cách gần đúng có thể định nghĩa đệm năng là tỷ số của hiệu nồng độ và hiệu pH tương ứng khi chúng có giá trị tương đối nhỏ:

$$\beta = \frac{\Delta C_B}{\Delta \text{pH}} = - \frac{\Delta C_A}{\Delta \text{pH}} \quad (3.28)$$

Từ định nghĩa này chúng ta có thể tính được những hỗn hợp đệm cần thiết.

Thí dụ: Tính nồng độ của dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ có pH bằng 5 để khi thêm 0,25 mol HCl vào 1 lít dung dịch đó, thì pH của nó không giảm quá 0,5 đơn vị.

Đệm năng của dung dịch được tính theo công thức đơn giản (3.28) là:

$$\beta = \frac{0,25}{0,5} = 0,5$$

Vì pH của dung dịch đệm là 5, nên ta có thể bỏ qua $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ cạnh C_A và C_B . Áp dụng công thức (3.26):

$$\begin{aligned} \beta = 0,5 &= 2,3 \frac{C_A [\text{H}^+]}{([\text{H}^+] + K_a)^2} \\ 0,5 &= 2,3 \frac{C \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}}{(10^{-5} + 1,74 \cdot 10^{-5})^2} \end{aligned}$$

Từ đó tính được $C = 0,9\text{M}$. Vì vậy, khi thêm 0,25 mol HCl vào dung dịch đệm

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCH}_3\text{COO}$ (pH = 5) có tổng nồng độ là 0,9M (1 M) thì pH của nó không giảm quá 0,5 đơn vị.

3.5. pH của dung dịch hỗn hợp axit và bazơ không liên hợp

Giả sử có hỗn hợp gồm axit HA_1 nồng độ C_A của hệ HA_1/A_1^- và bazơ A_2 nồng độ C_B của hệ HA_2/A_2^- , các hằng số axit của 2 hệ là K_1 và K_2 .

Để tính pH của hỗn hợp này ta viết phương trình bảo toàn proton xuất phát từ HA_1 , A_2^- và H_2O

$$[\text{H}^+] + [\text{HA}_2] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] \quad (\text{a})$$

Nếu $[\text{H}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ không đáng kể, thì:

$$[\text{HA}_2] = [\text{A}_1^-]$$

Hoặc:

$$\frac{C_B [\text{H}^+]}{K_2 + [\text{H}^+]} = \frac{C_A K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} \quad (\text{b})$$

Nếu $C_A = C_B$, thì:

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_2 + [\text{H}^+]} = \frac{C_A K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} \quad (\text{c})$$

Hoặc

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 &= K_1 \cdot K_2 \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{K_1 K_2} \end{aligned}$$

$$\text{Và} \quad \text{pH} = 0,5 (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad (3.29)$$

Thí dụ: Tính pH của dung dịch NH_4CN 0,1M. Biết HCN có $\text{p}K_{\text{HCN}} = 9,21$ và NH_3 có $\text{p}K_{\text{NH}_3} = 4,76$.

Đây là hỗn hợp gồm NH_4^+ và CN^- có nồng độ ban đầu bằng nhau 0,1M.

$$K_{\text{NH}_4^+} = 10^{-14}/10^{4,76} = 10^{-9,24}$$

Áp dụng công thức (3.29), ta có:

$$\text{pH} = 0,5 (9,24 + 9,21) = 9,23.$$

Nếu các nồng độ C_A và C_B không bằng nhau, $C_A = mC_B$, thì phải giải phương trình:

$$\frac{C_B[\text{H}^+]}{K_2 + [\text{H}^+]} = \frac{mC_B K_1}{K_1 + [\text{H}^+]}$$

hoặc

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_2 + [\text{H}^+]} = \frac{mK_1}{K_1 + [\text{H}^+]} \quad (3.30)$$

Ta có thể đơn giản hóa phương trình này thêm nữa, nếu ta so sánh các giá trị của $[\text{H}^+]$ và K_1, K_2 bằng cách dùng đồ thị logarit nồng độ của dung dịch đơn axit - bazơ.

3.6. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch axit yếu HA

Đồ thị logarit nồng độ là đồ thị tập hợp những đường biểu diễn sự biến thiên của logarit nồng độ các ion và phân tử theo pH vào cùng một hệ tọa độ. Trên trục hoành của hệ tọa độ vuông góc ta ghi giá trị pH, trên trục tung ghi giá trị logarit nồng độ của các ion và phân tử có trong dung dịch.

Đồ thị logarit nồng độ của axit yếu HA gồm bốn đường biểu diễn sự biến thiên của $\log[\text{H}^+]$, $\log[\text{OH}^-]$, $\log[\text{A}^-]$ và $\log[\text{HA}]$ theo pH.

Vì $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$, nên đường biểu diễn $\lg[\text{H}^+]$ là đường thẳng có hệ số góc bằng -1. Vì $\log[\text{OH}^-] = \text{pH} - \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$, nên đường biểu diễn $\log[\text{OH}^-]$ là đường thẳng có hệ số góc bằng +1. Vì tích của hai hệ số góc bằng -1, nên hai đường đó là hai đường vuông góc với nhau và cắt nhau tại điểm mà tọa độ thỏa mãn phương trình:

$$\log[\text{H}^+] = \log[\text{OH}^-]$$

$$\text{Hoặc} \quad -\text{pH} = \text{pH} - \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}$$

Tức là điểm có hoành độ $\text{pH} = 0,5 \text{ p}K_{\text{H}_2\text{O}}$ và tung độ $\log[\text{H}^+] \log[\text{OH}^-] = -0,5$. Vì $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14$, nên giao điểm của hai đường đó có hoành độ bằng 7, tung độ bằng -7.

Để vẽ các đường $\log \text{HA}$ và $\log \text{A}^-$, ta dùng các biểu thức:

$$[\text{HA}] : \frac{C_A[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (\text{a}) \quad [\text{A}^-] : \frac{C_A[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (\text{b})$$

Mỗi hệ axit bazơ liên hợp được đặc trưng bằng C_A và K_a , nên trên đồ thị điểm có hoành độ $\text{pH} = \text{p}K_a$ và tung độ $\log C_A$ được gọi là điểm hệ (điểm x trên hình 3.1). Ở bên trái điểm hệ, $[\text{H}^+] >> K_a$, nên các biểu thức (a) và (b) được đơn giản hóa thành:

$$[\text{HA}] = C_A; \quad [\text{A}^-] = \frac{C_A K_a}{[\text{H}^+]}$$

Do đó:

$$\log[\text{HA}] = \log C_A; \log[\text{A}^-] = \log C_A - pK_a + \text{pH}$$

Như vậy, ở bên trái điểm hệ đường $\log[\text{HA}]$ là đoạn thẳng song song với trục hoành và trùng với đường $\log C_A$ và đường $\log[\text{A}^-]$ là đoạn thẳng có hệ số góc bằng +1. Hai đoạn thẳng đó nếu được kéo dài về phía phải sẽ cắt nhau tại điểm hệ, vì tọa độ của điểm hệ nghiệm đúng cả phương trình đường $\log[\text{HA}]$ lẫn phương trình đường $\log[\text{A}^-]$. Ngoài ra đường $\log[\text{A}^-]$ còn song song với đường $\log[\text{OH}^-]$ vì cả hai đều có cùng hệ số góc bằng +1.

Ở phía bên phải điểm hệ, thì $[\text{H}^+] \ll K_a$, nên:

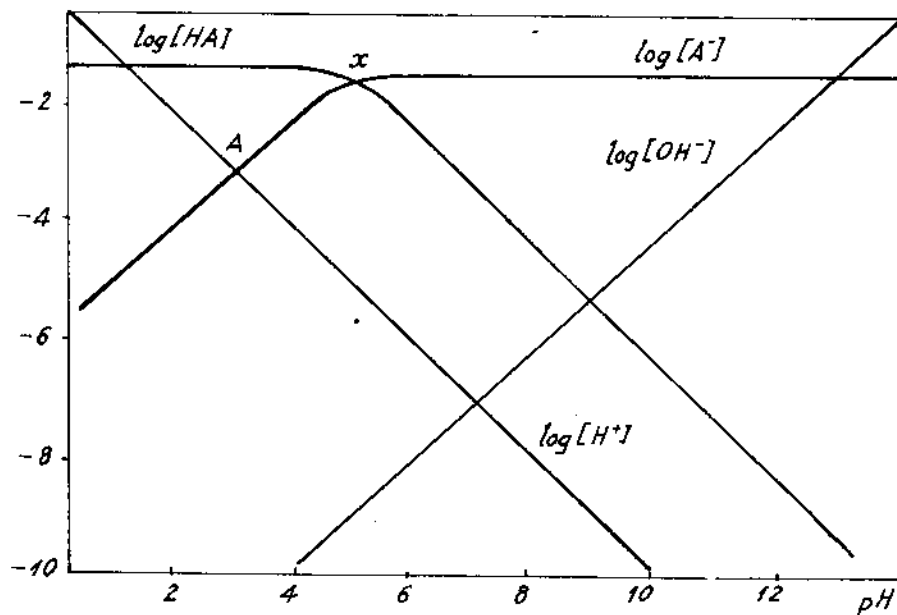
$$[\text{A}^-] = C_A; \quad \log[\text{A}^-] = \lg C_A$$

và
$$[\text{HA}] = \frac{C_A[\text{H}^+]}{K_a} \quad \text{hoặc} \quad \log[\text{HA}] = \lg C_A - pK_a - \text{pH}$$

Vì vậy, đường $\log[\text{HA}]$ trong khu vực này là đoạn thẳng có hệ số góc là -1, nên nó song song với đường $\log[\text{H}^+]$, còn đường $\log[\text{A}^-]$ là đoạn thẳng song song với trục hoành, tức là trùng với đường $\log C_A$. Hai đoạn thẳng này nếu được kéo dài sẽ cắt nhau tại điểm hệ.

Ở gần điểm hệ, $[\text{H}^+]$ và K_a xấp xỉ bằng nhau, nên phải tính $[\text{HA}]$ và $[\text{A}^-]$ theo các công thức (a) và (b) ở trên. Do đó, sự biến thiên ở đoạn đường cong cắt nhau tại điểm hệ, tại đó:

$$\log[\text{HA}] = \log[\text{A}^-]$$



Hình 3.1. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch axit HA 0,1M có $pK_a = 4,75$.

$$\text{Tức là: } \frac{C_A K_a}{[H^+] + K_a} = \frac{C_A [H^+]}{[H^-] + K_a}$$

nghĩa là ở điểm có hoành độ $pH = pK_a$ và tung độ $\log[A^-] = \log[HA] = \log C_A/2$ vì $[HA] + [A^-] = C_A$.

Do đó giao điểm của hai đường $\log[HA]$ và $\log[A^-]$ có cùng hoành độ với điểm hệ và ở dưới điểm hệ 0,3 đơn vị logarit nồng độ, vì $\log 2 = 0,3$.

Tóm lại muốn vẽ đồ thị logarit nồng độ của dung dịch axit yếu HA nồng độ C_A thì trước hết kẻ hai đường $\log[H^+]$ và $\log[OH^-]$, sau đó ghi điểm hệ có hoành độ $pH = pK_a$ và tung độ $\log C = \lg C_A$. Sau đó kẻ hai bên điểm hệ hai đoạn thẳng song song với trục hoành và hai đoạn thẳng khác, một song song với đường $\log[H^+]$, một song song với đường $\log[OH^-]$, cả bốn đoạn này cùng đều hướng về điểm hệ. Sau cùng ở gần điểm hệ, nối đoạn thẳng của cặp này với đoạn thẳng của cặp kia bằng hai đoạn cong cắt nhau ở dưới điểm hệ 0,3 đơn vị logarit nồng độ.

Trên hình 3.1 là đồ thị logarit nồng độ của dung dịch axit HA nồng độ 0,1M, có $pK_a = 4,75$. Bằng đồ thị đó ta có thể ước lượng được ngay bằng mắt pH của dung dịch. Thực vậy, ta có thể giải phương trình bảo toàn proton bằng đồ thị:

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

Bằng đồ thị ta có thể thấy bằng mắt bức tranh toàn cảnh về nồng độ của các cấu tử trong dung dịch ở các giá trị pH khác nhau trong suốt thang pH từ 0 đến 14.

Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch bazơ yếu được vẽ tương tự như của dung dịch axit yếu.

Thí dụ: Đối với dung dịch NH_3 0,1M. Vì NH_3 là bazơ liên hợp của NH_4^+ và vì: $[NH_3] + [NH_4^+] = 0,1M$, nên đồ thị của dung dịch NH_3 0,1M cũng là đồ thị của dung dịch NH_4^+ 0,1M và cũng là đồ thị của dung dịch $NH_3 + NH_4^+$ có tổng nồng độ bằng 0,1M. Tương tự như vậy, đồ thị logarit nồng độ của dung dịch CH_3COOH 0,1M cũng là đồ thị của dung dịch CH_3COO^- 0,1M hoặc đồ thị của dung dịch $CH_3COOH + CH_3COO^-$ có tổng nồng độ bằng 0,1M.

Để vẽ đồ thị của dung dịch NH_3 0,1M, ta lấy điểm hệ có hoành độ là $pK_{NH_4^+} = 9,25$ và tung độ là $\log C = \log 0,1 = -1$.

Hình 3.2 là đồ thị của dung dịch NH_3 0,1M

Tuy hai dung dịch NH_3 0,1M và NH_4^+ 0,1M có chung một đồ thị, nhưng khi tìm pH của dung dịch đó ta phải giải các phương trình khác nhau.

Đối với dung dịch NH_3 phương trình bảo toàn proton là:

$$[OH^-] = [H^+] + [NH_4^+]$$

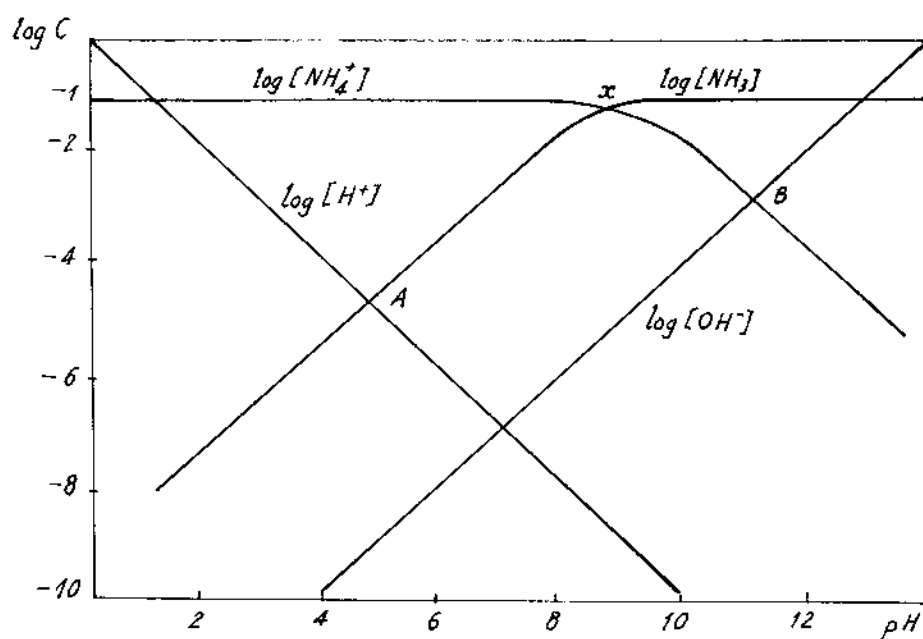
nên pH của dung dịch là pH ứng với hoành độ giao điểm hai đường $\log[OH^-]$ và $\log[NH_4^+]$:

(pH khoảng 10,6; điểm B)

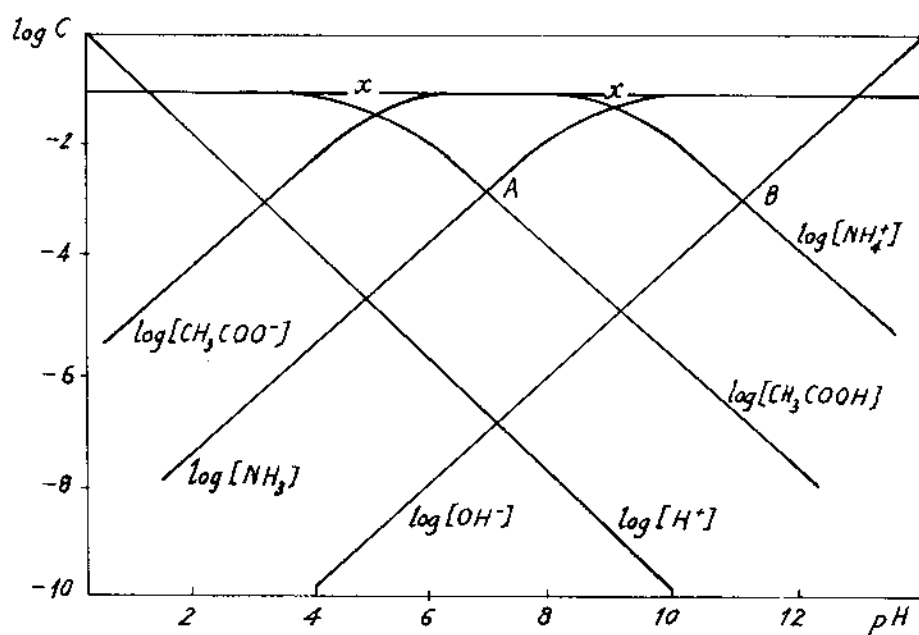
Đối với dung dịch NH_4^+ 0,1M, phương trình bảo toàn proton là:

$$[H^+] = [OH^-] + [NH_3]:$$

Và pH của dung dịch là pH ứng với giao điểm của hai đường $\log[H^+]$ và $\log[NH_3]$ (điểm A trên hình 3.2).



Hình 3.2. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch NH_3 0,1M



Hình 3.3. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0,1M.

Trên hình 3.3 là đồ thị logarit nồng độ của dung dịch $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 0,1M. Dùng đồ thị này ta dễ dàng giải phương trình bảo toàn proton của dung dịch đó:

$$[\text{H}^+] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$$

Thật vậy, theo đồ thị logarit nồng độ, tại giao điểm của hai đường $\log [\text{CH}_3\text{COOH}]$ và $\log [\text{NH}_3]$ (điểm A) thì $[\text{H}^+] \ll [\text{CH}_3\text{COOH}]$ và $[\text{OH}^-] \ll [\text{NH}_3]$ nên phương trình proton trên được đơn giản hóa thành:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3]$$

Và nếu dùng đồ thị thì thấy ngay pH của dung dịch là hoành độ của điểm A (khoảng 7). Nếu muốn tính chính xác thì ta giải phương trình:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] \quad (\text{a})$$

$$\frac{0,1[\text{H}^+]}{10^{-4.75} + [\text{H}^+]} = \frac{0,1 \cdot 10^{-9.25}}{[\text{H}^+] + 10^{-9.25}} \quad (\text{b})$$

Vì $[\text{H}^+] \ll 10^{-4.75}$ và $[\text{H}^+] \gg 10^{-9.25}$, nên (b) được đơn giản hóa thành:

$$\frac{[\text{H}^+]}{10^{-4.25}} = \frac{10^{-9.25}}{[\text{H}^+]}$$

Hoặc

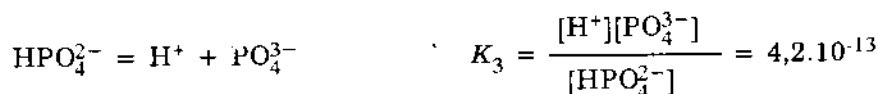
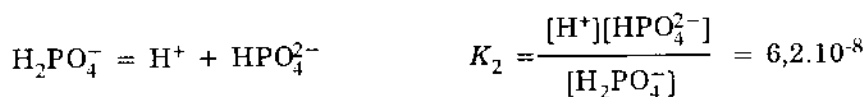
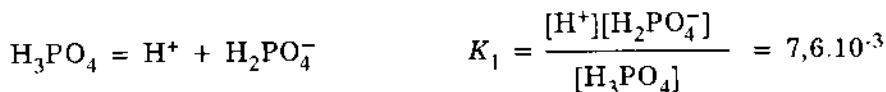
$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-4.25} \cdot 10^{-9.25} = 10^{-14} = (K_1 \times K_2)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \quad \text{pH} = 7$$

3.7. Dung dịch đa axit

Trong phần đầu của chương chúng ta đã biết, đa axit là axit mà phân tử phân ly lần lượt theo nhiều nấc, ứng với mỗi nấc có một hằng số axit riêng.

Thí dụ:



Nói chung proton tách ra khỏi tiểu phân của nấc trước dễ dàng hơn ở nấc sau vì điện tích ion của nấc sau âm hơn nấc trước, nên giữ proton càng chặt hơn. Do đó hằng số phân li của nấc sau thường nhỏ hơn của nấc trước. Đối với các axit như H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 có tất cả các nhóm OH dính vào cùng một nguyên tử, thì hằng số phân li của nấc sau thường bằng khoảng 10^{-5} hằng số phân li của nấc trước.

Thí dụ: Đối với H_3PO_4 thì K_1/K_2 bằng $1,23 \cdot 10^5$ và K_2/K_3 bằng $1,5 \cdot 10^5$ hoặc đối với H_2SO_3 thì $K_1/K_2 = 1,7 \cdot 10^{-2}/6,2 \cdot 10^{-8} = 2,7 \cdot 10^5$.

Đối với các đa axit có cả 2 proton trong phân tử dính trực tiếp vào một nguyên tử thì hằng số phân li nấc thứ hai còn nhỏ hơn 10^5 hằng số phân li nấc đầu.

Thí dụ:

Ở H_2S thì K_1/K_2 bằng 10^6

Ở H_2Se thì K_1/K_2 bằng $1,3 \cdot 10^7$

Ở H_2Te thì K_1/K_2 bằng $2,3 \cdot 10^8$

Đối với các đa axit mà các nhóm cho proton càng cách xa nhau, thì hằng số axit ứng với các proton đó có giá trị càng gần nhau.

Thí dụ: Các đa axit có mạch cacbon dài giữa các nhóm axit thì giá trị các hằng số axit rất gần nhau:

Axit succinic $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ có $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ và $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-6}$.

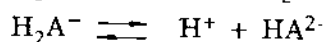
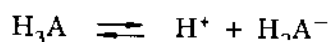
Axit tartaric $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ có $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$

và $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$ và axit citric $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$ có $K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ và $K_3 = 1 \cdot 10^{-7}$.

3.7.1. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch đa axit

Để vẽ được đồ thị logarit nồng độ của dung dịch đa axit trước hết ta thiết lập các biểu thức của nồng độ cân bằng của các ion và phân tử theo nồng độ cân bằng của ion H^+ . Để đi tới biểu thức tổng quát, ta xét dung dịch H_3A nồng độ C_A với các hằng số axit K_1 , K_2 và K_3 .

Trong dung dịch đó có các cân bằng sau:



Để thiết lập các phương trình của các nồng độ cân bằng các ion và phân tử ta đi từ hệ các phương trình sau:

$$[H^+][H_2A^-] = K_1[H_3A] \quad (a)$$

$$[H^+][HA^{2-}] = K_2[H_2A^-] \quad (b)$$

$$[H^+][A^{3-}] = K_3[HA^{2-}] \quad (c)$$

$$[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] = C_A \quad (d)$$

$$\text{Từ (c) suy ra: } [HA^{2-}] = \frac{[H^+][A^{3-}]}{K_3} \quad (e)$$

Từ (b) và (e) suy ra:

$$[H_2A^-] = \frac{[H^+][HA^{2-}]}{K_2} = \frac{[H^+]^2[A^{3-}]}{K_2 K_3} \quad (f)$$

Từ (a) và (f) suy ra:

$$[H_3A] = \frac{[H^+][H_2A^-]}{K_1} = \frac{[H^+]^3[A^{3-}]}{K_1 K_2 K_3} \quad (g)$$

Thay (e), (f) và (g) vào (d), ta có:

$$[A^{3-}] \left(\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[H^+]}{K_3} + 1 \right) = C_A$$

$$[A^{3-}] = \frac{C_A}{\left(\frac{[H^+]^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[H^+]}{K_3} + 1 \right)}$$

$$[A^{3-}] = \frac{K_1 K_2 K_3 C_A}{([H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3)} \quad (3.31)$$

Thay (3.31) vào (g), (f) và (e) ta sẽ được biểu thức hằng số cân bằng của phân tử và các ion trong dung dịch H_3A :

$$[H_3A] = \frac{C_A [H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (3.32)$$

$$[H_2A^-] = \frac{C_A K_1 [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (3.33)$$

$$[HA^{2-}] = \frac{C_A K_1 K_2 [H^+]}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (3.34)$$

Như vậy, trong dung dịch H_3A nồng độ C_A thì nồng độ phân tử và các ion phụ thuộc phức tạp vào pH của dung dịch vì mẫu số của các biểu thức trên là phương trình bậc 3 theo $[H^+]$. Tuy nhiên ở những khoảng pH khác nhau thì ta có thể bỏ qua các giá trị nồng độ nhỏ bên cạnh các giá trị nồng độ lớn và các phương trình trên được đơn giản hóa đi rất nhiều.

Bảng sau đây tóm tắt các phương trình (3.32), (3.33), (3.34) và (3.31) đã được đơn giản hóa trong những khoảng pH khác nhau.

θ	$[H_3A]$	$[H_2A^-]$	$[HA^{2-}]$	$[A^{3-}]$
$pK < pK_1$	C_A	$K_1 C_A / [H^+]$	$K_1 K_2 C_A / [H^+]^2$	$K_1 K_2 K_3 C_A / [H^+]^3$
$pH = pK_1$	$C_A/2$	$K_1 C_A/2$	$K_2 C_A/2 [H^+]$	$K_2 K_3 C_A/2 [H^+]^2$
$pK < pH < pK_2$	$C_A [H^+] / K_1$	C_A	$K_2 C_A / [H^+]$	$K_2 K_3 C_A / [H^+]^2$
$pH = pK_2$	$C_A K_2 / 2 K_1$	$C_A/2$	$C_A/2$	$K_3 C_A / 2 K_2$
$pK_2 < pH < pK_3$	$C_A [H^+]^2 / K_1 K_2$	$C_A [H^+] / K_2$	C_A	$K_3 C_A / [H^+]$
$pH = pK_3$	$C_A K_3 / 2 K_1 K_2$	$C_A / 2 K_1$	$C_A/2$	$C_A/2$
$pH > pK_3$	$C_A [H^+]^3 / K_1 K_2 K_3$	$C_A [H^+]^2 / K_2 K_3$	$C_A [H^+] / K_3$	C_A

Từ những kết quả của bảng trên, ta suy ra: Khi pH nhỏ hơn pK_1 nhiều, đường $\log[H_3A]$ ở trên đường thẳng song song với trục hoành, đường $\log[H_2A^-]$ ở trên đường thẳng song song với đường $\log[OH^-]$, đường $\log[HA^{2-}]$ ở trên một đường thẳng làm với trục hoành một góc có tg bằng +2 và đường $\log[A^{3-}]$ ở trên đường thẳng làm với trục hoành một góc có tg bằng +3.

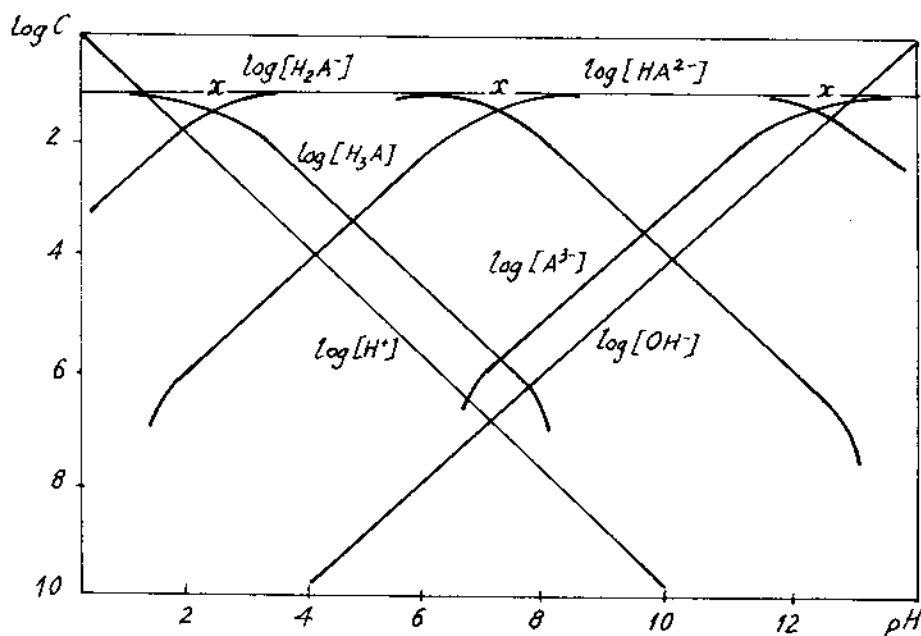
Khi $pK_1 \ll pH \ll pK_2$, đường $\log[H_3A]$ ở trên một đường thẳng song song với

$\log[H^+]$, đường $\log[H_2A^-]$ ở trên đường thẳng song song với trục hoành, đường $\log[HA^{2-}]$ ở trên đường thẳng song song với đường $\log[OH^-]$ và đường $\log[A^{3-}]$ nằm trên đường thẳng làm với trục hoành một góc có tg bằng +2.

Khi $pK_2 \ll pH \ll pK_3$, đường $\log[H_3A]$ nằm trên đường thẳng làm với trục hoành một góc có tg bằng -2, đường $\log[H_2A^-]$ ở trên đường thẳng song song với đường $\log[H^+]$, đường $\log[HA^{2-}]$ ở trên đường thẳng song song với trục hoành, đường $\log[A^{3-}]$ ở trên đường thẳng song song với $\log[OH^-]$.

Khi $pK_3 \ll pH$, đường $\log[H_3A]$ ở trên đường thẳng làm với trục hoành một góc có tg bằng -3, đường $\log[H_2A^-]$ nằm trên đường thẳng làm với trục hoành góc có tg bằng -2, đường $\log[HA^{2-}]$ ở trên đường thẳng song song với đường $\log[H^+]$ và đường $\log[A^{3-}]$ ở trên đường thẳng song song với trục hoành.

Trên hình 3.4 là đồ thị logarit nồng độ của dung dịch axit H_3A 0,1M có $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$ và $pK_3 = 12,36$ (axit photphoric H_3PO_4).



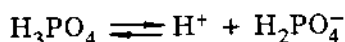
Hình 3.4. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch (H_3PO_4 0,1M) có $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,26$; $pK_3 = 12,36$.

3.7.2. pH của dung dịch đa axit

Dung dịch đa axit có thể xem như dung dịch của một hỗn hợp các axit yếu có nồng độ bằng nhau và hằng số axit khác nhau. Nếu như hằng số K_1 của nấc thứ nhất lớn hơn của nấc thứ hai nhiều thì có thể coi đa axit như đơn axit có nồng độ C_A và hằng số axit K_1 vì H^+ do nấc thứ nhất phân li ra đã cản trở sự phân li của các nấc sau.

Thí dụ: Tính pH của dung dịch axit H_3PO_4 0,05M.

Vì axit này có $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ lớn hơn rất nhiều giá trị $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ và $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$ nên thực tế trong dung dịch chỉ có 1 cân bằng:



Thay $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ và $[\text{H}_3\text{PO}_4] = C - [\text{H}^+]$ vào biểu thức của K_1 , ta có:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0,1 - [\text{H}^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3}$$

Giải phương trình này, ta được $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-2,5}$ và $\text{pH} = 1,80$.

3.7.3. pH của các dung dịch muối tan của các đa axit

Để tính pH của các dung dịch muối tan của các đa axit ta giải phương trình bảo toàn proton của các dung dịch đó và dùng đồ thị logarit nồng độ để đơn giản hóa việc giải.

Các thí dụ:

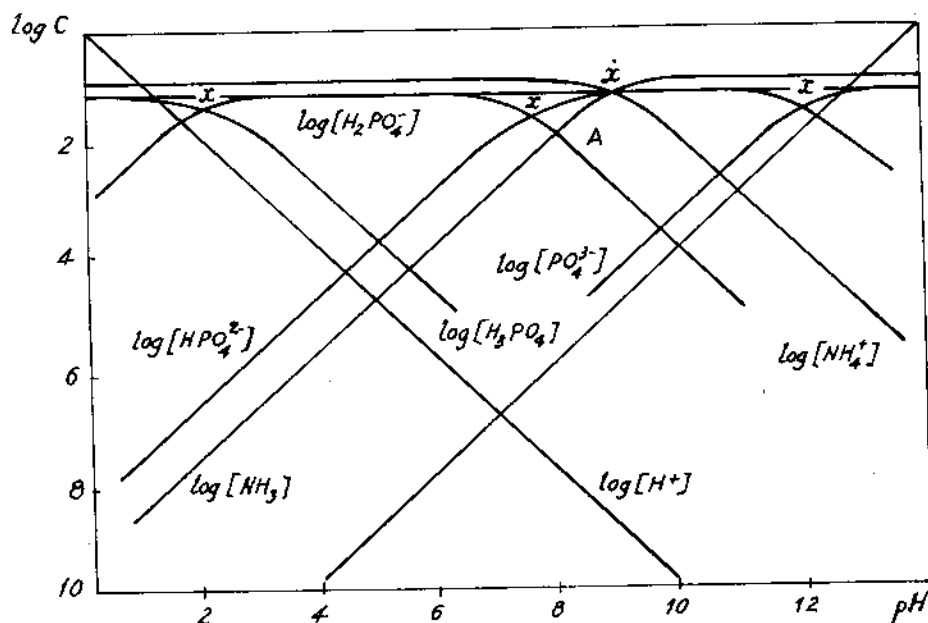
Thí dụ 1: Tính pH của dung dịch Na_3PO_4 0,1M.

Phương trình bảo toàn proton của dung dịch này là:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (\text{a})$$

Theo đồ thị logarit nồng độ của dung dịch H_3PO_4 0,1M trên hình 3.4 thì tại giao điểm của 2 đường $\log [\text{OH}^-]$ và $\log [\text{HPO}_4^{2-}]$ các giá trị $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ rất nhỏ so với $[\text{OH}^-]$, HPO_4^{2-} nên (a) được đơn giản hóa thành:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (\text{b})$$



Hình 3.5. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,1M

$$\text{hoặc} \quad \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{0,1 H^+}{[H^+] + 10^{-12,36}}$$

Sau khi giải phương trình bậc 2 trên, ta tính được:

$$[H^+] = 2,65 \cdot 10^{-13} \quad \text{pH} = 12,58$$

Thí dụ 2: Tính pH của dung dịch NaH_2PO_4 0,1M

Phương trình bảo toàn proton của dung dịch này xuất phát từ H_2PO_4^- và H_2O là:

$$[H^+] + [H_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{a})$$

Theo đồ thị logarit nồng độ (hình 3.4) tại giao điểm của 2 đường $\log[H_3\text{PO}_4]$ và $\log[\text{HPO}_4^{2-}]$ ta có thể bỏ qua các nồng độ cân bằng nhỏ $[H^+]$, $[\text{OH}^-]$, và $[\text{PO}_4^{3-}]$ bên cạnh các nồng độ $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ và $[\text{HPO}_4^{2-}]$, nên (a) được đơn giản hóa còn:

$$[H_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$\text{hoặc} \quad \frac{[H^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_1} = \frac{K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[H^+]}$$

Từ đó, suy ra:

$$[H^+]^2 = K_1 K_2$$

$$[H^+] = (K_1 K_2)^{0,5}$$

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 0,5(2,12 + 7,21) = 4,67.$$

Thí dụ 3: Tính pH của dung dịch Na_2HPO_4 0,1M.

Cũng tương tự như ở thí dụ 2, nếu dùng đồ thị logarit nồng độ để đơn giản hóa việc giải phương trình bảo toàn proton của dung dịch này là:

$$[H^+] + 2[H_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{a})$$

ta cũng đi đến công thức tính pH của dung dịch axit và bazơ không thuộc hai hệ liên hợp có nồng độ bằng nhau như trong mục 3.5.

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 0,5(7,21 + 12,36) = 9,79.$$

Thí dụ 4: Tính pH của dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,1M là

$$[H^+] + 2[H_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (\text{a})$$

Ta cũng dùng đồ thị logarit nồng độ để đơn giản hóa việc giải phương trình đó. Đồ thị của dung dịch này là đồ thị của dung dịch NH_4^+ 0,2M và đồ thị của dung dịch H_3PO_4 0,1M vẽ trên cùng một hệ tọa độ (hình 3.5).

Theo đồ thị logarit nồng độ thì tại giao điểm của 2 đường $\log[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ và $\log[\text{NH}_3]$ ta có thể bỏ qua được các số hạng $[H^+]$ và $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ trong vế trái và các số hạng $[\text{OH}^-]$ và $[\text{PO}_4^{3-}]$ trong vế phải của (a) và phương trình đó chỉ còn:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{NH}_3] \quad (\text{b})$$

Lại dùng đồ thị để đơn giản hóa phương trình biểu diễn các nồng độ cân bằng đó, ta được:

$$\frac{10^{-1}[H^+]}{[H^+] + 10^{-7,21}} = \frac{2 \cdot 10^{-10,25}}{[H^+] + 10^{-9,25}}$$

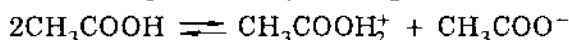
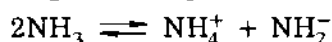
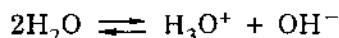
Sau khi giải phương trình đó, ta được $[H^+] = 1,4 \cdot 10^{-8,25}$. $\text{pH} = 8,1$.

3.8. Các axit và bazơ trong dung môi khác nước

3.8.1. Phân loại dung môi

Trong phần đầu của chương này, chúng ta đã biết rằng, tính chất axit hoặc tính chất bazơ của các chất phụ thuộc vào tính chất của dung môi trong đó các chất được hòa tan. Dựa vào khả năng trao đổi proton, có thể chia các dung môi thành ba loại chính sau:

a) Các dung môi có khả năng proton phân, thí dụ như nước, amoniac, axit axetic...



Các dung môi loại này lại có thể được chia thành ba phân nhóm:

- Những dung môi có khả năng vừa cho vừa nhận proton. Thí dụ: nước và rượu etylic...

- Những dung môi ưa proton là những dung môi thể hiện chủ yếu tính bazơ như amoniac lỏng, dimetylfomamit...

- Những dung môi thể hiện chủ yếu tính axit.

Thí dụ: axit axetic, axit fomic...

Bảng 3.1. Phân loại các dung môi theo Brønsted

Loại	Khả năng ion hóa	Tính axit	Tính bazơ	Thí dụ		
				Công thức	Hằng số điện môi (ở 25°C)	Tích số ion (4g) (ở 25°C)
1	+	+	+	H ₂ O	78,3	14,0
2	+	+	-	CH ₃ OH	32,5	16,7
				H ₂ SO ₄	101	3,6
				HCOOH	58,5 (16°C)	
3	+	-	+	CH ₃ CN	36,0	26,5
4	+	-	-	C ₆ H ₅ NO ₂	34,8	
5	-	+	+	CH ₃ CH ₂ OH	24,3	19,1
6	-	+	-	CH ₃ COOH	6,1	14,5
7	-	-	+	C ₅ H ₅ N	12,3	
8	-	-	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \text{ NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array}$	14,2	15,3
				C ₆ H ₆	2,3 (20°C)	

b) Các dung môi không có khả năng proton phân nhưng có thể nhận proton. Thí dụ: piridin, axeton. Phân tử của dung môi này chứa nguyên tử nitơ (N) hoặc oxi (O) còn có cặp electron tự do dễ kết hợp với proton, nên thể hiện tính bazơ.

c) Các dung môi trơ là những dung môi không có khả năng cho và nhận proton, nên không có khả năng tham gia phản ứng trao đổi proton. Thí dụ: benzen, clorofom...

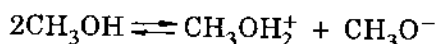
Cân bằng axit bazơ xảy ra do sự phân li của các phân tử axit, bazơ thành ion. Do đó, khả năng ion hóa của các dung môi đóng vai trò quan trọng đối với các cân bằng

axit - bazơ. Khả năng ion hóa của dung môi được đặc trưng bằng hằng số điện môi của nó.

Brønsted đã phân loại các dung môi dựa vào ba tính chất của chúng là khả năng ion hóa, khả năng cho proton (tính axit) và khả năng nhận proton (tính chất bazơ). Theo Brønsted có tám loại dung môi được phân loại trong bảng 3.1.

Đối với các dung môi loại (a), khả năng tự proton phân được đặc trưng bằng tích số ion của dung môi.

Thí dụ: Đối với rượu metylic:



$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} \times a_{\text{CH}_3\text{O}^-} = 10^{-16,7} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)}$$

tương tự như H_2O có tích số ion bằng 10^{-14} ở 25°C .

Trong số các loại dung môi thì các dung môi có khả năng tự proton phân được ứng dụng rộng rãi nhất để nghiên cứu và tiến hành các phản ứng axit - bazơ.

3.8.2. Ảnh hưởng của dung môi đến tính chất của các axit - bazơ

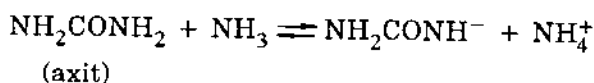
Tính chất axit, bazơ của các chất phụ thuộc vào tính chất của các dung môi dùng để hòa tan chúng.

Thí dụ: Naphtylamin là bazơ yếu trong nước ($pK_b = 10,01$) nhưng là một bazơ khá mạnh trong axit fomic ($pK_b = 0,88$). Thậm chí có những chất là axit trong dung môi này nhưng lại là bazơ trong dung môi khác.

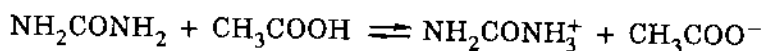
Thí dụ: Ure là bazơ yếu trong nước



nhưng lại là axit trong amoniac lỏng:

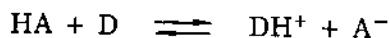


và là bazơ mạnh trong axit axetic:



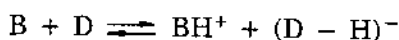
Để đặc trưng cho cường độ của axit và bazơ trong các dung môi khác nước, người ta cũng dùng các đại lượng hằng số axit và hằng số bazơ như đối với các axit bazơ trong nước.

Thí dụ: Đối với axit HA trong dung môi khác nước D.



$$K_a = \frac{a_{\text{DH}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

Đối với bazơ B trong dung môi D:



$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{(\text{D}-\text{H})^-}}{a_{\text{B}}}$$

Đối với một cặp axit bazơ liên hợp trong dung môi tự proton phân, tích số hằng số axit và hằng số bazơ bằng tích số ion của dung môi:

$$K_a \cdot K_b = K_D$$

$$pK_a + pK_b = pK_D$$

Cũng giống như trong nước, trong các dung môi khác nước, một axit hoặc một bazơ càng mạnh sẽ có K_a hoặc K_b càng lớn.

Dung môi axit là những dung môi có khả năng cho proton của mình. Vì vậy, trong các dung môi đó có số chất thể hiện tính axit giảm, số chất thể hiện tính bazơ tăng lên.

Thí dụ: Trong CH_3COOH nguyên chất thì các axit cacboxylic lại hầu như không thể hiện tính axit và các axit mạnh trong nước lại là các axit yếu trong dung môi này (có pK_a từ 3 đến 11). Nguyên nhân của sự giảm cường độ axit này là tính bazơ yếu và khả năng ion hóa thấp của CH_3COOH .

Khả năng ion hóa của dung môi ảnh hưởng lớn đến tính axit của các chất.

Thí dụ: Axit fomic HCOOH tuy có tính axit cao hơn axit axetic nhưng axit fomic lại ít làm giảm cường độ của các axit vô cơ hơn axit axetic, vì axit fomic có khả năng ion hóa các chất cao hơn axit axetic. Bảng 3.2 trình bày các giá trị pK_a của các axit khác nhau trong CH_3COOH và HCOOH .

Bảng 3.2. Giá trị pK_a của một số axit trong các dung môi khác nước

Axit	pK_a trong HCOOH	pK_a trong CH_3COOH
Pecloric	0,28	5,8
Bromhidric	0,28	6,17
Clohidric	0,89	8,85
Sulfuric	0,85	8,29
Nitric	0,85	9,38

Những chất trong nước thể hiện tính bazơ yếu hoặc không thể hiện tính bazơ có thể trở thành bazơ mạnh hoặc yếu trong các dung môi axit khác nước. Trong các dung môi có tính axit cao và khả năng ion hóa mạnh thì tính bazơ của các chất tan trong nó tăng lên mạnh (xem bảng 3.3).

Bảng 3.3. Các giá trị pK_b của một số bazơ trong nước và các dung môi axit khác nước

Bazơ	pK_b trong H_2O	pK_b trong HCOOH	pK_b trong CH_3COOH	pK_b trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
Piridin	8,85	0,27	4,45	9,68
Dietylamin	3,02	0,58	4,50	9,54
Picolin	7,52	0,58	4,32	9,51
Piperidin	2,80	0,58	4,40	9,50
Antipirin	12,49	0,58	5,10	10,87
Ure	13,82	1,10	6,90	10,87
Thioure	14,96	1,10	6,60	10,59

Ảnh hưởng của các dung môi có tính bazơ thì ngược lại. Vì những dung môi này có khả năng nhận proton nên trong môi trường của chúng số các chất thể hiện tính axit tăng lên còn số chất thể hiện tính bazơ giảm đi.

Trong các dung môi có tính bazơ, cường độ của các axit yếu tăng lên, nhiều axit yếu trở thành axit mạnh. Giá trị pK_a của đa số các axit trong amoniac lỏng biến thiên trong giới hạn từ 2,5 đến 4,4. Đồng thời với tính bazơ, khả năng ion hóa của dung môi cũng ảnh hưởng đến cường độ của axit và bazơ.

Thí dụ: hidrazin có hằng số điện môi tương đối cao (52) nên các axit trong nước có pK_a nằm trong khoảng 3 đến 9 thì thực tế phân li hoàn toàn trong hidrazin, còn piridin có hằng số điện môi không cao nên các axit mạnh trong nước như $HClO_4$, KCl trở thành yếu hơn trong piridin (có pK_a từ 3 đến 5).

Còn đối với các dung môi lưỡng tính kiểu nước thì rượu và đặc biệt là các rượu metylic, etylic và propylic được nghiên cứu và được sử dụng nhiều nhất. So với nước thì các rượu đó làm giảm cường độ các axit.

Thí dụ: trong rượu metylic thì pK_a của các axit cacboxylic giảm từ 4,5 ÷ 5,5 đơn vị; của các phenol giảm đi 3 ÷ 4 đơn vị; còn của các axit vô cơ thì giảm đi 2 đơn vị. Trong rượu etylic cường độ của các axit còn giảm đi nhiều hơn.

Thí dụ: pK của các axit cacboxylic giảm đi 5 ÷ 6 đơn vị, của các phenol giảm đi 3 ÷ 4 đơn vị. Nguyên nhân của sự giảm cường độ axit, bazơ là khả năng ion hóa của các dung môi giảm đi thể hiện ở sự giảm của hằng số điện môi; của nước là 78,3 còn của metanol là 32,5; của etanol là 24,3.

CHƯƠNG 4

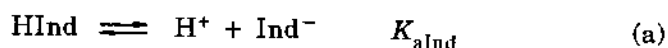
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT - BAZƠ (PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA)

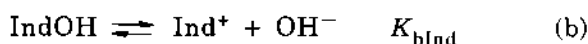
Phương pháp chuẩn độ axit - bazơ dựa trên phản ứng trao đổi proton giữa dung dịch chuẩn của dung dịch định phân để xác định nồng độ của axit và bazơ. Các phản ứng dùng trong phương pháp này đều thỏa mãn các yêu cầu của phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Các dung dịch chuẩn dùng trong phương pháp này thường là các dung dịch axit mạnh hoặc bazơ mạnh. Trong quá trình chuẩn độ nồng độ của các ion H^+ và OH^- thay đổi, tức là pH của dung dịch thay đổi. Vì vậy, để xác định điểm tương đương người ta thường dùng những chất mà màu sắc của chúng thay đổi theo pH của dung dịch. Những chất này được gọi là chất chỉ thị axit-bazơ hoặc chất chỉ thị pH.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong quá trình chuẩn độ vào thể tích dung dịch chuẩn thêm vào hoặc lượng chất định phân đã được chuẩn độ được gọi là đường định phân. Người ta thường dựa vào đường định phân để chọn chất chỉ thị thích hợp nhất.

4.1. Chất chỉ thị axit - bazơ

Các chất chỉ thị axit - bazơ phần lớn là các phẩm nhuộm hữu cơ. Chúng là các axit hoặc bazơ hữu cơ yếu trong đó dạng axit và bazơ liên hợp có màu khác nhau, vì vậy màu của chúng phụ thuộc vào pH của dung dịch. Ta kí hiệu chất chỉ thị là axit HInd và bazơ là IndOH. Trong nước các chất chỉ thị đó phân li như sau:





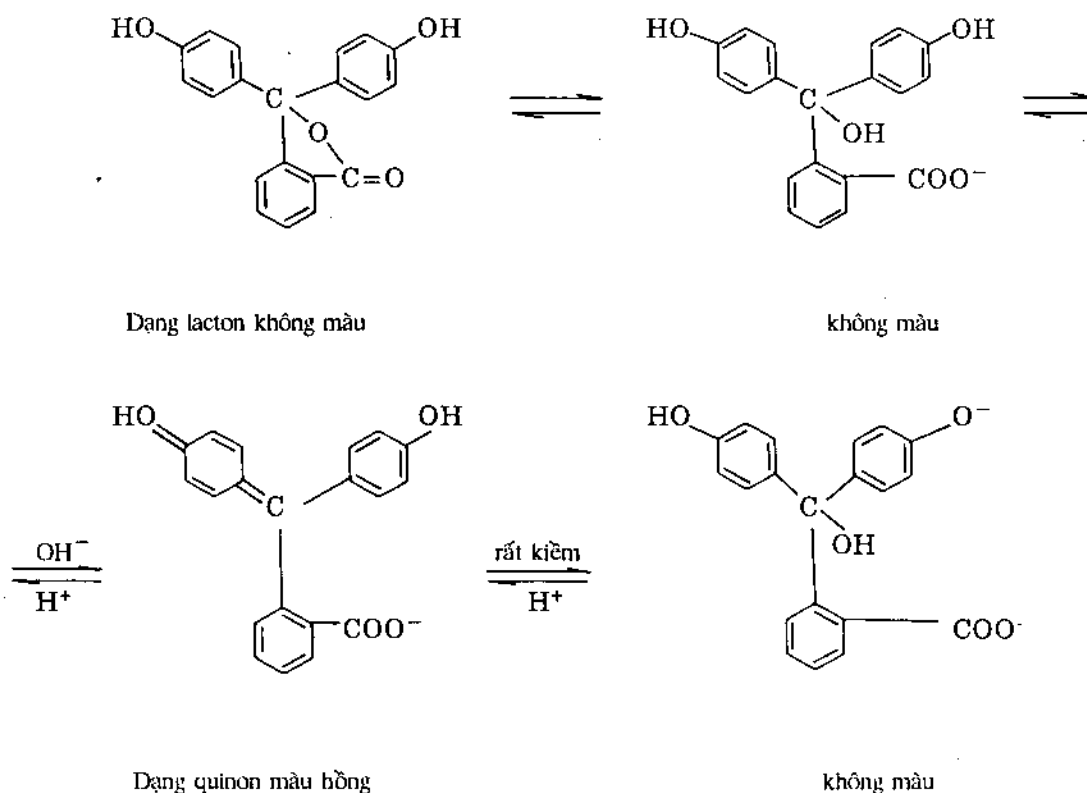
Trong đó các dạng liên hợp tương ứng của mỗi chất có màu khác nhau.

Sự thay đổi màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào pH của dung dịch được giải thích bằng thuyết ion - nhóm mang màu:

Khi pH thay đổi thì các cân bằng (a) hoặc (b) sẽ chuyển dịch về phía phải hoặc phía trái, chất chỉ thị sẽ tồn tại chủ yếu dưới một trong hai dạng liên hợp, nên dung dịch sẽ có màu của dạng nào tồn tại chủ yếu trong dung dịch. Thí dụ: nếu chất chỉ thị là HInd thì khi thêm axit vào dung dịch của nó cân bằng (a) sẽ chuyển về phía trái và dung dịch có màu của dạng axit HInd. Ngược lại nếu giảm độ axit của dung dịch (chẳng hạn thêm kiềm vào) thì cân bằng (a) sẽ chuyển sang phía phải, nên dung dịch có màu của dạng Ind^- (dạng bazơ).

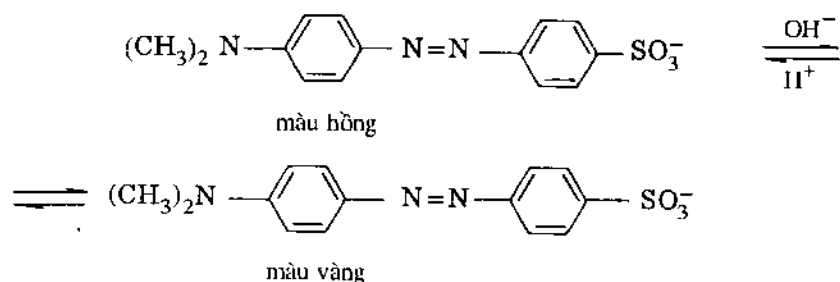
Khi pH của dung dịch chứa chất chỉ thị thay đổi thì cấu trúc của phân tử trong đó có những nhóm mang màu thay đổi dẫn đến sự thay đổi màu của chất chỉ thị.

Ví dụ: Phenolphthalein có thể tồn tại trong dung dịch ở các dạng cấu trúc phân tử sau đây:

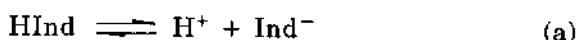


Vì vậy, trong môi trường axit và trung tính phenolphthalein tồn tại chủ yếu dưới dạng lacton không màu, trong môi trường bazơ tồn tại chủ yếu dưới dạng quinon màu hồng, nhưng trong môi trường kiềm mạnh lại tồn tại ở dạng không màu.

Metyl da cam có thể tồn tại trong dung dịch dưới các dạng sau:



Mỗi chất chỉ thị axit - bazơ thường có một khoảng pH đổi màu. Ta hãy xét chất chỉ thị là axit hữu cơ yếu HInd. Trong dung dịch nước chứa lượng nhỏ của chất chỉ thị đó:



$$K_{\text{aHInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

$$\text{hoặc:} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{aHInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (4-1)$$

Tỉ số $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ quyết định màu của dung dịch.

Mắt ta thường chỉ phân biệt được sự đổi màu khi tỉ lệ $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ ở trong khoảng $\frac{1}{10}$ ÷ 10. Nói cách khác khi nồng độ của dạng axit chênh lệch với nồng độ dạng bazơ khoảng 10 lần thì ta chỉ thấy được màu của dạng có nồng độ lớn. Thay tỉ số nồng độ:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{1}{10} \quad \text{và} \quad \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 10 \quad \text{vào biểu thức (4.1), ta có:}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{aHInd}} \pm 1 \quad (4-2)$$

Như vậy, khoảng đổi màu mà mắt ta nhận thấy được là 2 đơn vị pH. Tuy nhiên, đối với một số chất chỉ thị mắt ta có thể nhận thấy được sự đổi màu trong khoảng nhỏ hơn 2 đơn vị pH, nghĩa là khi tỉ số nồng độ của các dạng nhỏ hơn 10 lần. Đối với chất chỉ thị loại IndOH, ta cũng lập luận tương tự để xác định khoảng pH đổi màu. Trong bảng 4.1 sau đây là một số chất chỉ thị axit - bazơ quan trọng nhất (bảng 4.1).

Đối với loại chất chỉ thị có một màu, tức là chỉ một trong 2 dạng axit hoặc bazơ liên hợp có màu chẳng hạn chất chỉ thị loại HInd, mà dạng HInd không màu, thì màu của dung dịch sẽ do nồng độ dạng có màu Ind⁻ quyết định. Nếu C là giá trị mà nồng độ của Ind⁻ cần đạt tới để ta nhận ra màu của nó và C₀ là nồng độ ban đầu của chất chỉ thị thì pH của dung dịch tại đó màu của Ind⁻ bắt đầu xuất hiện là:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{aHInd}} - \lg \frac{C_0 - C}{C} \quad (4.3)$$

Như vậy, pH của khoảng đổi màu phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị. Thí dụ: trong dung dịch phenolphthalein bão hòa, màu hồng xuất hiện khi pH = 8 còn trong dung dịch

loãng hơn 10 lần thì $pH = 9$ mới xuất hiện màu.

Ngoài khoảng đổi màu của chất chỉ thị, người ta còn dùng khái niệm chỉ số pT của chất chỉ thị axit - bazơ để chỉ pH mà tại đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất. Ta thường thấy giá trị pT trùng với giá trị pK_{aHInd} của chất chỉ thị.

Bảng 4.1. Một số chất chỉ thị axit - bazơ quan trọng

Tên thông dụng	Khoảng đổi màu	pK_a	Màu của dạng axit - bazơ
Thimol xanh	$1,2 \div 2,8$	1,65	Đỏ - vàng
Metyl vàng	$2,9 \div 4,0$		Đỏ - vàng
Metyl da cam	$3,1 \div 4,4$	3,46	Đỏ - da cam
Bromcresol xanh	$3,8 \div 5,4$	4,66	Vàng - xanh
Metyl đỏ	$4,2 \div 6,3$	5,00	Đỏ - vàng
Bromcresol tím	$5,2 \div 6,8$	6,12	Vàng - đỏ tím
Bromthimol xanh	$6,2 \div 7,6$	7,10	Vàng - xanh
Phenol đỏ	$6,8 \div 8,4$	7,81	Vàng - đỏ
Cresol tím	$7,6 \div 9,2$		Vàng - tím
Phenolphthalein	$8,3 \div 10$		Không màu - hồng
Thimolphthalein	$9,3 \div 10,5$		Không màu - xanh
Alizarin vàng GG	$10 \div 12$		Không màu - vàng

Các yếu tố ảnh hưởng đến khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị

a) *Ảnh hưởng của hiệu ứng muối:* Các chất điện li có ảnh hưởng đến màu của chất chỉ thị axit là do:

- Chúng làm thay đổi cường độ màu của một trong hai dạng.
- Chúng làm ảnh hưởng đến cân bằng của hai dạng có màu vì khi kể đến hoạt độ thì tỉ số nồng độ cân bằng sau logarit còn có giá trị các hệ số hoạt độ. Do đó khoảng pH đổi màu thay đổi theo các chất điện li khác nhau. Tuy nhiên khi nồng độ chất điện li không lớn thì sự thay đổi đó không nhiều.

b) *Ảnh hưởng của nhiệt độ:* Khi nhiệt độ thay đổi thì tích số ion của nước và hằng số axit, bazơ của chất chỉ thị thay đổi. Vì vậy ảnh hưởng của nhiệt độ đối với các chất chỉ thị khác nhau là khác nhau.

Ví dụ: khoảng đổi màu ở $18^\circ C$ và $100^\circ C$ của metyl da cam và phenolphthalein lần lượt là:

$$3,1 \div 4,4 \quad \text{và} \quad 2,5 \div 3,7$$

$$8,2 \div 10 \quad \quad \quad 8,1 \div 9,0$$

c) *Ảnh hưởng của dung môi:* Khi dùng các dung môi khác nước thí dụ rượu etylic, metylic và các xeton như axeton... là các dung môi có hằng số điện môi nhỏ hơn của nước thì cường độ axit hoặc bazơ của chất chỉ thị sẽ thay đổi. Do đó, khoảng pH thay đổi (thường dài ra).

Chỉ thị hỗn hợp:

Để nhận biết được rõ rệt và chính xác sự đổi màu của chất chỉ thị, người ta còn dùng các chỉ thị hỗn hợp thường là hỗn hợp của hai chất chỉ thị axit - bazơ. Nhờ dùng chỉ thị hỗn hợp, người ta có thể nhận biết được khoảng pH đổi màu rất nhỏ và rõ: từ

0,2 ÷ 0,5 đơn vị pH. Các chất chỉ thị này rất tốt cho các trường hợp chuẩn độ các axit, bazơ yếu có nồng độ nhỏ.

Có hai cách điều chế chất chỉ thị hỗn hợp:

- Trộn lẫn hai chất chỉ thị có khoảng pH đổi màu gần nhau và có màu phụ nhau theo một tỷ lệ nhất định.

Thí dụ: chỉ thị hỗn hợp gồm thimol xanh và phenolphthalein (theo tỉ lệ 1:3) đổi màu rất rõ từ vàng sang tím ở pH = 9.

- Trộn một chất chỉ thị axit bazơ và một thuốc nhuộm có màu phụ với màu của một trong hai dạng màu của chất chỉ thị theo một tỉ lệ nhất định.

Thí dụ: chỉ thị hỗn hợp gồm đỏ trung tính và metylen xanh (theo tỉ lệ 1:1) đổi màu từ tím sang lục ở pH=7.

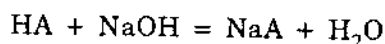
4.2. Đường định phân

Đường định phân trong chuẩn độ axit - bazơ là đường biểu diễn sự liên hệ giữa nồng độ cân bằng của ion H^+ và lượng axit hoặc bazơ đã chuẩn độ. Thiết lập được phương trình định phân, ta có thể vẽ được đường đó để thấy được sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ, để chọn chất chỉ thị thích hợp cho việc chuẩn độ và khi có phương trình đường định phân ta dễ dàng tính được sai số chỉ thị.

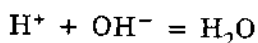
4.2.1. Đường định phân khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch axit mạnh HA nồng độ C_0 (mol/lit) bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh NaOH hoặc KOH nồng độ C (mol/lit).

Phương trình phản ứng chuẩn độ là:



hoặc viết dưới dạng ion:



Gọi F là phần axit đã được chuẩn độ, tức là:

$$F = \frac{\text{Số milimol bazơ đã thêm vào}}{\text{Số milimol axit ban đầu}} = \frac{CV}{C_0V_0} \quad (4-4)$$

Phương trình bảo toàn proton của dung dịch trong quá trình chuẩn độ:

$$[H^+] - \frac{C_0V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V} \quad (4-5)$$

$$\frac{CV - V_0C_0}{V_0 + V} = [OH^-] - [H^+] \quad (4-6)$$

Dưa F vào phương trình (4-6) bằng cách nhân 2 vế của phương trình với $\frac{V_0 + V}{C_0V_0}$, ta có:

$$\frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0} \quad (4-7)$$

$$F - 1 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0} \quad (4-8)$$

Phương trình (4-8) là phương trình tổng quát của đường định phân, nó cho ta biết mối liên hệ giữa pH của dung dịch và phần axit đã được chuẩn độ. Nếu biết được giá trị của V , ta biết được F và dựa vào phương trình trên tính được $[H^+]$, tức là pH của dung dịch.

Khi mới chuẩn độ còn tương đối xa điểm tương đương, trong dung dịch còn nhiều H^+ , nên $[H^+] \gg [OH^-]$ nên từ (4-8) suy ra:

$$[H^+] = (1 - F) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (4-9)$$

Phương trình trên cho ta thấy nồng độ $[H^+]$ bằng nồng độ axit chưa được chuẩn độ đã bị pha loãng bằng V ml dung dịch chuẩn NaOH được thêm vào. Tuy nhiên, điều này chỉ đúng khi còn tương đối xa điểm tương đương. Càng gần điểm tương đương ta càng phải kể đến sự phân li của nước. Tại điểm tương đương, khi $F = 1$, từ (4-8) ta có:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{k_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ (ở } 25^\circ\text{C)}$$

Sau và xa điểm tương đương vì dư tương đối nhiều NaOH nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và từ phương trình (4-8) suy ra:

$$[OH^-] = \frac{k_{H_2O}}{[H^+]} = (F - 1) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (4-10)$$

Sát trước và sau điểm tương đương, $[H^+] \approx [OH^-]$ nên phải giải phương trình (4-8) để tính pH.

Cần chú ý rằng, sát điểm tương đương có thể coi CV bằng $C_0 V_0$, tức là:

$$\frac{V_0}{V} = \frac{C_0}{C} \text{ hoặc: } \frac{V_0 + V}{V_0} = \frac{C_0 + C}{C} \quad (4-11)$$

Thí dụ 1: Vẽ đường định phân khi chuẩn độ 10ml dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M.

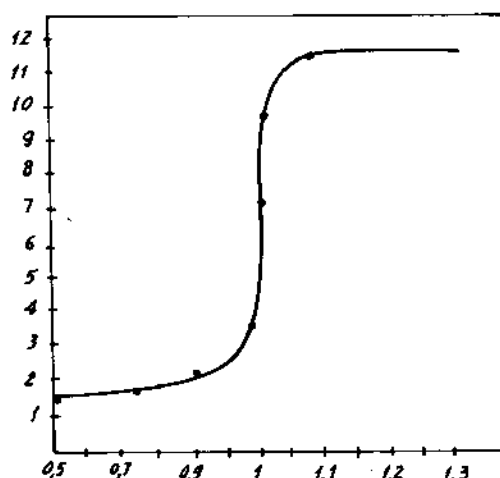
Áp dụng các công thức (4-9), (4-10) kết hợp với (4-11) ta tính được pH khi cho những thể tích NaOH khác nhau vào dung dịch HCl để chuẩn độ HCl. Các kết quả được tập hợp trong bảng sau:

V (ml)	0	10	50	90	99	99,9	100	100,1	101	110
F	0	0,1	0,5	0,9	0,99	0,999	1	1,001	1,01	1,1
pH	1	1,1	1,48	2,28	3,30	4,30	7,0	9,70	10,7	11,68

Nhận xét về đường định phân axit mạnh bằng bazơ mạnh:

- Trước và sau điểm tương đương, khi F nhỏ hơn 0,99 và lớn hơn 1,01 thì pH của dung dịch biến đổi rất ít. Trái lại ở vùng gần điểm tương đương pH thay đổi rất nhiều, tạo nên bước nhảy pH ở sát điểm tương đương.

- Đoạn pH ứng với thời điểm còn 0,1% lượng axit chưa được chuẩn độ và 0,1% lượng kiềm dư so với axit, tức là khoảng pH ứng với $F = 0,999$ và 1,001 thường được quy ước là bước nhảy của đường định phân. Trong trường hợp này bước nhảy của đường định phân là 5,4 đơn vị pH.



Hình 4.1. Đường định phân dung dịch HCl 0,1 M bằng dung dịch NaOH 0,1M

- Dựa vào bước nhảy của đường định phân ta có thể dễ dàng chọn chất chỉ thị. Trong trường hợp này ta cho bất kỳ chất chỉ thị pH nào có pT nằm trong bước nhảy tức là trong khoảng pH từ 4,3 đến 9,7 ta đều có thể nhận ra điểm tương đương với sai số không vượt quá 0,1%.

- Nồng độ axit càng lớn thì bước nhảy càng dài.

Ta hãy tính pH của bước nhảy.

Khi chuẩn độ thiếu 0,1%; tức là:

$$F - 1 = -0,001 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_o + V}{C_o V_o}$$

Giả sử $C_o \approx C$ và gần điểm tương đương, nên V gần bằng V_o ngoài ra có thể bỏ qua OH^- cạnh H^+ , nên phương trình trên được đơn giản thành

$$\begin{aligned} -10^{-3} &= -[H^+] \frac{C_o}{2} \\ [H^+] &= \frac{2 \cdot 10^{-3}}{C_o} \end{aligned}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -3 - 0,3 - \lg C_o = -3,3 - \lg C_o \quad (a)$$

Khi chuẩn độ thừa 0,1%, tức là:

$$F - 1 = +0,001 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_o + V}{C_o V_o}$$

Vì sau điểm tương đương nên ta bỏ qua $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$ và có thể coi V bằng V_o , nên phương trình trên được đơn giản hóa thành:

$$+ 0,001 = [OH^-] \frac{2}{C_o} = \frac{10^{-14}}{[H^+] C_o} \cdot 2$$

$$[H^+] = \frac{10^{-11,2}}{C_0}$$

$$pH = -\log[H^+] = 11 - 0,3 + \log C_0 = 10,7 + \log C_0 \quad (b)$$

Bước nhảy bằng hiệu số hai giá trị pH trên ΔpH .

$$\Delta pH = 10,7 + \log C_0 - 3,3 + \lg C_0 = 7,4 + 2\log C_0 \quad (c)$$

Thí dụ 2: Tính pH của bước nhảy trong các trường hợp sau:

Chuẩn độ dung dịch HCl có nồng độ bằng: a) 1M; b) 0,1M; c) 0,01M và d) 0,005M bằng dung dịch HCl cùng nồng độ.

Sau khi áp dụng công thức (c) trên và tập hợp các kết quả trong một bảng ta có:

Nồng độ	1	0,1	0,01	0,005	0,001
Bước nhảy	7,4 đvpH	5,4 đvpH	3,4 đvpH	2,8 đvpH	1,4 đvpH

Ta thấy ngay rằng bước nhảy pH tại điểm tương đương khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh cùng nồng độ càng lớn khi nồng độ càng lớn.

Sai số chỉ thị

Trong phân tích thể tích nói chung và phương pháp chuẩn độ axit - bazơ nói riêng, ngoài sai số thể tích do dụng cụ và sử dụng dụng cụ (buret, pipet, bình định mức) gây nên còn hai loại sai số quan trọng khác là sai số do pT của chất chỉ thị không trùng với pH ở điểm tương đương gọi tắt là sai số chỉ thị và sai số do xác định sai pT của chất chỉ thị tức là xác định pH ở điểm cuối được gọi là sai số điểm cuối.

Sai số chỉ thị: là sai số do điểm cuối được nhận ra bằng chất chỉ thị có pT không trùng với điểm tương đương. Ta hãy thiết lập phương trình tính sai số đó dưới dạng sai số tương đối S. Theo định nghĩa:

$$S = \frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} = F - 1$$

hoặc dưới dạng phần trăm: $S\% = (F - 1) \cdot 100$

Khi F nhỏ hơn 1 thì S là phần axit chưa được chuẩn độ và có dấu âm. Khi F lớn hơn 1, S là phần axit tương đương với lượng bazơ dư và có dấu dương. Dựa vào phương trình đường định phân, ta lập được phương trình sai số chỉ thị theo pH ở điểm cuối tức là theo pT của chất chỉ thị. Đối với trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh từ phương trình (4-8), ta có:

$$S = F_c - 1 = ([OH^-]_c - [H^+]_c) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (4-12)$$

trong đó: c là chữ viết tắt của chữ cuối. Nếu kết thúc chuẩn độ ở gần điểm tương đương thì:

$$C_0 V_0 \approx CV, \text{ nên } \frac{V_0 + V}{V_0} = \frac{C_0 + C}{C_0 C} \quad (4-13)$$

Trước điểm tương đương, nếu $H^+ \gg [OH^-]$ thì:

$$S = -[H^+]_c \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (4-14)$$

Sau điểm tương đương, nếu $[OH^-]_c \gg [H^+]_c$ thì:

$$S = [OH^-]_c \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (4-15)$$

Nếu ở sát điểm tương đương thì dùng phương trình (4-13)

Thí dụ 1: Tính sai số chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M nếu kết thúc chuẩn độ ở a) $pH_c = 5,0$ và b) $pH_c = 10,0$.

Trường hợp a, ta áp dụng (4-14):

$$A = -10^{-5} \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1} = -0,0002 \text{ tức là } -0,02\%$$

Trường hợp b, ta áp dụng (4-15):

$$A = 10^{-4} \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1} = 0,002 \text{ tức là } 0,2\%.$$

Thí dụ 2: Nếu chuẩn độ dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M thì cần kết thúc trong khoảng pH nào để sai số chỉ thị không quá 0,1%

Đối với sai số $-0,1\%$ tức là $S = -0,001$; nghĩa là lượng NaOH thêm vào chưa đủ.

Áp dụng công thức (4-14), ta có:

$$-0,001 = [H^+]_c \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1}$$

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-5} \rightarrow pH = 4,3$$

Đối với sai số $+0,1\%$; tức là $S = +0,001$; nghĩa là lượng NaOH thêm vào dư; ta dùng (4-15):

$$+0,001 = [OH^-]_c \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1}$$

$$[H^+]_c = \frac{10^{-14}}{[OH^-]_c} = 5 \cdot 10^{-10} \rightarrow pH = 9,7$$

Như vậy, muốn sai số chỉ thị không vượt quá 0,1%, ta phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pH từ 4,3 và 9,7 hay nói cách khác là dùng các chất chỉ thị có pT nằm trong khoảng 4,3 ÷ 9,7.

4.2.2. Đường định phân khi chuẩn độ bazơ mạnh bằng axit mạnh

Khi chuẩn độ axit mạnh (thí dụ: HCl) bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh (thí dụ: NaOH hoặc KOH) pH của dung dịch tăng dần trong quá trình chuẩn độ và tại điểm tương đương có sự tăng đột ngột pH tạo nên bước nhảy tăng pH trên đường định phân. Khi chuẩn độ dung dịch bazơ mạnh kiểu NaOH hoặc KOH bằng dung dịch axit mạnh (thí dụ: HCl) thì sự thay đổi pH trong quá trình chuẩn độ cũng xảy ra tương tự nhưng

chỉ khác là pH giảm trong quá trình chuẩn độ. Phương trình đường định phân cũng được thiết lập tương tự, ta có thể hoán vị phương trình đường định phân của trường hợp trước bằng cách thay $[H^+]$ bằng $[OH^-]$ cho đường định phân của trường hợp này.

Thí dụ: Chuẩn độ V_0 ml dung dịch bazơ mạnh bằng dung dịch axit mạnh nồng độ C . Phương trình bảo toàn proton của dung dịch trong quá trình chuẩn độ:

$$[H^+] - \frac{CV}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (4.16)$$

Đưa $F = \frac{CV}{C_0 V_0}$ vào phương trình trên ta được:

$$F - 1 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (4.17)$$

Trước và tương đối xa điểm tương đương, tức là khi $[OH^-]$ lớn hơn $[H^+]$ nhiều, ta bỏ qua $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$, nên (4-17) được đơn giản hóa thành:

$$[OH^-] = \frac{k_{H_2O}}{[H^+]} = (F - 1) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (4.18)$$

Tại điểm tương đương:

$$[H^+] = [OH^-] = k_{H_2O} = 10^{-17}$$

Sau và xa điểm tương đương, ta bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$, nên:

$$[H^+] = (F - 1) \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (4.19)$$

Trong trường hợp này đường định phân cũng có đặc tính như trường hợp trên, chỉ khác là pH giảm trong quá trình chuẩn độ.

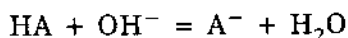
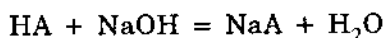
Đường định phân dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl 0,1M là đường đối xứng hoàn toàn với đường định phân dung dịch HCl 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M. Vì vậy việc tính bước nhảy của đường định phân và sai số chỉ thị để chọn chất chỉ thị cũng hoàn toàn giống nhau, ta để dành suy ra được, ở đây không lặp lại nữa.

4.2.3. Chuẩn độ đơn axit yếu bằng bazơ mạnh hoặc đơn bazơ yếu bằng axit mạnh

• Phương trình đường định phân khi chuẩn độ axit yếu HA bằng bazơ mạnh

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch axit yếu HA hằng số K_a bằng dung dịch chuẩn NaOH nồng độ C (mol/lit).

Phản ứng chuẩn độ:



Phương trình bảo toàn proton của dung dịch trong quá trình chuẩn độ xuất phát từ sản phẩm của phản ứng là A^- và H_2O :

$$[H^+] + [HA] - \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V}$$

Ta cũng đặt $F = \frac{CV}{C_0V_0}$ và đưa F vào phương trình trên, ta được:

$$F - 1 = \frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0} - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (4-20)$$

Phương trình trên là phương trình bậc 3 theo $[H^+]$ nhưng trong các giai đoạn của quá trình chuẩn độ nó có thể được đơn giản hóa.

- Khi chưa chuẩn độ $F = 0$, $V = 0$ trong dung dịch axit nồng độ C , ta bỏ qua nồng độ ion OH^- , phương trình (4-20) được đơn giản hóa thành:

$$[H^+] = \frac{K_a C_0}{K_a + [H^+]} \quad (4-21)$$

và nếu $[H^+] \gg K_a$ thì $[H^+]^2 = K_a C_a$. (4-22)

Ta có công thức quen thuộc tính pH của dung dịch axit yếu và từ công thức đó dễ dàng suy ra:

$$pH = 0,5pK_a - 0,5\lg C_0 \quad (4-23)$$

- Sau khi thêm V ml NaOH vào nhưng còn xa điểm tương đương, thì $[H^+]$ và $[OH^-]$ thường nhỏ hơn $[Na^+]$ và $[A^-]$ nhiều nên có thể bỏ qua số hạng $([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0}$ do đó phương trình (4-20) trở thành:

$$F - 1 = - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (4-24)$$

$$\text{từ (4-24) suy ra được: } [H^+] = \frac{1 - F}{F} K_a \quad (4-25)$$

Trong phương trình (4-25), $1 - F$ ứng với phần axit HA còn lại chưa được chuẩn độ, còn F ứng với phần axit đã được chuẩn độ để sinh ra bazơ A^- liên hợp với nó. Vì vậy, phương trình đó chính là phương trình tính pH của dung dịch đệm gồm axit HA và bazơ liên hợp A^- .

Tại điểm tương đương $F = 1$, ta có dung dịch A^- , nên $[OH^-] \gg [H^+]$, và phương trình (4-20) trở thành:

$$\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = [OH^-] \frac{C_0 + V_0}{C_0C}$$

$$\text{hoặc: } \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = \frac{k_{H_2O}}{[H^+]} \frac{C_0 + C}{C_0C}$$

Nếu axit không quá yếu thì $K_a \gg [H^+]$, nên ta có thể bỏ qua $[H^+]$ cạnh K_a và phương trình trên chỉ đơn giản thành:

$$[H^+]^2 = k_{H_2O} \cdot K_a \frac{C_0 + C}{C_0C}$$

$$[H^+] = \sqrt{k_{H_2O} \cdot K_a \frac{C_0 + C}{C_0 C}} \quad (4-26)$$

Đây chính là công thức tính pH của dung dịch A^- có kể đến sự pha loãng.

Sau và tương đối xa điểm tương đương $F > 1$ ta có dung dịch bazơ yếu A^- và bazơ mạnh NaOH dư, nên $[OH^-] \gg [H^+]$ và nếu:

$$\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} = [HA] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \ll [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

tức là $[HA] \ll [OH^-]$ thì phương trình (4-20) chỉ còn là:

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

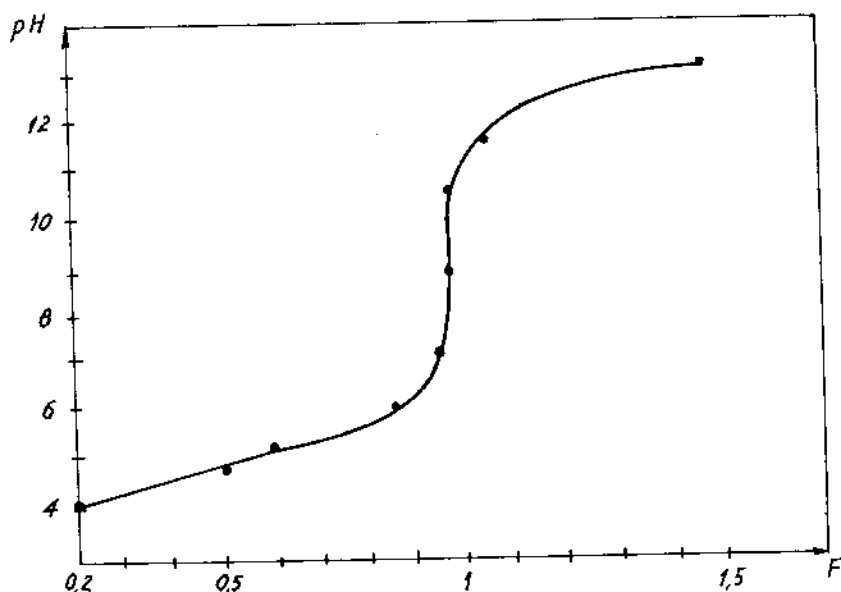
hoặc
$$[OH^-] = F - 1 \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (4-27)$$

Ở vùng sát điểm tương ứng với $0,999 < F < 1,001$ chỉ bỏ qua được $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$ và thường không bỏ qua được số hạng nào trong hai số hạng:

$$- \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \quad \text{và} \quad [OH^-] \frac{V_0 + V}{V_0 V}$$

ta phải giải phương trình:

$$F - 1 = - \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} + \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (4-28)$$



Hình 4.2 Đường định phân chuẩn độ CH_3COOH 0,1M bằng NaOH 0,1M

Thí dụ: Vẽ đường định phân chuẩn độ 100 ml dung dịch CH_3COOH 0,1M có $\text{p}K_a = 4,75$ bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M. Áp dụng các phương trình (4-23), (4-25), (4-26), (4-27) và (4-28) ta tính được pH tại các điểm khác nhau của quá trình chuẩn độ và tập hợp kết quả vào bảng sau:

V(ml)	0	20	50	90	99	99,9	100	100,1	101	110	150
F	0	0,2	0,5	0,9	0,99	0,999	1,0	1,001	1,01	1,1	1,5
pH	2,88	2,4	4,75	5,80	6,8	7,8	8,74	9,7	10,7	11,6	12,5

Nhận xét về đường chuẩn độ trong trường hợp chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh

- Cũng giống như trong chuẩn độ đơn axit mạnh bằng bazơ mạnh, trước và sau điểm tương đương trong chuẩn độ đơn axit yếu bằng bazơ mạnh pH ít biến đổi theo F, nhưng ở sát điểm tương đương pH tăng đột ngột theo F tạo nên bước nhảy của đường định phân. Nếu cũng quy ước bước nhảy pH là ứng với sự chuẩn độ thừa và thiếu 0,1% lượng axit thì trong trường hợp này bước nhảy ngắn hơn trường hợp chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh (1,9 đơn vị pH so với 5,4 đơn vị pH).

- Khác với trường hợp chuẩn độ axit mạnh, khi chuẩn độ axit yếu pH tại điểm tương đương không bằng 7,0 mà lớn hơn 7 vì sản phẩm của phản ứng chuẩn độ là bazơ yếu CH_3COO^- .

- Bước nhảy của đường định phân phụ thuộc vào cường độ axit. Axit càng yếu thì bước nhảy pH ở vùng điểm tương đương càng ngắn. Ta hãy giả sử chuẩn độ các dung dịch axit HA nồng độ 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M. Các axit đó có $\text{p}K_a$ lần lượt là 3; 4; 5; 7 và 9. Trong trường này ta sẽ tính pH tại điểm tương đương và bước nhảy là giá trị ΔpH khi chuẩn độ thiếu và thừa 0,2%.

Để tính các giá trị pH ở điểm tương đương và giá trị ΔpH , ta sẽ giải phương trình:

$$F - 1 = ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (\text{a})$$

Khi tính pH tại điểm tương đương ta thay $F - 1$ và trong các trường hợp ta bỏ qua $[\text{H}^+]$ cạnh $[\text{OH}^-]$ và bỏ qua $[\text{H}^+]$ cạnh K_a trong bốn trường hợp đầu. Ngoài ra, vì $C_0 = C$ nên khi $F = 1$ và $F = \pm 0,002$, ta có

$$\frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = \frac{2}{C_0}$$

pH tại điểm tương đương được tính bằng phương trình sau:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{td}} &= (\text{p}k_{\text{H}_2\text{O}} + \text{p}K_a - \log \frac{2}{C_0}) \cdot \frac{1}{2} \\ &= 7 + 0,5\text{p}K_a - 0,15 + 0,5\lg 0,1 = 6,35 + 0,5\text{p}K_a \end{aligned}$$

Khi giải phương trình (a) với $F - 1 = +0,002$, đối với các axit có $\text{p}K_a$ nhỏ hơn hay bằng 7 có thể bỏ qua $[\text{H}^+]$ cạnh $[\text{OH}^-]$ và bỏ qua số hạng thứ hai của phương trình (a), tức là bỏ qua sự thủy phân của A^- và chỉ kể tới sự dư ion OH^- sau điểm tương đương. Khi axit có $\text{p}K_a = 9$ khi tính pH chỉ bỏ qua $[\text{H}^+]$ cạnh $[\text{OH}^-]$ trong phương trình (a). Với các giả thiết trên, sau khi giải phương trình (a) đã được đơn giản hóa trong từng

trường hợp, ta được các kết quả trong bảng sau:

Cường độ axit (pK_a)	pH tương đương	Bước nhảy pH	ΔpH
3,0	7,85	$5,7 \div 10,0$	4,3 đv
4,0	8,35	$6,7 \div 10,0$	3,3 đv
5,0	8,70	$7,7 \div 10,0$	2,3 đv
7,0	9,85	$9,7 \div 10,3$	0,43 đv
9,0	10,85	$10,84 \div 10,91$	0,06 đv

Qua các kết quả trên ta thấy, các dung dịch axit cùng nồng độ nhưng có pK_a khác nhau thì với axit càng yếu, tức có pK_a càng lớn thì pH tại điểm tương đương càng lớn hơn 7 nhiều và bước nhảy pH tại điểm tương đương càng ngắn. Khi pK_a bằng 9 thì thực tế không có bước nhảy. Đối với axit có pK_a bằng 7 bước nhảy pH chưa đạt được 0,5 đơn vị pH; nên khó chọn được chất chỉ thị để có thể phân biệt được sự đổi màu bằng mắt thường. Đối với axit có pK_a bằng 8 hoặc 9 thì không thể chuẩn độ được vì không thể chọn được chất chỉ thị.

Bước nhảy của đường định phân còn phụ thuộc vào nồng độ của axit cần chuẩn độ và nồng độ của dung dịch chuẩn bazơ mạnh.

Ta hãy tính bước nhảy đường định phân khi chuẩn độ các dung dịch CH_3COOH $pK_a = 4,75$ có các nồng độ là 1,0; 0,1; 0,01; 0,001M bằng các dung dịch chuẩn NaOH cùng nồng độ. Trong trường hợp này giả sử bước nhảy ứng với $F - 1 = \pm 0,002$; tức là chuẩn độ thiếu và thừa 0,2% lượng axit cần chuẩn độ. Sau khi giải phương trình (a), ta được các kết quả ở bảng sau:

Nồng độ CH_3COOH và NaOH	pH bước nhảy	ΔpH
1,00 M	$7,45 \div 11,0$	3,55 đv pH
0,10M	$7,45 \div 10,0$	2,55 đv pH
0,01M	$7,44 \div 9,0$	1,50 đv pH
0,001M	$7,37 \div 7,8$	0,43 đv pH

Qua các ví dụ trên ta thấy bước nhảy càng ngắn nếu nồng độ axit càng nhỏ. Các dung dịch nồng độ nhỏ hơn 0,001 M gần như không có bước nhảy, nên nếu chuẩn độ sẽ mắc sai số chỉ thị rất lớn hoặc không thể chọn được chất chỉ thị.

- Phương trình tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh.

Từ phương trình đường định phân ta rút ra phương trình tính sai số chất chỉ thị:

$$S = F_c - 1 - \frac{[H^+]_c}{K_a + [H^+]_c} + ([OH^-]_c - [H^+]_c) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (4-29)$$

Nếu điểm cuối gần điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 - \frac{[H^+]_c}{K_a + [H^+]_c} + ([OH^-]_c - [H^+]_c) \frac{C_0 + C}{C_0 C} \quad (4-30)$$

Tùy theo pT của chất chỉ thị, ta có thể đơn giản hóa được các phương trình trên thêm nữa.

Thí dụ 1: Tính sai số chỉ thị, khi chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M dùng các chất chỉ thị có pT bằng: a) 4,0; b) 8,0; c) 9,0.

Trước hết tính pH tại điểm tương đương theo (4-26):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14} \cdot 10^{-4,75} \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1}} = 1,72 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,74$$

a) Trường hợp $\text{pH} = 4$:

Vì $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ và $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ nên có thể bỏ qua số hạng thứ hai trong phương trình (4-29) để tính sai số:

$$S = \frac{-10^{-4}}{10^{-4,75} + 10^{-4}} = -0,85 \text{ tức là } -85\%$$

Như vậy là sai số âm rất lớn: 85% lượng axit chưa được chuẩn độ.

b) Trường hợp $\text{pH} = 8$:

Ta kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương nên vẫn bỏ qua số hạng thứ hai trong phương trình (4-29) để tính sai số:

$$S = \frac{-10^{-8}}{10^{-4,75} + 10^{-8}} = \frac{-10^{-8}}{10^{-4,75}} = 10^{-3,25} = 0,00056$$

hoặc $-0,056\%$. Sai số khá nhỏ vì chỉ còn 0,056% lượng axit chưa bị chuẩn độ.

c) Trường hợp $\text{pH} = 9$:

Ta kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương khi đã dư lượng nhỏ kiềm của dung dịch chuẩn. Trong trường hợp này ta bỏ qua số hạng thứ nhất trong phương trình (4-29) để tính S :

$$S = \frac{10^{-14}(0,1 + 0,1)}{10^{-9} \times 0,1 \times 0,1} = +0,0002 \text{ hoặc } +0,02\%$$

Sai số rất nhỏ vì chỉ chuẩn thừa 0,02% lượng axit.

Thí dụ 2: Tính sai số chuẩn độ dung dịch CH_3COOH 10^{-3}M bằng dung dịch NaOH cùng nồng độ và kết thúc chuẩn độ khi $\text{pH} = 7,5$.

Áp dụng phương trình (4-26) để tính pH điểm tương đương:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 0,5\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + 0,5\text{p}K_a - 0,5\lg \frac{2}{C_0} \\ &= 7 + 2,38 - 0,15 + 0,5\lg 0,001 = 7,73 \end{aligned}$$

Khi kết thúc chuẩn độ ở $\text{pH} = 7,5$ tức là sát trước điểm tương đương, ta tính sai số theo phương trình (4-30):

$$S = \frac{10^{-7,5}}{10^{-4,75} + 10^{-7,5}} + (10^{-6,5} - 10^{-7,5}) \frac{2}{0,001} = -0,0026$$

tức là $-0,26\%$. Sai số này chấp nhận được.

• *Phương trình đường định phân bazơ yếu bằng axit mạnh*

Tất cả các lập luận đối với trường hợp chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh cũng dùng

được cho trường hợp chuẩn độ đơn bazơ yếu bằng axit mạnh. Vì vậy, chỉ cần hoán vị H^+ cho OH^- và thay K_a bằng K_b trong phương trình (4-20) ta sẽ được phương trình đường định phân dung dịch đơn bazơ yếu bằng dung dịch đơn axit mạnh.

$$F - 1 = ([H^+] - [OH^-]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[OH^-]}{K_b + [OH^-]} \quad (4-31)$$

Phương trình đó biểu thị $F - 1$ theo $[H^+]$ và $[OH^-]$ và K_b . Nhưng ta cũng có thể thiết lập phương trình đường chuẩn độ theo cách tương tự và biểu thị $F - 1$ theo $[H^+]$, $[OH^-]$ và K_a là hằng số axit của axit yếu liên hợp với bazơ. Phương trình đó như sau:

$$F - 1 = ([H^+] - [OH^-]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \quad (4-32)$$

Để vẽ đường định phân hoặc tính sai số chỉ thị ta có thể dùng phương trình (4-31) hoặc (4-32) với cùng một kết quả.

Cũng tương tự như đường định phân đơn axit yếu bằng đơn bazơ mạnh, đường định phân đơn bazơ yếu bằng đơn axit mạnh, (thí dụ: chuẩn độ dung dịch NH_3 bằng dung dịch chuẩn HCl) có những tính chất tương tự nhau. Đối với trường hợp này, pH ở điểm tương đương không phải là 7,0 mà nhỏ hơn 7 và phụ thuộc vào nồng độ dung dịch bazơ cần định phân vì dung dịch ở điểm tương đương là dung dịch đơn axit liên hợp với bazơ cần định phân. Đường định phân cũng có bước nhảy pH ở vùng điểm tương đương và bước nhảy này ngắn hơn bước nhảy của đường định phân đơn axit mạnh cùng nồng độ bằng đơn bazơ mạnh. Bước nhảy dài hay ngắn còn phụ thuộc vào cường độ bazơ và nồng độ của nó. Bazơ càng yếu (pK_b càng lớn) thì bước nhảy càng ngắn. Nồng độ bazơ cần định phân càng nhỏ thì bước nhảy cũng càng ngắn.

Ta hãy dùng phương trình (4-32) để tính pH tại điểm tương đương và pH bước nhảy (với quy ước chuẩn độ thiếu và thừa 0,2% lượng bazơ) khi chuẩn độ dung dịch NH_3 có nồng độ khác nhau 1M; 0,01M và 0,001M bằng dung dịch HCl cùng nồng độ.

Tại điểm tương đương tức là khi $F = 1$, phương trình (4-32) được đơn giản hóa khi bỏ qua $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$, $K_a = K_{NH_4^+} \cdot 10^{-9,25}$ cạnh $[H^+]$ và $C_0 = C$ nên khi đó trở thành $2/C_0$ và ta có:

$$F - 1 = 0 \text{ nên } \frac{2}{C_0} [H^+] = \frac{10^{-9,25}}{[H^+]}$$

và:
$$[H^+]^2 = \frac{1}{2} K_a C_0$$

$$\begin{aligned} pH &= 0,5pK_a + 0,5 \log 2 - 0,5 \log C_0 \\ &= 4,63 + 0,15 - 0,5 \log C_0 = 4,78 - 0,5 \log C_0 \end{aligned}$$

Khi giải phương trình (4-32) với $F - 1 = -0,002$; tức là đầu bước nhảy ta có thể bỏ qua $[OH^-]$ cạnh $[H^+]$ và $K_{NH_4^+}$ cạnh $[H^+]$ đồng thời thay $\frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = \frac{2}{C_0}$.

Khi giải phương trình (4-32) với $F - 1 = +0,002$ tức là cuối bước nhảy khi đã dư 0,2% lượng axit cần để trung hòa NH_3 ta bỏ qua số hạng thứ hai trong phương trình

đó và đồng thời bỏ qua $[\text{OH}^-]$ cạnh $[\text{H}^+]$ ở số hạng thứ nhất. Với sự đơn giản hóa đó, sau khi giải ta được các kết quả ở bảng sau:

Nồng độ dung dịch NH_3 (mol/lít)	$\text{pH}_{\text{td}} (F = 1)$	pH bước nhảy ($F - 1 = \pm 0,002$)
1,00	4,78	$6,55 \div 3,00$
0,10	5,28	$6,55 \div 4,00$
0,01	5,78	$6,56 \div 5,00$
0,001	6,28	$7,16 \div 5,97$

Để tính sai số chỉ thị trước hết ta cũng tính pH tại điểm tương đương để đơn giản hóa việc giải phương trình:

$$S = F_c - 1 = ([\text{H}^+]_c - [\text{OH}^-]_c) \frac{V_o + V}{C_o V_o} - \frac{K_a}{[\text{H}^+]_c + K_a}$$

Thí dụ: Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch NH_3 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M dùng chất chỉ thị có pT bằng a) 5; b) 4,0

a) Trường hợp kết thúc chuẩn độ khi pH = 5. Ta tính pH tại điểm tương đương:

$$\text{pH}_{\text{td}} = 4,78 - 0,5 \lg 0,1 = 5,28$$

Khi pH = 5,0 tức là $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ nên có thể bỏ qua $[\text{OH}^-]$ cạnh $[\text{H}^+]$ và bỏ qua $K_{\text{NH}_4^+}$ cạnh $[\text{H}^+]$. Vì pH này gần pH tại điểm tương đương và vì $C_o = C$ nên thay

$$\frac{V_o + V}{C_o V_o} = \frac{2}{C_o}$$

$$S = \left(10^{-5} \cdot \frac{2}{0,1} \right) - \frac{10^{-9,25}}{10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4,25} \approx +1,44 \cdot 10^{-4} \text{ hoặc } +0,0144\%.$$

b) Trường hợp kết thúc chuẩn độ khi pH = 4,0. pH này tương đối xa pH điểm tương đương, nên ta bỏ qua số hạng thứ hai trong phương trình tính sai số, bỏ qua $[\text{OH}^-]$ cạnh $[\text{H}^+]$ trong số hạng thứ nhất.

$$S \approx 10^{-4} \cdot \frac{2}{0,1} = +2 \cdot 10^{-3} \text{ hoặc } +0,2\%$$

4.2.4. Các ví dụ khác về chuẩn độ đơn axit yếu hoặc đơn bazơ yếu

Thí dụ 1: Cần thêm bao nhiêu ml dung dịch NaOH 0,1M vào 50ml dung dịch CH_3COOH 0,2M để pH của dung dịch cuối cùng bằng a) 4,0; và b) 7,0.

Gọi thể tích dung dịch NaOH 0,1M cần thêm vào là $V(\text{ml})$. Để tính V ta dùng phương trình đường định phân:

$$\frac{CV}{C_o V_o} - 1 = ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \frac{V_o + V}{C_o V_o} - \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (\text{a})$$

a) Trường hợp pH = 4; thay vào (a) $C = 0,1$; $C_o = 0,2$; $V_o = 50$; $[\text{H}^+] = 10^{-4}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$, $K_a = 10^{-4,75}$ rồi thực hiện các phép tính ta được $V = 15,18 \text{ ml}$.

b) Trường hợp pH = 7,0: ta cũng thay như trên chỉ khác trong trường hợp b này

thay $[H^+] = 10^{-7}$, $[OH^-] = 10^{-7}$ rồi thực hiện các phép tính, ta được $V = 99,44$ ml.

Nếu chuẩn độ 50ml dung dịch CH_3COOH 0,2M bằng dung dịch chuẩn $NaOH$ 0,1M thì để đạt được điểm tương đương cần thêm vào:

$$50.0,2 = V.0,1 \quad \text{suy ra} \quad V_{td} = 50. \frac{0,2}{0,1} = 100\text{ml.}$$

Theo tính toán của ví dụ trên, khi thêm vào 99,44 ml $NaOH$ 0,1M thì pH của dung dịch cuối cùng bằng 7,0. Như vậy, nếu dùng chất chỉ thị có pT bằng 7,0 để xác định điểm tương đương thì sẽ mắc sai số là:

$$\frac{99,44 - 100}{100} = -0,0056 \text{ tức là } -0,56\%$$

Thí dụ 2: Cân 1,25g axit yếu HA, hòa tan trong nước cất thành 50,00 ml dung dịch A. Dùng dung dịch chuẩn $NaOH$ 0,09M để chuẩn độ dung dịch A đó. Biết rằng khi thêm vào A 8,24 ml $NaOH$ thì pH của dung dịch bằng 4,30 và khi thêm vào 41,20 ml $NaOH$ thì đạt được điểm tương đương. Hãy tính khối lượng phân tử của HA và hằng số axit pK_a của axit đó.

Đặt M là khối lượng phân tử của HA và K_a là hằng số axit của nó.

Khi chuẩn độ 50 ml dung dịch HA bằng dung dịch $NaOH$ 0,09M thì thể tích $NaOH$ ứng với điểm tương đương là 41,2 ml. Vậy ta có:

$$C_{HA}.50 = 0,09.41,2 \quad (b)$$

Theo đầu bài, nồng độ C_{HA} của dung dịch A là:

$$C_{HA} = \frac{1,25 \times 1000}{M \times 50} \quad (c)$$

Từ (b) và (c), suy ra $M = 337,11$.

Thay $C_0 = (0,09.41,2)/50 = 0,07416$; $V_0 = 50$; $C = 0,09$; $V = 8,24$; $[H^+] = 10^{-4,3}$; $[OH^-] = 10^{-9,7}$ vào phương trình:

$$\frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0} - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

rồi giải phương trình đó để tính K_a thì tìm được $K_a = 1,26.10^{-5}$.

Thí dụ 3: Giả sử chuẩn độ axit yếu HA 0,1M bằng dung dịch chuẩn $NaOH$ 0,1M với chất chỉ thị có pT = 7,0. Nếu muốn sai số không vượt quá 0,1% thì hằng số axit pK_a của nó phải có giá trị như thế nào?

pH ở điểm tương đương là pH của dung dịch chỉ có A^- phải lớn hơn 7,0 mà ta kết thúc chuẩn độ ở pH = 7 tức là trước điểm tương đương.

Theo thể thức tính sai số:

$$S = - \frac{10^{-7}}{K_a + 10^{-7}} = -0,001$$

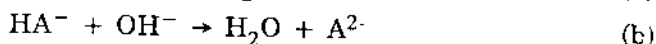
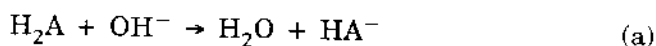
Để tính K_a , ta giải bất phương trình:

$$10^{-3}K_a + 10^{-10} > 10^{-7} \rightarrow K_a > 10^{-4}.$$

Như vậy nếu K_a lớn hơn 10^{-4} thì có thể chuẩn độ với chất chỉ thị có $pT = 7,0$ để sai số không vượt quá 0,1%.

4.2.5. Đường định phân chuẩn độ đa axit bằng bazơ mạnh

Ta hãy thiết lập phương trình đường định phân khi chuẩn độ dung dịch đa axit H_2A nồng độ mol là C_0 bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh $NaOH$ nồng độ mol C . Sự chuẩn độ này được tiến hành theo 2 nấc:



Trong trường hợp này ta cũng biểu thị mức chuẩn độ bằng đại lượng F với định nghĩa:

$$F = \frac{CV}{C_0V_0}$$

tức là phần axit đã được chuẩn độ.

Khi chuẩn độ theo nấc thứ nhất, tức là tiến hành chuẩn độ theo phản ứng (a) thì tại điểm tương đương thứ nhất, ta có $F = 1$. Khi chuẩn độ theo nấc thứ (2), tức là tiếp theo phản ứng (b), thực hiện tiếp phản ứng (b), tại điểm tương đương thứ hai, ta có $F = 2$.

Trong trường hợp chuẩn độ đa axit này ta cũng có $F_c - 1$ là sai số khi chuẩn độ theo nấc thứ nhất và $F_c - 2$ là sai số chỉ thị theo nấc thứ hai.

Ta hãy thiết lập phương trình đường định phân theo nấc thứ nhất.

Ta viết phương trình bảo toàn proton xuất phát từ sản phẩm phản ứng (a), tức là từ HA^- và H_2O khi có mặt H_2A và đã thêm vào V ml $NaOH$:

$$[H^+] + [H_2A] - \frac{C_0V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V} + [A^{2-}]$$

$$\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - [H^+] + [A^{2-}] - [H_2A]$$

$$= [OH^-] - [H^+] + \frac{C_0V_0}{V_0 + V} \frac{K_1K_2 - [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

Nhân hai vế của phương trình trên với $\frac{V_0 + V}{C_0V_0}$, ta được:

$$\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} = (F - 1)([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0V_0} + \frac{K_1K_2 - [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (4-33)$$

Phương trình trên là phương trình bậc cao theo $[H^+]$ nhưng có thể được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

Khi chưa chuẩn độ $V = 0$, $F = 0$ ta bỏ qua được $[OH^-]$ và $[A^{2-}]$ cạnh $[H_2A]$ nên (4-33) được đơn giản hóa thành:

$$[H^+] = \frac{K_1C_0}{H^+ + K_1} \quad (4-34)$$

Khi mới chuẩn độ, còn xa điểm tương đương thứ nhất, $[H^+]$, $[OH^-]$ và $[A^{2-}]$ không đáng kể so với $[H_2A]$ và $[HA^-]$, phương trình (4-33) được đơn giản hóa thành:

$$F - 1 = - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1}$$

$$[H^+] = K_1 \frac{1 - F}{F} \quad (4-35)$$

Như vậy, khi $K_1 \gg K_2$ và thường như vậy nên ta có thể coi H_2A như là đơn axit yếu nồng độ C_0 và có $K_a = K_1$ và ta có phương trình tính pH của dung dịch đệm của hệ H_2A và HA^- .

Sát điểm tương đương thứ nhất (bước nhảy pH thứ nhất của đường định phân) ta thường bỏ qua được $[OH^-]$ và hai số hạng $[H^+]^2$ (tương ứng với phần H_2A rất nhỏ chưa được chuẩn độ) và K_1K_2 (tương ứng với lượng A^{2-} cũng rất nhỏ do HA^- phân li ra) trong vế phải của (4-33) nên phương trình đó được đơn giản hóa thành:

$$F - 1 = -[H^+] \frac{V_0 + V}{C_0V_0} + \frac{K_1K_2 - [H^+]^2}{K_1[H^+]} \quad (4-36)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất, khi $F - 1 = 0$, $CV = C_0V_0$ phương trình (4-36) trở thành:

$$[H^+] \frac{C_0 + C}{C_0C} = \frac{K_1K_2 - [H^+]^2}{K_1[H^+]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2 \frac{C_0C}{C_0 + C}}{\frac{C_0C}{K_1 + \frac{C_0C}{C_0 + C}}}} \quad (4-37)$$

Nếu $\frac{C_0C}{C_0 + C}$ lớn hơn K_1 nhiều thì có thể bỏ qua K_1 trong mẫu số biểu thức trong căn của (4-37) và (4-37) trở thành:

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2} \quad (4-38)$$

Để lập phương trình đường định phân cho nấc thứ 2, ta viết phương trình bảo toàn proton của dung dịch xuất phát từ các sản phẩm của phương trình chuẩn độ nấc đó là A^{2-} và H_2O :

$$[H^+] + [HA^-] + 2[H_2A] - 2 \frac{C_0V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$\frac{CV - 2C_0V_0}{V_0 + V} = [OH^-] - [H^+] - [HA^-] - 2[H_2A]$$

$$= [OH^-] - [H^+] - \frac{C_0V_0}{V_0 + V} \frac{K_1[H^+] + 2[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

Nhân hai vế của phương trình trên với $\frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$ ta được:

$$F - 2 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{K_1[H^+] + 2[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (4-39)$$

Phương trình (4-39) trên cũng là phương trình bậc 3 theo $[H^+]$ nhưng trong giai đoạn của quá trình chuẩn độ nó có thể được đơn giản hóa.

Khi đang chuẩn độ nấc thứ hai, còn xa điểm tương đương thứ hai, ta có thể bỏ qua được $[H^+]$, $[OH^-]$, $[A^{2-}]$ và $[H_2A]$ nên (4-39) được đơn giản hóa thành:

$$F - 2 = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2}$$

và suy ra
$$[H^+] = K_2 \frac{2 - F}{F - 1} \quad (4-40)$$

Phương trình (4-40) chính là phương trình tính pH của dung dịch hệ đệm HA^- và A^{2-} . Trong biểu thức (4-40), $2 - F$ ứng với nồng độ HA^- còn lại chưa bị trung hòa, còn $F - 1$ ứng với nồng độ phần HA^- bị trung hòa thành $[A^{2-}]$. Ở sát điểm tương đương thứ hai ta có thể bỏ qua được $[OH^-]$, $[H_2A]$, $[HA^-]$ nên phương trình đường định phân còn là:

$$F - 2 = [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} \quad (4-41)$$

Tại điểm tương đương thứ hai, $F = 2$. $CV = 2C_0V_0$, $\frac{2C_0 + C}{C} = \frac{V_0 + V}{V_0}$ nên:

$$[OH^-] \frac{2C_0 + C}{CC_0} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} \quad (4-42)$$

Tùy theo giá trị của K_2 so với nồng độ ion H^+ điểm tương đương (giá trị $[H^+]$ thường lớn hơn 10^{-7} khá nhiều) mà phương trình trên còn có thể được đơn giản hóa nữa. Sau điểm tương đương ngoài bước nhảy, khi dư OH^- , ta bỏ qua sự thủy phân của A^{2-} , tức là bỏ qua số hạng thứ hai vế phải phương trình (4-33), nên phương trình đó chỉ còn:

$$F - 1 = [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (4-43)$$

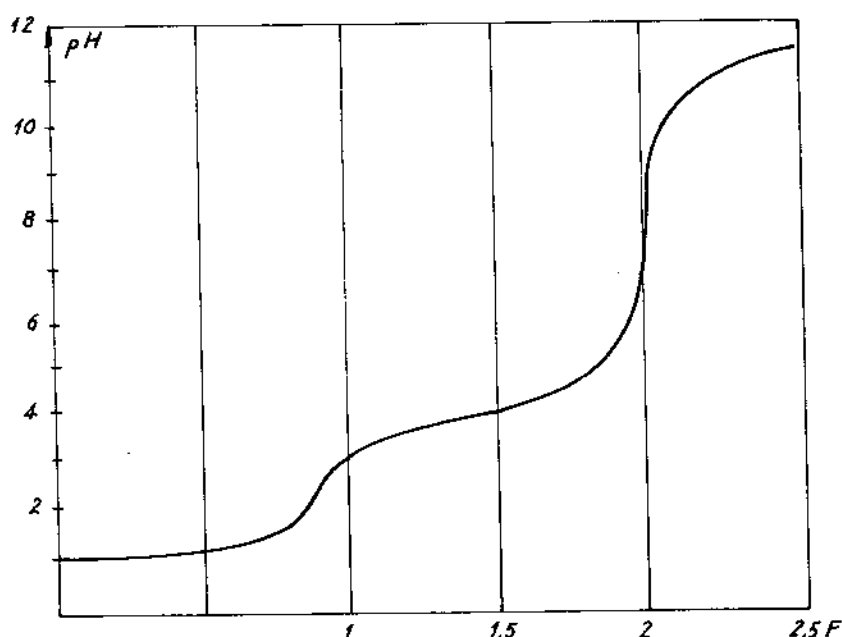
Thí dụ: Vẽ đường định phân chuẩn độ dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1M bằng dung dịch NaOH 0,1M. $H_2C_2O_4$ có $pK_1 = 1,25$ và $pK_2 = 4,27$.

Để vẽ đường định phân hãy tính pH khi $F = 0,5; 0,9; 1,0; 1,1; 1,5; 1,996; 2,00; 2,004$ và $2,5$.

Áp dụng các công thức trên đây, tính pH tại các điểm của đường định phân, ta được các kết quả ở bảng sau:

F	0,5	0,9	1,00	1,10	1,50	1,996	2,00	2,004	2,5
pH	1,15	2,2	2,76	3,32	4,27	6,67	8,35	9,97	12,16

Nhận xét: Axit oxalic có pK_1 khá nhỏ tức là K_1 khá lớn, K_1 và K_2 không lớn hơn nhau nhiều nên khi chuẩn độ bước nhảy ở điểm tương đương thứ nhất hầu như không có, chỉ có bước nhảy ở điểm tương đương thứ hai như khi chuẩn độ axit axetic cùng nồng độ. Vì vậy, khi chuẩn độ axit oxalic ta chỉ chuẩn độ theo nấc thứ hai và có thể dùng các chất chỉ thị có pT nằm trong khoảng pH từ 7,0 đến khoảng gần 10, thí dụ: có thể dùng phenolphthalein (hình 4.3).

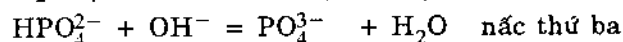
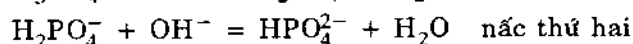
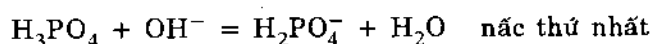


Hình 4.3. Đường định phân dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M

• Đường định phân dung dịch axit photphoric H_3PO_4 bằng dung dịch chuẩn NaOH

Giả sử phải chuẩn độ V_0 ml dung dịch H_3PO_4 nồng độ mol C_0 bằng dung dịch chuẩn NaOH nồng độ mol là C .

Các phương trình phản ứng chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 :



Trong trường hợp này phương trình đường định phân cũng được thiết lập như ở trường hợp định phân dung dịch H_2A bằng dung dịch chuẩn NaOH. Ta cũng đặt F là phần axit được chuẩn độ với $F = CV/C_0V_0$ khi chuẩn độ theo nấc thứ nhất ta có $F = 1$. Tại điểm tương đương thứ nhất $CV = C_0V_0$, nên $F = 1$. Để thiết lập phương trình đường

định phân nấc thứ nhất ta cũng viết phương trình bảo toàn proton của dung dịch xuất phát từ phản ứng chuẩn độ nấc đó là H_2PO_4^- và H_2O :

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} &= [\text{OH}^-] - \frac{CV}{V_0 + V} + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \\ \frac{CV - C_0 V_0}{V_0 + V} &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{aligned}$$

Dưa F vào phương trình trên bằng cách nhân hai vế với $V_0 + V/C_0 V_0$, thay các giá trị nồng độ cân bằng các ion của axit photphoric, ta được phương trình đường định phân:

$$F - 1 = ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} + \frac{K_1 K_2 [\text{H}^+] + 2K_1 K_2 K_3 - [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (4-44)$$

Phương trình trên là phương trình bậc 3 theo $[\text{H}^+]$ nhưng nó có thể được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

Khi chưa chuẩn độ $F = 0$, ta bỏ qua được $[\text{OH}^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$ nên phương trình (4-44) được đơn giản hóa thành:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 C_0}{K_1 + [\text{H}^+]} \quad (4-45)$$

Khi thêm V mol NaOH vào nhưng còn xa điểm tương đương thứ nhất thì ta có thể bỏ qua $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$ và $[\text{PO}_4^{3-}]$ nên (4-44) được đơn giản hóa còn:

$$F - 1 = - \frac{[\text{H}^+]}{K_1 + [\text{H}^+]}$$

suy ra:
$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{1 - F}{F} \quad (4-46)$$

Phương trình trên là phương trình biểu diễn nồng độ cân bằng ion $[\text{H}^+]$ của hệ đệm $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, vì $1 - F$ ứng với phần nồng độ H_3PO_4 chưa bị chuẩn độ bởi NaOH còn F là phần nồng độ H_3PO_4 đã bị chuẩn độ thành H_2PO_4^- .

Ở sát điểm tương đương thứ nhất, khi F nằm trong khoảng 0,998 đến 1,002 ta chỉ bỏ qua được $[\text{OH}^-]$ cạnh $[\text{H}^+]$, $2K_1 K_2 K_3$ (ứng với PO_4^{3-}) ở tử số của phương trình (4-44) và bỏ qua được $[\text{H}^+]^3$, $K_1 K_2 [\text{H}^+]$ và $K_1 K_2 K_3$ (tương ứng với $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{HPO}_4^{2-}]$ và $[\text{PO}_4^{3-}]$) ở mẫu số của phương trình đó. Phương trình (4-44) được đơn giản hóa thành:

$$\begin{aligned} F - 1 &= -[\text{H}^+] \frac{C_0 + C}{C_0 C} + \frac{K_1 K_2 [\text{H}^+] - [\text{H}^+]^3}{K_1 [\text{H}^+]^2} \\ F - 1 &= -[\text{H}^+] \frac{C_0 + C}{C_0 C} + \frac{K_1 K_2 - [\text{H}^+]^2}{K_1 [\text{H}^+]} \end{aligned} \quad (4-47)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất $F = 1$, (4-47) được đơn giản hóa thành:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 \frac{C_0 C}{C_0 + C}}{K_1 + \frac{C_0 C}{C_0 + C}}} \quad (4-48)$$

và nếu $\frac{CC_0}{C_0 + C}$ lớn hơn K_1 nhiều thì (4-48) được đơn giản hóa thành $[H^+] = (K_1 K_2)^{0.5}$.

Phương trình đường định phân theo nấc thứ hai, được biểu diễn theo $F - 2$, được viết từ phương trình $F - 2 = F - 1 - 1$ hoặc viết phương trình bảo toàn proton của dung dịch khi thêm V ml NaOH xuất phát từ các sản phẩm của phản ứng chuẩn độ là $H_2PO_4^-$ và H_2O :

$$F - 2 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} + \frac{K_1 K_2 K_3 - K_1 [H^+]^2 - 2[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (4-49)$$

Khi đang chuẩn độ nấc thứ hai, còn tương đối xa điểm tương đương thứ hai, phương trình (4-49) được đơn giản hóa thành:

$$F - 2 = \frac{[H^+]}{K_2 + [H^+]}$$

$$\text{hoặc} \quad [H^+] = K_2 \frac{2 - F}{F - 1} \quad (4-50)$$

Ở sát điểm tương đương thứ hai, khi $1,998 \leq F \leq 1,002$ ta có phương trình:

$$F - 2 = [OH^-] \frac{2C_0 + C}{C_0 C} + \frac{K_1 K_2 K_3 - K_1 [H^+]^2}{K_1 K_2 [H^+]} \quad (4-51)$$

Tại điểm tương đương thứ hai, khi $F = 2$, ta có phương trình tính $[H^+]$ sau khi được đơn giản hóa:

$$[H^+] = \left(K_2 K_3 + k_{H_2O} K_2 \frac{2C_0 + C}{C_0 C} \right) \quad (4-52)$$

Đối với nấc chuẩn độ thứ ba, phương trình đường định phân cũng được thiết lập theo cách tương tự hoặc theo $F - 3 = F - 2 - 1$ hoặc viết phương trình bảo toàn proton của dung dịch xuất phát từ PO_4^{3-} và H_2O :

$$F - 3 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} + \frac{K_1 K_2 [H^+] + 2K_1 [H^+]^2 + 3[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (4-53)$$

Khi đang chuẩn độ nấc thứ ba còn xa điểm tương đương ta có thể bỏ qua $[H^+]$, $[H_3PO_4]$, $[H_2PO_4^-]$ bên cạnh $[HPO_4^{2-}]$, $[PO_4^{3-}]$ và $[OH^-]$ nên phương trình (4-53) được đơn giản hóa thành:

$$F - 3 = ([OH^-] - [H^+]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[H^+]}{K_3 + [H^+]} \quad (4-54)$$

$$\text{hoặc:} \quad F - 3 = [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{[H^+]}{K_3 + [H^+]} \quad (4-55)$$

Tại sát điểm tương đương thứ ba, khi $CV \approx 3C_0 V_0$ ta có thể coi:

$$\frac{3C_0}{C} = \frac{V}{V_0} \quad \text{hoặc} \quad \frac{3C_0 + C}{C} = \frac{V_0 + V}{V_0}$$

nên:
$$F - 3 = [\text{OH}^-] \frac{3C_0 + C}{C_0 C} - \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_3} \quad (4-56)$$

Tại điểm tương đương thứ ba, khi $F = 3$; $CV = 3C_0V_0$ thì:

$$[\text{OH}^-] \frac{3C_0 + C}{C_0 C} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_3} \quad (4-57)$$

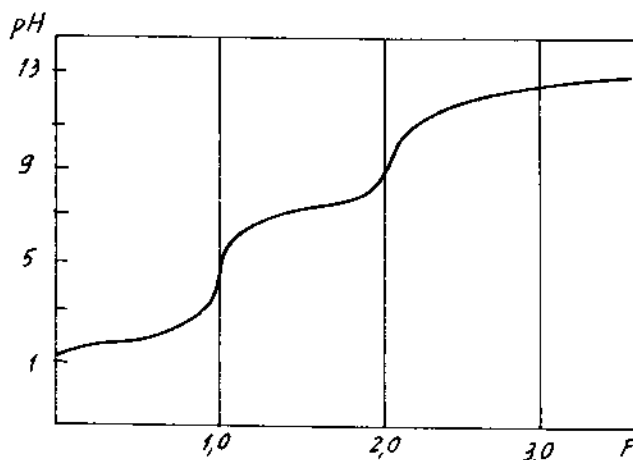
Khá xa điểm tương đương thứ ba, ta vẫn không bỏ qua được sự thủy phân của PO_4^{3-} , vẫn phải dùng (4-56) để tính pH của dung dịch.

Thí dụ: Vẽ đường định phân khi chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M. H_3PO_4 có $\text{p}K_1 = 2,12$; $\text{p}K_2 = 7,21$ và $\text{p}K_3 = 12,36$.

Áp dụng các công thức và các phương trình (4-45), (4-46), (4-47), (4-48), (4-50), (4-51), (4-52), (4-54), (4-56) và (4-57) ta tính được pH tại các điểm của quá trình chuẩn độ như sau:

F	0	0,5	0,9	0,99	0,999	1,000	1,001	1,5	1,99	1,999
pH	1,64	2,1	3,07	4,12	4,61	4,71	4,78	7,21	9,20	9,61

F	2,00	2,001	2,01	2,50	2,99	2,999	3,000	3,001	3,01	3,50
pH	9,68	9,77	10,37	12,1	12,18	12,28	12,33	12,39	12,43	12,57



Hình 4.4. Đường định phân chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M.

Đường định phân chỉ có hai bước nhảy ở điểm tương đương thứ nhất và điểm tương đương thứ hai. Điểm tương đương thứ ba hoàn toàn không có bước nhảy và hằng số axit của nấc thứ ba rất bé: $10^{-12,36}$.

Bước nhảy pH thứ nhất nằm trong khoảng đổi màu của metyl đỏ, bước nhảy thứ hai nằm trong khoảng đổi màu của phenolphthalein.

Tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ axit photphoric

Để tính sai số chỉ thị tốt nhất là dùng phương trình đường định phân.

Sai số tương đối S khi chuẩn độ V_0 ml H_3PO_4 nồng độ mol C_0 bằng dung dịch chuẩn NaOH nồng độ mol C là:

$$S = \frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} = F_c - 1; \quad S(\%) = (F - 1)100;$$

trong đó: V_c là thể tích ứng với điểm cuối

Sai số khi chuẩn độ theo nấc thứ hai:

$$S = \frac{CV - 2C_0V_0}{2C_0V_0} = \frac{1}{2}(F_c - 2); \quad S(\%) = \frac{F - 2}{2} 100$$

Sau đây là vài thí dụ.

Thí dụ 1: Tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 0,1M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M; nếu kết thúc chuẩn độ theo nấc thứ nhất ở pH = 4,3 và theo nấc thứ hai ở pH = 10.

+ Khi kết thúc chuẩn độ ở pH = 4,3; ta áp dụng công thức (4-47) để tính $F_c - 1$:

$$S = (-10^{-4,3}) \frac{2 \times 0,1 + 0,1}{2 \times 0,1 \times 0,1} + \frac{10^{-2,12} \cdot 10^{-7,21} \cdot (10^{-4,3})^2}{10^{-2,12} \cdot 10^{-4,3}} = -0,0061$$

tức là 0,61% axit chưa được chuẩn độ (sai số âm)

+ Khi kết thúc chuẩn độ ở pH = 10, ta áp dụng phương trình (4-51) để tính $(F - 2)/2$

$$S = 10^{-4} \frac{2 \times 0,1 + 0,1}{2 \times 0,1 \times 0,1} + \frac{10^{-7,21} 10^{-12,36} - (10^{-10})^2}{2 \times 10^{-7,21} \cdot 10^{-10}} = 0,0028 \text{ tức } + 0,28\%$$

nghĩa là lượng NaOH đã thêm vào dư 0,28% so với lượng axit ban đầu.

Thí dụ 2: Chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 0,1M theo nấc thứ nhất. Nếu muốn sai số chỉ thị không vượt quá 0,5% thì phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pH nào? (tức là dùng chất chỉ thị có pT nằm trong khoảng pH nào?).

Ta tính pH thỏa mãn các phương trình $F - 1 = \pm 0,005$.

Áp dụng biểu thức (4.47) để tính $F - 1$:

$$a) \quad S = -0,005 = -[H^+] \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1} + \frac{10^{-2,12} \cdot 10^{-7,21} - [H^+]^2}{10^{-2,12} \cdot [H^+]}$$

Giải phương trình đó, ta được $[H^+] = 10^{-4,32}$; pH = 4,32

$$b) \quad S = +0,005 = -[H^+] \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \times 0,1} + \frac{10^{-2,12} \cdot 10^{-7,21} - [H^+]^2}{10^{-2,12} \cdot [H^+]}$$

Giải phương trình đó, ta được $[H^+] = 10^{-5,05}$; pH = 5,05

Vậy cần dùng chất chỉ thị có pT nằm trong khoảng 4,3 - 5,05 thì khi ngừng chuẩn độ sẽ mắc sai số nhỏ hơn hoặc bằng 0,5%.

Thí dụ 3: Tính số ml dung dịch NaOH cần thêm vào 20 ml dung dịch H_3PO_4 0,1M để pH của hỗn hợp thu được bằng 4,0 và 9,0.

Gọi thể tích dung dịch NaOH 0,1M cần thêm vào để pH đạt được bằng 4,0 là V . Để tính V ta xuất phát từ phương trình:

$$F - 1 = \frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} = \frac{V}{V_0} - 1 = -[H^+] \frac{V_0 + V}{C_0V_0} + \frac{K_1K_2 - [H^+]^2}{K_1[H^+]}$$

Khi giải phương trình đó, ta thay $C_0 = 0,1$; $V_0 = 20$, $[H^+] = 10^{-4}$, $K_1 = 10^{-2,12}$, $K_2 = 10^{-7,21}$.

Giải ra, ta được $V = 19,7$ ml NaOH 0,1M.

Để tính thể tích dung dịch NaOH cần thêm vào để pH hỗn hợp thu được pH = 9, ta áp dụng công thức:

$$F - 2 = [OH^-] \frac{V_0 + V}{C_0V_0} + \frac{K_2K_3 - [H^+]^2}{K_2[H^+]},$$

và thay $C_0 = 0,1$; $V_0 = 20$; $[H^+] = 10^{-9}$; $[OH^-] = 10^{-5}$; $K_2 = 10^{-7,21}$; $K_3 = 10^{-12,36}$. Sau khi thay các giá trị trên vào phương trình đó và giải ra, ta được $V = 39,69$ ml NaOH 0,1M.

Bằng cách tính thể tích V như trên cũng có thể tính được sai số chỉ thị khi dùng chất chỉ thị có pT bằng 4 và bằng 9.

Thể tích V ứng với điểm tương đương thứ nhất là 20,0 ml. Vậy khi dùng chất chỉ thị có pT = 4,0 ta tính được $V = 19,7$; nên sai số bằng:

$$S = \frac{19,7 - 20,0}{20,0} \cdot 100 = -1,5\%$$

Khi dùng chất chỉ thị có pT = 9,0 sai số chỉ thị sẽ bằng:

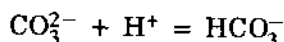
$$S = \frac{39,69 - 40}{40} \cdot 100 = -0,775 = -0,78\%$$

4.2.6. Định phân đa bazơ bằng đơn axit mạnh

Chúng ta xét trường hợp cụ thể: định phân dung dịch CO_3^{2-} một đa bazơ rất thường gặp trong thực tế. Thí dụ: phải chuẩn độ dung dịch (V_0 ml) Na_2CO_3 nồng độ mol C_0 bằng dung dịch chuẩn HCl nồng độ mol C .

• Phương trình đường định phân

- Chuẩn độ CO_3^{2-} theo nấc thứ nhất:



Để thiết lập phương trình đường định phân và phương trình tính sai số chỉ thị ta cũng viết phương trình bảo toàn proton xuất phát từ sản phẩm phản ứng là HCO_3^- và

H_2O . Ta cũng đặt $F = \frac{CV}{C_0V_0}$

$$[H^+] - \frac{CV}{V_0 + V} + [H_2CO_3] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] - \frac{C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} = [H^+] - [OH^-] + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}]$$

Nhân hai vế của phương trình trên với $\frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$ ta có:

$$\frac{CV - C_0 V_0}{C_0 V_0} = F - 1 = ([H^+] - [OH^-]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} + \frac{[H^+]^2 - K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (4-58)$$

Phương trình trên là phương trình tổng quát, nó cũng được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

- Khi chưa chuẩn độ, $F = 0$, ta bỏ được $[H^+]$ cạnh $[OH^-]$, $[H_2CO_3]$ cạnh $[CO_3^{2-}]$, nên (4-58) được đơn giản hóa thành:

$$\frac{[OH^-]}{C_0} = \frac{K_2}{[H^+] + K_2}; \quad \frac{10^{-14}}{C_0 [H^+]} = \frac{K_2}{[H^+] + K_2}$$

Từ phương trình trên suy ra:

$$[H^+] = \frac{K_2 10^{-14}}{C_0 K_2 - 10^{-14}} \quad (4-59)$$

Tại vùng gần điểm tương đương, các giá trị $[H^+]$ và $[OH^-]$ không đáng kể so với $[HCO_3^-]$ và $[CO_3^{2-}]$ nên phương trình (4-58) được đơn giản hóa thành:

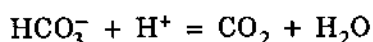
$$F - 1 = \frac{[H^+]^2 - K_1 K_2}{K_1 [H^+]} \quad (4-60)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất, $F - 1 = 0$, phương trình (4-60) trở thành:

$$[H^+]^2 = K_1 K_2 \quad (4-61)$$

$$pH = 0,5(pK_1 + pK_2) = 0,5(6,35 + 10,32) = 8,35.$$

- Khi chuẩn độ tiếp tục theo nấc thứ hai:



Để thiết lập phương trình đường định phân ta cũng có thể viết phương trình bảo toàn proton của dung dịch xuất phát từ sản phẩm của phản ứng là $CO_2 + H_2O$ hoặc lấy phương trình của $F - 1$ trừ đi 1. Phương trình cuối cùng thu được là:

$$F - 2 = ([H^+] - [OH^-]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} - \frac{K_1 [H^+] + 2K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (6-62)$$

Tại vùng sát điểm tương đương thứ hai phương trình (4-62) được đơn giản hóa thành:

$$F - 2 = [H^+] \frac{2C_0 + C}{C_0 C} - \frac{K_1}{[H^+] + K_1} \quad (4-63)$$

Thí dụ 1: Tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 0,1M bằng dung dịch HCl 0,1M theo nấc thứ nhất khi dùng chất chỉ thị có $pT = 9$.

Áp dụng phương trình (4-60) để tính $F_c - 1$ tại điểm có $pH = 9$ ta được $S = -0,0477$ tức là sai số bằng $-4,77\%$.

Thí dụ 2: Tính sai số chỉ thị khi dùng chất chỉ thị có $pT = 4$ để nhận ra điểm tương đương khi chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 0,1M bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1M. Giả thiết

là toàn bộ CO_2 còn lại trong dung dịch.

Để tính sai số, ta dùng phương trình (4-63) để tính $F - 2$.

Khi thay $[\text{H}^+] = 10^{-4}$, $C = C_0 = 0,1$ vào ta tính được:

$$F - 2 = -0,00146 = -0,0015.$$

$$S = \frac{F - 2}{2} = -0,00075 \text{ tức là sai số thiếu } 0,075\%$$

Thí dụ 3: Cần thêm bao nhiêu ml dung dịch HCl 0,05M vào 20ml dung dịch Na_2CO_3 0,1M để pH của dung dịch thu được bằng: a) 9,0 và b) 5,0. Giả sử khi pH bằng 5,0 toàn bộ khí CO_2 còn lại trong dung dịch. c) Khi pH bằng 5,0 đem đun sôi dung dịch để lượng CO_2 trong dung dịch không đáng kể thì pH của dung dịch bằng bao nhiêu và khi thêm tiếp HCl 0,1M vào thì cần thêm tiếp bao nhiêu ml HCl vào để pH của dung dịch bằng 4,0. Giả sử lúc này nồng độ CO_2 cũng không đáng kể.

a) Gọi thể dung dịch HCl cần thêm vào để pH của dung dịch thu được bằng 9,0 là V . Để tính V ta dùng phương trình (4-60):

$$F - 1 = \frac{CV}{C_0 V_0} - 1 = \frac{[\text{H}^+]^2 - K_1 K_2}{K_1 [\text{H}^+]}$$

thay $C_0 = 0,1$; $[\text{H}^+] = 10^{-9}$, $K_1 = 10^{-6,35}$, $K_2 = 10^{-10,32}$, $C = 0,05$ vào phương trình trên, giải ra được $V = 38,09$ ml.

b) Cũng sử dụng phương trình trên và thay các đại lượng vào nhưng với $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ rồi giải thì ta được $V = 78,48$ ml.

c) Nếu khi thêm HCl vào đến pH = 5, ta đun sôi dung dịch để loại CO_2 khỏi dung dịch thì pH của dung dịch là pH của HCO_3^- còn lại chưa được chuẩn độ hết theo nấc thứ hai, pH của dung dịch đó gần bằng $0,5(pK_1 + pK_2) = 8,35$ tức là pH lại tăng lên.

Sau khi đun sôi dung dịch ở pH bằng 5 nếu ta tiếp tục chuẩn độ và giả sử CO_2 vẫn không đáng kể, thí dụ do ta lắc mạnh dung dịch khi tiếp tục chuẩn độ, thì có thể xem như chuẩn độ bazơ mạnh và ta dùng phương trình:

$$F - 2 = [\text{H}^+] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

thay $F = \frac{0,05V}{0,1 \times 20}$; $[\text{H}^+] = 10^{-4}$; $V_0 = 20$ vào, giải ra ta được: $V = 80,20$ ml.

Vậy sau khi thêm HCl vào đến pH = 5, loại CO_2 , ta cần thêm tiếp vào $80,20 - 78,48 = 1,72$ ml HCl 0,05 M thì pH của dung dịch bằng 4,0.

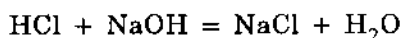
4.2.7. Định phân hỗn hợp axit và hỗn hợp bazơ

Trong thực tiễn ta thường gặp nhiều trường hợp phải xác định nồng độ từng axit hoặc từng bazơ trong các hỗn hợp của chúng. Có rất nhiều hỗn hợp axit hoặc bazơ nhưng không có nhiều trường hợp có thể chuẩn độ lần lượt từng axit bằng dung dịch chuẩn bazơ mạnh hoặc chuẩn độ lần lượt từng bazơ bằng dung dịch chuẩn axit mạnh tương tự như chuẩn độ lần lượt các nấc của đa axit như H_3PO_4 hoặc đa bazơ như Na_2CO_3 với các chất chỉ thị thích hợp và với độ chính xác chấp nhận được như ta đã thấy trong các phần trên.

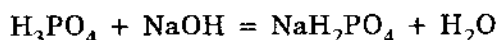
Giả sử chúng ta có hỗn hợp 2 đơn axit HCl và CH_3COOH nồng độ không khác nhau nhiều. Thoạt đầu ta có thể tưởng rằng có thể chuẩn độ lần lượt chúng bằng dung dịch chuẩn NaOH vì một axit là axit mạnh (HCl có K vô cùng lớn) và axit còn lại là axit yếu (CH_3COOH có $K = 10^{-4,75}$). Nhưng không phải như vậy vì khi thêm từ từ dung dịch chuẩn NaOH vào hỗn hợp 2 axit đó, đương nhiên đầu tiên HCl bị trung hòa vì nó là axit mạnh, nhưng axit CH_3COOH cũng bị chuẩn độ đồng thời với HCl khi lượng HCl còn khá nhiều và trong thực tế nếu dùng máy đo pH để theo dõi sự biến thiên pH trong quá trình chuẩn độ hỗn hợp này thì ta thấy trên đường định phân chỉ có 1 bước nhảy pH ứng với sự chuẩn độ tổng số cả 2 axit chứ hầu như không có bước nhảy pH ở điểm tương đương thứ nhất đối với sự chuẩn độ một mình HCl. Ở vùng gần điểm tương đương thứ nhất vì CH_3COOH đã bắt đầu sinh ra CH_3COO^- tạo thành một hệ đệm ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$) nên pH biến thiên rất từ từ làm đường định phân không có bước nhảy pH ở điểm tương đương thứ nhất đó.

Trong phần trên chúng ta đã biết, đối với dung dịch H_3PO_4 là đa axit có $\text{p}K_1 \ll \text{p}K_2 \ll \text{p}K_3$ và $\text{p}K_2 = 7,21$ không quá nhỏ nên ta có thể chuẩn độ được từng nấc của dung dịch axit đó với 2 chất chỉ thị là metyl đỏ (cho nấc thứ nhất) và phenolphthalein (cho nấc thứ hai). Vì vậy, trong trường hợp này ta có thể chuẩn độ được hỗn hợp 2 axit HCl và H_3PO_4 bằng cách dùng hai chất chỉ thị đó.

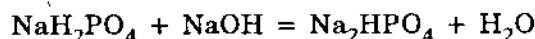
Khi thêm dần dung dịch NaOH vào dung dịch hỗn hợp hai axit đó, đầu tiên HCl bị chuẩn độ:



sau đó đến H_3PO_4 được chuẩn độ theo nấc thứ nhất:



Khi metyl đỏ hoặc metyl da cam đổi màu thì toàn bộ HCl và nấc thứ nhất của H_3PO_4 đã được chuẩn độ. Vì vậy khi tiếp tục chuẩn độ thì lúc này chỉ một mình nấc thứ hai của H_3PO_4 bị chuẩn độ thôi:



Nếu đặt C_0 là nồng độ của HCl, C'_0 là nồng độ của H_3PO_4 trong hỗn hợp của chúng, C là nồng độ của NaOH, V_1 là thể tích của NaOH đã được thêm vào đến khi metyl da cam đổi màu và V_2 là thể tích của NaOH đã được thêm vào đến khi phenolphthalein đổi màu (V_1 và V_2 đều được tính từ điểm không của buret) thì V_1 là thể tích dung dịch NaOH đã dùng để chuẩn độ toàn bộ HCl và nấc thứ nhất của H_3PO_4 , $V_2 - V_1$ là thể tích dung dịch NaOH đã tiêu tốn để chuẩn độ 1 nấc của H_3PO_4 .

$$\text{Do đó: } C_0 = C_{\text{HCl}} = \frac{[V_1 - (V_2 - V_1)]C}{V_0} = \frac{(2V_1 - V_2)C}{V_0}$$

$$C'_0 = C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{(V_2 - V_1)C}{V_0}$$

Để tính sai số chỉ thị khi chuẩn độ hỗn hợp các axit, bazơ như trường hợp này, cách tốt nhất, ít bị nhầm lẫn khi tính toán, là dựa vào thể tích dung dịch chuẩn ứng với điểm cuối và điểm tương đương.

Nếu gọi V_c và V_{td} là thể tích dung dịch chuẩn ứng với điểm cuối và điểm tương

đương thì sai số (tương đối) chỉ thị là:

$$S = \frac{V_c - V_{td}}{V_{td}}$$

Thí dụ 1: Cần phải thêm bao nhiêu ml dung dịch chuẩn NaOH 0,05M vào 20ml dung dịch hỗn hợp HCl 0,05M + H_3PO_4 0,1M để pH của dung dịch hỗn hợp thu được bằng: a) 4,0 và b) 9,0. Từ đó tính sai số chỉ thị đối với mỗi chất HCl và H_3PO_4 khi chuẩn độ hỗn hợp của chúng bằng dung dịch NaOH 0,05M dùng chất chỉ thị có $pT = 4$, $pT = 9$ và tính nồng độ mỗi axit như trên đã trình bày.

Đặt V_0 là thể tích dung dịch hỗn hợp 2 axit (20ml), V_1 và V_2 là thể tích dung dịch thêm vào lần lượt để được pH = 4, pH = 9, C_0 là nồng độ mol của dung dịch HCl (0,05M). C'_0 là nồng độ mol của H_3PO_4 (0,1M) và C là nồng độ dung dịch chuẩn NaOH (0,05M).

a) Tính thể tích V_1 của dung dịch NaOH cần thêm vào để pH = 4.

Phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và $H_2PO_4^{2-}$:

$$[H^+] - \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_1} + [H_3PO_4] - \frac{C'_0 V_0}{V_0 + V_1} = [OH^-] - \frac{CV_1}{V_0 + V_1} + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}]$$

Tại pH = 4 ta bỏ qua được $[OH^-]$, $[HPO_4^{2-}]$, $[PO_4^{3-}]$ trong phương trình trên. Sau khi đơn giản hóa phương trình, thay các nồng độ cân bằng của chúng bằng các biểu thức theo K và $[H^+]$ đơn giản hóa bằng cách bỏ các số hạng bé bên cạnh các số hạng lớn, thay các giá trị bằng số của các đại lượng đó, giải phương trình, ta tìm được $V_1 = 59,43$ ml.

b) Tính thể tích V_2 cần thêm vào để pH của hỗn hợp bằng 9,0.

Phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và HPO_4^{2-} :

$$[H^+] = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_1} + 2[H_3PO_4] - \frac{C'_0 V_0}{V_0 + V_1} + [H_2PO_4^-] = [OH^-] - \frac{CV_2}{V_0 + V_1} + [PO_4^{3-}]$$

Khi pH = 9, ta có thể bỏ qua các giá trị nồng độ $[H^+]$, $[H_3PO_4]$, $[PO_4^{3-}]$ trong phương trình trên. Giải phương trình đó, sau khi đã đơn giản hóa các đại lượng nhỏ bên cạnh các đại lượng lớn, ta được $V_2 = 99,37$ ml.

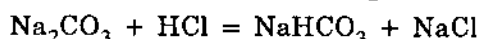
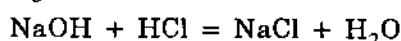
Như vậy nếu chuẩn độ H_3PO_4 theo một nấc dựa vào sự đổi màu của các chất chỉ thị có $pT = 4$, $pT = 9$ thì thể tích theo thực nghiệm là $V_c = 99,37 - 59,43 = 39,94$ ml. Theo đầu bài, vì nồng độ của H_3PO_4 bằng 2 lần nồng độ NaOH nên thể tích NaOH ứng với điểm tương đương khi chuẩn độ theo một nấc là $20 \times 2 = 40,00$ ml. Do đó, sai số đối với H_3PO_4 là:

$$\%S = \frac{40 - 39,94}{40} \times 100 = -0,15\%$$

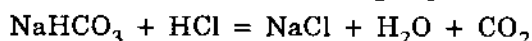
Thể tích ứng với điểm cuối khi chuẩn độ HCl là: $59,43 - 39,94 = 19,49$ ml. Vì nồng độ của HCl và NaOH bằng nhau nên thể tích NaOH chuẩn độ HCl ứng với điểm tương đương là 20,00 ml. Sai số đối với nồng độ HCl là:

$$\%S = \frac{19,49 - 20}{20} \times 100 = -2,55\%$$

Trong phần trên (mục 4.2.6) chúng ta biết rằng, có thể chuẩn độ đa bazơ Na_2CO_3 bằng dung dịch chuẩn HCl dùng 2 chất chỉ thị là phenolphthalein (với điểm tương đương thứ nhất) và metyl da cam (với điểm tương đương thứ hai). Vì vậy, ta cũng có thể chuẩn độ dung dịch hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 bằng dung dịch chuẩn HCl với 2 chất chỉ thị đó tương tự như chuẩn độ dung dịch hỗn hợp HCl + H_3PO_4 bằng dung dịch chuẩn NaOH đã trình bày trong phần trên. Khi phenolphthalein đổi màu, ta đã chuẩn độ NaOH và nấc thứ nhất của Na_2CO_3 .



Khi metyl da cam đổi màu, ta đã chuẩn độ Na_2CO_3 theo nấc thứ hai:



Đặt thể tích dung dịch hỗn hợp 2 bazơ trên là V_0 , nồng độ dung dịch chuẩn HCl là C , thể tích dung dịch HCl khi phenolphthalein đổi màu là V_1 , khi metyl da cam đổi màu là V_2 . Thể tích dung dịch HCl dùng để chuẩn độ 1 nấc của Na_2CO_3 là $V_2 - V_1$ (các thể tích đó được tính từ điểm không của buret). Thể tích HCl chuẩn độ HCl là $V_1 - (V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$. Do đó biểu thức tính nồng độ từng chất là:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{(2V_1 - V_2)}{V_0} \quad C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(V_2 - V_1)C}{V_0}$$

Thí dụ 2: Cần thêm bao nhiêu ml dung dịch HCl 0,05M vào 100 ml dung dịch hỗn hợp NaOH 0,1M + Na_2CO_3 0,02 để pH của dung dịch hỗn hợp thu được bằng: a) 9,0 và b) 4,0. Biết H_2CO_3 có $\text{p}K_1 = 6,35$; $\text{p}K_2 = 10,3$.

Đặt thể tích dung dịch 2 bazơ là V_0 , nồng độ HCl là C , thể tích dung dịch chuẩn HCl thêm vào để pH đạt được 9,0 là V_1 , để đạt được pH = 4 là V_2 (V_1, V_2 đều được tính từ điểm 0 của buret). Nồng độ của NaOH trong hỗn hợp là C_0 , của Na_2CO_3 là C'_0 .

a) Tính thể tích HCl cần thêm vào để pH = 9,0.

Phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và CO_3^{2-} :

$$[\text{H}^+] - \frac{CV_1}{V_0 + V_1} + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] - \frac{C_0V_0}{V_0 + V} + [\text{CO}_3^{2-}] - \frac{C'_0V_0}{V_0 + V} \quad (\text{a})$$

Khi $[\text{H}^+] = 10^{-9}$, ta bỏ qua được $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{OH}^-]$ trong phương trình trên, nên nó chỉ còn:

$$- \frac{CV_1}{V_0 + V_1} = - \frac{C_0V_0}{V_0 + V_1} + [\text{CO}_3^{2-}] - \frac{C'_0V_0}{V_0 + V_1} \quad (\text{a}')$$

với:
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{C'_0V_0}{V_0 + V_1} \frac{K_2}{[\text{H}^+] + K_2}$$

Thay các giá trị của các đại lượng vào các phương trình trên, giải ra ta tính được $V_1 = 238,1$ ml.

b) Tính thể tích V_2 để pH của dung dịch bằng 4,0.

Phương trình bảo toàn proton xuất phát từ H_2O và H_2CO_3 :

$$[H^+] - \frac{CV_2}{V_0 + V_2} = [OH^-] - \frac{C_0V_0}{V_0 + V} + [HCO_3^-] + 2([CO_3^{2-}] - \frac{C'_0V_0}{V_0 + V_2}) \quad (b)$$

Ở dung dịch $[H^+] = 10^{-4}$ thì phương trình (b) được đơn giản hóa khi bỏ qua $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ thành:

$$[H^+] - \frac{CV_2}{V_0 + V_2} = -\frac{C_0V_0}{V_0 + V_2} + \frac{C'_0V_0}{V_0 + V_2} \cdot \frac{K_1}{[H^+] + K_1} - 2 \frac{C'_0V_0}{V_0 + V_2} \quad (b')$$

Sau khi thay các giá trị đã biết vào phương trình trên (b), giải ra ta được $V_2 = 279,64$ ml.

Như vậy, thể tích HCl dùng để chuẩn độ 1 nấc của Na_2CO_3 là

$$279,64 - 238,1 = 41,54 \text{ ml.}$$

$$\text{Nồng độ của dung dịch } Na_2CO_3 \text{ là: } \frac{41,54 \times 0,05}{100} = 0,0208 \text{ M}$$

$$\text{Sai số là: } \% S = \frac{0,0208 - 0,02}{0,02} = 0,0385 \text{ hay } 3,85\%.$$

Thể tích dung dịch chuẩn HCl dùng để chuẩn độ NaOH là:

$$238,1 - 41,5 = 196,56$$

$$\text{Nồng độ NaOH bằng: } \frac{196,56 \times 0,05}{100} = 0,09828 \text{ M}$$

$$\text{Sai số là: } \% S = \frac{0,09828 - 0,1}{0,1} = -0,0172 \text{ hoặc } -1,72\%$$

Bằng phương pháp tương tự, chúng ta có thể chuẩn độ dung dịch hỗn hợp NaOH + Na_3PO_4 bằng dung dịch chuẩn HCl dùng 2 chất chỉ thị là phenolphthalein (khi đã chuẩn độ toàn bộ NaOH và Na_3PO_4 thành Na_2HPO_4) và metyl da cam (khi chuẩn độ Na_2HPO_4 thành NaH_2PO_4).

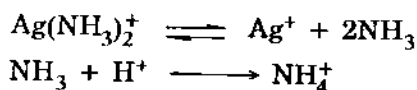
CHƯƠNG 5

PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH

5.1. Định nghĩa. Danh pháp

Phức chất là loại hợp chất sinh ra do ion đơn (thường là ion kim loại) gọi là ion trung tâm, hóa hợp với phân tử hoặc ion khác gọi là phối tử. Trong dung dịch, ion trung tâm, phối tử và phức chất đều tồn tại riêng rẽ.

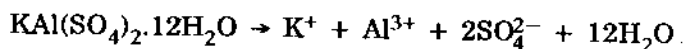
Thí dụ: trong dung dịch nước ion phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ phân li một phần thành cation Ag^+ và phối tử NH_3 , nồng độ NH_3 đủ lớn để nó có thể hóa hợp được với ion H^+ của các dung dịch axit:



Trong nước phân tử phức HgCl_2 phân li một phần thành cation Hg^{2+} và anion Cl^- , nồng độ ion Hg^{2+} trong dung dịch đủ để tạo với ion S^{2-} kết tủa HgS màu đen.

Những ion như SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- ..., tuy có cấu tạo giống phức chất nhưng có độ phân li vô cùng nhỏ, đến mức sản phẩm của sự phân li không thể hóa hợp được với chất khác, nên không gọi chúng là phức chất mà coi chúng là các ion đơn.

Những chất như $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ tuy ở dạng rắn có thành phần giống như phức chất, nhưng khi hòa tan vào nước phân li hoàn toàn thành những ion đơn giản:



nên không phải là phức chất mà là những muối kép.

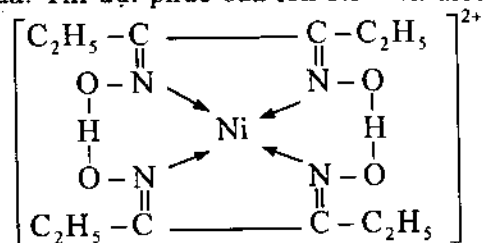
Trong một phức chất, số phối tử liên kết với ion trung tâm gọi là số phối trí. Số phối trí cực đại thường là 2; 4 và 6, thí dụ: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$...

Những phức chất chỉ có 1 ion trung tâm như 3 phức trong ví dụ trên được gọi là phức đơn nhân. Những phức có nhiều ion trung tâm cùng loại, như $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ hoặc các loại như $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{CN})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ đều được gọi là phức đa nhân.

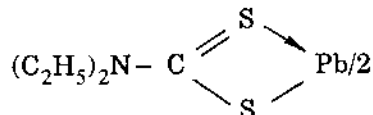
Những phức có nhiều phối tử khác nhau được gọi là phức dị phối. Phức kiểu này có hai loại: loại phức đơn nhân dị phối, thí dụ: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ và loại phức đa dị phối, thí dụ: $[\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, $[\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$

Những phức chất mà phối tử chứa một nguyên tử liên kết với ion trung tâm được gọi là phức đơn càng.

Những phức đa càng mà phối tử tạo với ion trung tâm một hoặc nhiều vòng kín được gọi là phức càng cua. Thí dụ: phức của ion Ni^{2+} và diethylglyoxim:



hoặc phức của ion Pb^{2+} với diethyldithiocacamat:



Phân loại phức chất

Dựa vào thành phần của phức, có thể chia chúng thành ba loại sau:

- Phức tạo bởi ion trung tâm là cation kim loại và phối tử là phân tử các chất vô cơ. Phức loại này thường gặp là phức hidrat (phối tử là các phân tử nước) và phức aminiact (phối tử là NH_3). Thí dụ: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$...

- Phức chất tạo bởi ion trung tâm là cation kim loại và phối tử là anion vô cơ như Cl^- , F^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- ... Thí dụ: FeF_6^{3-} , AgCl_2^- , InBr_4^- , HgI_4^{2-} , $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$...

- Phức chất tạo bởi ion trung tâm là cation kim loại và phối tử là anion hoặc phân tử chất hữu cơ. Thí dụ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$...

Danh pháp

Khi gọi tên một phức chất thì trước hết gọi tên phối tử sau đó gọi tên ion trung tâm.

Nếu phối tử là gốc của axit chứa oxi thì thêm đuôi "O" vào tên gốc axit. Thí dụ:

SO_4^{2-} : sunfato; NO_3^- : nitrato.

Nếu phối tử là ion halogenua thì thêm "O" vào tên halogen:

F^- : floro; Cl^- : cloro; Br^- : bromo; I^- : iodo

Một số anion khác được gọi theo tên riêng, nhưng cũng có đuôi "O":

NO_2^- : nitro; OH^- : hydroxo; O^{2-} : oxo; S^{2-} : sunfo; S_2^{2-} : pesunfo.

Số phối trí được gọi bằng tên chữ số Hy Lạp đặt trước tên phối tử:

1: mono	5: penta	9: nona
2: di	6: hexa	10: deca
3: tri	7: hepta	11: undeca
4: tetra	8: octa	12: dodeca

nhưng thường thì mono ít được dùng đến.

Nếu ion phức là cation thì thêm vào sau ion trung tâm chữ số La Mã viết trong dấu ngoặc chỉ hóa trị của nó.

Nếu ion phức là anion thì thêm đuôi "at" vào tên ion trung tâm trước khi thêm chữ số La Mã chỉ hóa trị. Nếu phức ở dạng phân tử trung hòa thì gọi nó như gọi cation phức.

Trong công thức, phân tử hoặc ion phức thường được viết trong dấu móc.

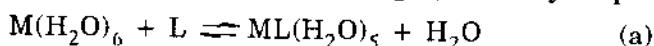
Thí dụ: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$: diamino bạc (I) clorua

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$: kali hexa nitro cobanat (III)

$[\text{Co}(\text{SCN})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_3]$: oxalato thioxianato triamino coban (III).

5.2. Hằng số bền và hằng số không bền của phức chất

Phân tử nước là phân tử phân cực. Vì vậy, bất cứ cation nào trong nước cũng hóa hợp được với nước tạo nên phức hydrat. Giả sử có ion kim loại M^{n+} có số phối trí cực đại là 6 thì trong nước nó sẽ tồn tại dưới dạng ion phức $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$. Để đơn giản, từ đây về sau trong công thức tổng quát ta không ghi điện tích. Nếu thêm vào dung dịch đó phối tử L, tạo được phức với cation M thì trong dung dịch sẽ xảy ra phản ứng:



Như vậy phản ứng tạo phức trong dung dịch nước là một phản ứng thế nước trong $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ bằng phối tử L. Hằng số cân bằng của phản ứng (a):

$$K = \frac{a_{\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_5} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6} a_{\text{L}}}$$

Trong dung dịch loãng, hoạt độ của nước có thể được coi là không đổi, các phân tử trong $\text{ML}(\text{H}_2\text{O})_5$ và $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ thực tế không ảnh hưởng đến tính chất của ML và M, nên ta có thể thay K bằng:

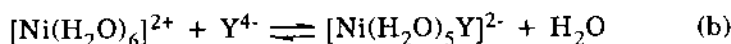
$$\beta = \frac{a_{\text{ML}}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}}$$

β được gọi là hằng số bền hoặc hằng số tạo thành của phức ML. Trong dung dịch loãng hoạt độ có thể coi bằng nồng độ, nên:

$$\beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

Thí dụ: Ion Ni^{2+} có số phối trí cực đại là 6, nên trong dung dịch nước ở dạng $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Nếu thêm anion etylendiamintetraacetat (kí hiệu là Y^{4-}) vào dung dịch thì

xảy ra phản ứng tạo phức:

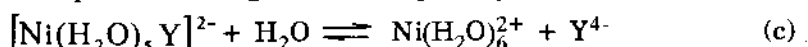


Trong dung dịch loãng, ta có thể viết:

$$\beta = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{+18.62}$$

Nghịch đảo của hằng số bền $1/\beta$ được gọi là hằng số không bền K hoặc hằng số phân

li của phức chất. Thí dụ: hằng số không bền của phức NiY^{2-} là $\frac{1}{10^{18.62}} = 10^{-18.62}$ cũng là hằng số phân li của phức tức hằng số cân bằng của phản ứng:



hoặc phản ứng nghịch đảo của phản ứng (b).

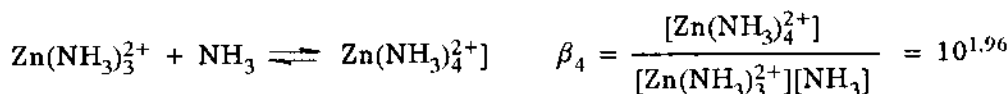
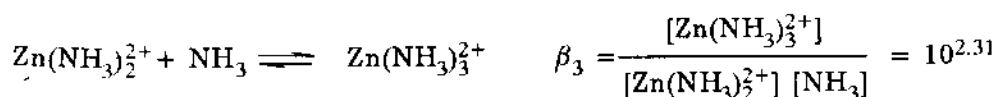
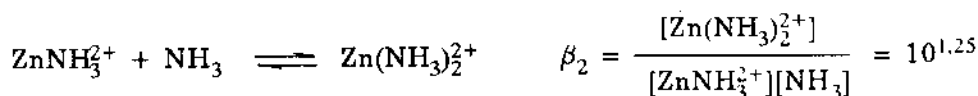
Người ta còn thường dùng đại lượng $-\lg K$ có kí hiệu là pK . Ví dụ: đối với phức NiY^{2-} thì: $pK = -\lg K = 18.62$.

Dựa vào giá trị hằng số bền của phức chất có thể biết được mức độ bền hoặc không bền của chúng. Hằng số bền càng lớn (tức hằng số không bền càng nhỏ) thì phức càng bền. Phức FeY^- có $\beta = 10^{25.1}$ (tức là có $K = 10^{-25.1}$) bền hơn phức NiY^{2-} có $\beta = 10^{18.62}$ ($K = 10^{-18.62}$).

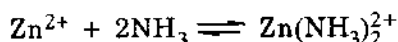
Hằng số bền và không bền của phức có nhiều phối tử

Phức có nhiều phối tử được tạo thành và phân li lần lượt theo nhiều nấc, ứng với mỗi nấc có hằng số bền (và hằng số không bền) riêng.

Thí dụ: Phức $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ được tạo thành qua 4 nấc như sau:



Để tiện cho việc tính toán, thường còn dùng hằng số bền tổng cộng của nhiều phản ứng trên. Thí dụ: cộng 2 phản ứng đầu trong 4 phản ứng trên, ta được phản ứng:



có hằng số cân bằng:

$$\beta_{1,2} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = \beta_1\beta_2$$

Hằng số $\beta_1\beta_2$ được gọi là hằng số bền tổng cộng của 2 phản ứng đầu trong 4 phản ứng trên.

Ứng với hằng số bền từng nấc β_1 có hằng số không bền K_1 (là nghịch đảo của β_1).

Ứng với hằng số bền tổng cộng (thí dụ: $\beta_{1,2}$) ta cũng có hằng số không bền tổng cộng $K_{1,2}$ (là nghịch đảo của $\beta_{1,2}$).

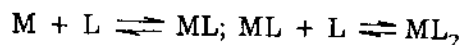
Chú ý: Cần nhớ rằng các hằng số bền cũng như hằng số không bền tổng cộng không ứng với một phản ứng tạo thành hoặc phân li nào xảy ra trong thực tế như các hằng số bền hay không bền từng nấc. Vì trong thực tế phản ứng xảy ra theo từng nấc nhưng kết quả các phản ứng đó như là xảy ra theo sự gộp các nấc.

5.3. Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong các dung dịch phức chất

Dựa vào hằng số bền hoặc hằng số không bền của các phức và nồng độ ban đầu của phối tử và của ion trung tâm, ta có thể tính được nồng độ cân bằng của phối tử, từ đó tính được nồng độ cân bằng của tất cả các cấu tử trong dung dịch một hệ phức. Vì vậy ta có thể thiết lập biểu thức tính nồng độ cân bằng của các cấu tử và ion theo nồng độ cân bằng của phối tử, nồng độ ban đầu của ion trung tâm và hằng số bền của các phức.

Giả sử ion M có nồng độ ban đầu là C_M và tạo phức được với phối tử L. Hai phức ML và ML_2 có các hằng số bền tương ứng β_1 và β_2 .

Trong dung dịch có 2 cân bằng sau:



$$\text{Ta luôn có: } \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (a); \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (b)$$

$$[M] + [ML] + [ML_2] = C_M \quad (c)$$

Các phương trình (a) và (b) là phương trình của các hằng số bền từng nấc, tức là hằng số cân bằng của các cân bằng tạo phức trên. Còn phương trình (c) là phương trình bảo toàn khối lượng M.

$$\text{Từ (a) suy ra: } [ML] = \beta_1[M][L] \quad (d)$$

$$\text{Từ (b), (d) suy ra: } [ML_2] = \beta_2[ML][L] = \beta_1\beta_2[M][L]^2 \quad (e)$$

Thay (d) và (e) vào (c):

$$\text{Từ đó suy ra: } [M] + \beta_1[M][L] + \beta_1\beta_2[M][L]^2 = C_M$$

$$[M] = \frac{C_M}{1 + \beta_1[L] + \beta_1\beta_2[L]^2} = \frac{C_M}{1 + \beta_1[L] + \beta_{1,2}[L]^2}$$

$$[M] = \frac{C_M K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_2[L] + [L]^2}, \quad (f)$$

trong đó: K_1, K_2 là các hằng số không bền tương ứng với các hằng số bền β_1 và β_2 . Từ (d) và (f), suy ra:

$$[ML] = \frac{C_M \beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_1 \beta_2 [L]^2}$$

$$[ML] = \frac{C_M K_2 [L]}{K_1 K_2 + K_2 [L] + [L]^2} \quad (g)$$

Từ (e) và (f) suy ra:

$$[ML_2] = \frac{C_M \beta_1 \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_1 \beta_2 [L]^2}$$

$$[ML_2] = \frac{C_M [L]^2}{K_1 K_2 + K_2 [L] + [L]^2} \quad (h)$$

Một cách tổng quát, đối với hệ phức tạo bởi ion trung tâm M và phối tử L có số phối trí cực đại là n và các hằng số bền từng nấc lần lượt là $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{n-1}, \beta_n$ thì:

$$[M] = \frac{C_M}{1 + \beta_1 [L] + \beta_1 \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [L]^n}$$

$$[M] = \frac{C_M}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_{1,i} [L]^i} \quad (5.1)$$

$$[ML] = \frac{C_M \beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L] + \beta_1 \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_1 \beta_2 \dots \beta_n [L]^n}$$

$$[ML] = \frac{C_M \beta_{1,i} [L]}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_{1,i} [L]^i} \quad (5.2)$$

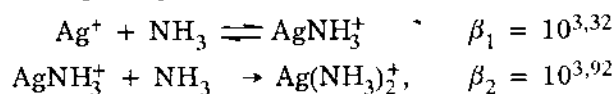
$$[ML_i] = \frac{C_M \beta_{1,i} [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_{1,i} [L]^i} \quad (5.3)$$

Nếu ion kim loại tạo phức nhiều nấc thì các phương trình trên là các phương trình bậc cao đối với $[L]$, việc giải chúng rất phức tạp.

Trong thực tế, đa số các phức chất nhiều nấc của các ion kim loại với các phối tử hữu cơ cũng như vô cơ có các hằng số bền từng nấc rất gần nhau (khác với các đa axit thường gặp có các hằng số axit từng nấc khác nhau nhiều), việc giải các phương trình đó càng khó khăn hơn, vì các hằng số bền gần bằng nhau, ta không bỏ được các số hạng nhỏ bên cạnh các số hạng lớn trong tổng số. Tuy nhiên trong một số trường hợp khi số phối trí không cao và trong dung dịch có lượng dư chất tạo phức (tức là dư phối tử) so với ion kim loại thì việc tính nồng độ cân bằng cũng có thể thực hiện được tương đối dễ dàng. Ta hãy xét một vài thí dụ.

Thí dụ 1: Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch gồm bạc nitrat $10^{-3}M$ và amoniac có nồng độ cân bằng là $10^{-3}M$.

Các phản ứng tạo phức của ion bạc và amoniac trong dung dịch là:



Áp dụng các phương trình từ (5-1) đến (5-3) ta có:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-3}}{1 + 10^{3,32} \cdot 10^{-3} + 10^{7,24} \cdot 10^{-6}}$$

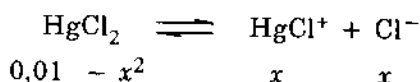
$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-3}}{1 + 10^{0,32} + 10^{1,24}} = 4,89 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{AgNH}_3^+] = \frac{10^{-3} \cdot 10^{3,32} \cdot 10^{-3}}{1 + 10^{0,32} + 10^{1,24}} = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \frac{10^{-3} \cdot 10^{7,24} \cdot 10^{-6}}{1 + 10^{0,32} + 10^{1,24}} = 8,498 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

Thí dụ 2: Tính nồng độ cân bằng của ion và phân tử trong dung dịch HgCl_2 10^{-2} M. Phức của Hg^{2+} và Cl^- có các hằng số tạo thành lần lượt là $10^{6,74}$ và $10^{6,48}$.

Hằng số bền của phức HgCl^+ là $10^{6,74}$ và của phức HgCl_2 là $10^{6,48}$ là những đại lượng khá lớn chứng tỏ phức đó khá bền và ta có thể dự đoán là khi hòa tan phức HgCl_2 vào nước thì trong dung dịch chủ yếu chỉ có HgCl_2 , HgCl^+ và Cl^- . Ta có thể bỏ qua Hg^{2+} khi tính toán tức là bỏ qua sự phân li của HgCl^+ . Trong dung dịch chủ yếu chỉ có cân bằng:



$$0,01 - x^2 \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

Đặt $[\text{HgCl}^+] = [\text{Cl}^-] = x$, thì: $[\text{HgCl}_2] = 0,01 - x$

Ta biết:
$$\frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{HgCl}^+][\text{Cl}^-]} = \beta_2$$

$$\frac{0,01 - x}{x^2} = 10^{6,48}$$

Giả thiết $x \ll 0,01$; phương trình trên trở thành:

$$x^2 = \frac{0,01}{10^{6,48}} = 10^{-8,48}$$

$$x = 10^{-4,24} = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

Như vậy, các giả thiết trên là đúng.

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{10^{-2}}{1 + 10^{6,74} \cdot 10^{-4,24} + 10^{13,22} \cdot 10^{-8,48}}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-6,74} = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

Như vậy, nồng độ cân bằng của các ion và phân tử trong dung dịch phức đó là:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{M}; [\text{HgCl}^+] = [\text{Cl}^-] = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{M}; [\text{HgCl}_2] = 0,01 \text{M}.$$

5.4. Ảnh hưởng của pH và của các chất tạo phức phụ đến nồng độ cân bằng của phức. Hằng số không bền và hằng số bền điều kiện

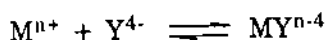
Trên đây chúng ta đã nghiên cứu cân bằng phức trong điều kiện ion trung tâm và

phối tử chỉ tham gia vào một phản ứng duy nhất là phản ứng tạo phức giữa chúng với nhau. Trong thực tế rất ít gặp trường hợp đó mà ta thường gặp các trường hợp trong đó ion trung tâm hoặc phối tử hoặc cả hai thường còn tham gia vào những phản ứng phụ khác. Thí dụ: cation Cu^{2+} và anion etylen – diamintetraaxetat (viết tắt là EDTA và được kí hiệu là Y^{4-}) không những chỉ phản ứng với nhau để tạo thành phức CuY^{2-} mà ion Cu^{2+} còn có thể tạo phức với các phối tử khác như OH^- , NH_3 ,... và Y^{4-} còn có thể tham gia phản ứng với ion H^+ .

Vì vậy những ion và phân tử này (OH^- , H^+ , NH_3 ,...) là những yếu tố làm thay đổi sự tạo phức của Cu^{2+} và EDTA. Trong trường hợp này người ta thường dùng hằng số bền hoặc hằng số không bền điều kiện để phản ánh những điều kiện cụ thể trong đó phản ứng tạo phức được nghiên cứu xảy ra, đồng thời để đơn giản hóa việc tính toán các nồng độ cân bằng.

Hằng số bền điều kiện:

Giả sử ion kim loại M^{n+} , ngoài việc tham gia phản ứng tạo phức chính với anion EDTA Y^{4-} :



còn tham gia phản ứng phụ với phối tử L tạo nên các phức ML , $\text{ML}_2, \dots, \text{ML}_m$ và anion Y^{4-} còn tham gia phản ứng với các ion H^+ để tạo thành HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^{-} và H_4Y . Trong điều kiện này hằng số bền điều kiện β'_{MY} của phức MY^{n-4} được định nghĩa như sau:

$$\beta'_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}'][\text{Y}']}, \quad (5-4)$$

trong đó: $[\text{M}']$ là tổng nồng độ cân bằng các dạng tồn tại của M^{n+} , trừ phức MY^{n-4} , tức là:

$$[\text{M}'] = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_m]$$

$[\text{Y}']$ là tổng các nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của Y^{4-} , trừ phức MY^{n-4} , tức là:

$$[\text{Y}'] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}]$$

Nếu kí hiệu hằng số bền từng nấc của các phức ML , $\text{ML}_2, \dots$ lần lượt là $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m$ và các hằng số axit từng nấc của H_4Y lần lượt là K_1, K_2, K_3 và K_4 thì ta có:

$$\begin{aligned} [\text{M}] + \beta_1[\text{M}][\text{L}] + \beta_1\beta_2[\text{M}][\text{L}]^2 + \dots + \beta_1\beta_2\dots\beta_m[\text{M}][\text{L}]^m &= \\ = [\text{M}](1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_1\beta_2[\text{L}]^2 + \dots + \beta_1\beta_2\dots\beta_m[\text{L}]^m) & \\ = [\text{M}]\alpha_{\text{M(L)}} & \end{aligned} \quad (5-5)$$

$$\begin{aligned} \text{và } [\text{Y}'] &= [\text{Y}^{4-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Y}^{4-}]}{K_4K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3[\text{Y}^{4-}]}{K_4K_3K_2} + \frac{[\text{H}^+]^4[\text{Y}^{4-}]}{K_4K_3K_2K_1} \\ &= [\text{Y}^{4-}]\alpha_{\text{Y(H)}} \end{aligned} \quad (5-6)$$

Thay (5-5), (5-6) vào (5-4) ta có:

$$\beta'_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{n-4}]}{[\text{M}^{n+}]\alpha_{\text{M(L)}}\text{Y}^{4-}\alpha_{\text{Y(H)}}} = \frac{1}{\alpha_{\text{M(L)}}\alpha_{\text{Y(H)}}} \beta_{\text{MY}} \quad (5-7)$$

Do đó hằng số bền điều kiện chỉ là hằng số trong những điều kiện xác định. Tại những điều kiện xác định giá trị hằng số bền điều kiện của một phức càng lớn thì phức

đó càng bền tức là trong những điều kiện đó phức được tạo thành càng hoàn toàn. Hằng số không bền điều kiện K'_{MY} là nghịch đảo của hằng số bền điều kiện:

$$K'_{MY} = \frac{[M'][Y']}{[MY^{n-4}]} = \frac{1}{\beta'_{MY}} \quad (5-8)$$

Thí dụ 1: Tính hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} trong dung dịch có pH = 11,0, biết hằng số của phức đó $\beta_{MgY} = 10^{8,7}$, hằng số bền của phức $MgOH^+$ $\beta_{MgOH} = 10^{2,58}$, và H_4Y có $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,27$; $pK_4 = 10,95$.

Đặt β' là hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} tại pH = 11, ta có:

$$\beta'_{MgY} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg'][Y']} ;$$

trong đó: $[Mg'] = [Mg^{2+}] \alpha_{MgOH}$ và $[Y'] = [Y^{4-}] \alpha_{Y(H)}$

Ta hãy tính α_{MgOH} và $\alpha_{Y(H)}$

$$\alpha_{MgOH} = 1 + \alpha_{MgOH} [OH^-] = 1 + 10^{2,58} \cdot 10^{-3} = 1 + 10^{0,42} = 1,38$$

$$\begin{aligned} \alpha_{Y(H)} &= 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \\ &= 1 + \frac{10^{-11}}{10^{10,95}} + \frac{10^{-22}}{10^{10,95} 10^{-6,27}} + \frac{10^{-33}}{10^{-10,95} 10^{-6,27} 10^{-2,67}} + \frac{10^{-44}}{10^{-10,95} 10^{-6,27} 10^{-2,67} 10^{-2}} \\ &= 1 + \frac{10^{-11}}{10^{-10,95}} = 1,89 \end{aligned}$$

Hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} trong dung dịch có pH = 11 là:

$$\beta'_{MgY} = 10^{8,7} \frac{1}{1,38} \frac{1}{1,89} = 10^{8,28}$$

tức là β' có nhỏ hơn β một chút ít và giá trị này khá lớn, chứng tỏ trong dung dịch có pH = 11 và không còn chất nào khác tạo phức với ion Mg^{2+} thì ion Mg^{2+} tạo với EDTA phức một cách khá hoàn toàn.

Thí dụ 2: Tính nồng độ cân bằng ở pH = 11 của các cấu tử trong dung dịch Mg^{2+} có nồng độ ban đầu 0,01M và EDTA có nồng độ ban đầu là 0,02M.

Trong thí dụ trên, ta đã tính được hằng số bền điều kiện của phức MgY^{2-} trong dung dịch có pH = 11 là $\beta' = 10^{8,28}$.

Phương trình bảo toàn khối lượng của Mg^{2+} :

$$[Mg'] + [MgY^{2-}] = 10^{-2}$$

và của EDTA là:

$$[Y'] + [MgY^{2-}] = 0,02$$

Từ hai phương trình trên suy ra:

$$[Y'] = 0,01 + [Mg']$$

Thay $[MgY^{2-}] = 0,01 - [Mg']$ và $[Y'] = 0,01 + [Mg']$ vào biểu thức của hằng số

bền điều kiện:

$$\beta'_{\text{MgY}} = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}'][\text{Y}']} = \frac{0,01 - [\text{Mg}']}{[\text{Mg}'](0,01 - [\text{Mg}'])} = 10^{8,28}$$

Giả sử $[\text{Mg}'] \ll 0,01$ thì: $\frac{0,01}{0,01[\text{Mg}']} = 10^{8,28}$

$$[\text{Mg}'] = \frac{1}{10^{8,28}} = 10^{-8,28}$$

Như vậy, giả thiết trên là đúng vì $[\text{Mg}']$ chỉ bằng một phần triệu của 0,01.

Ta biết: $[\text{Mg}'] = [\text{Mg}^{2+}] \alpha_{\text{MgOH}}$

Trong thí dụ trước ta đã tính được $\alpha_{\text{MgOH}} = 1,38$; do đó:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{10^{-8,28}}{1,38} = 10^{-8,42}$$

$$[\text{MgY}^{2-}] = 10^{-2} - 10^{-8,28} \approx 10^{-2}$$

$$[\text{Y}'] = 0,02 - [\text{MgY}^{2-}] = 0,02 - 0,01 = 0,01$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{Y}']}{\alpha_{\text{Y(II)}}} = \frac{0,01}{1,89} = 5,2 \cdot 10^{-3}$$

Như vậy, tại pH = 11 toàn bộ Mg^{2+} đã tạo phức với Y^{4-} .

Thí dụ 3: Tính hằng số bền điều kiện của phức NiY^{2-} trong dung dịch đậm NH_3 1M + NH_4Cl 1,78M. Biết rằng trong điều kiện đó nồng độ ban đầu của ion Ni^{2+} không đáng kể so với nồng độ NH_3 , phức của Ni^{2+} với EDTA có hằng số bền $\beta = 10^{18,62}$, phức của Ni^{2+} với NH_3 có các hằng số bền tổng cộng lần lượt là $10^{2,67}$, $10^{4,80}$, $10^{6,40}$, $10^{7,50}$ và $10^{8,10}$, pK của H_4Y đã cho trong các phần trên.

Theo định nghĩa $\beta'_{\text{NiY}} = \frac{\beta_{\text{NiY}}}{\alpha_{\text{Y(H)}} \alpha_{\text{Ni(NH}_3\text{)}}$

Vì nồng độ $[\text{Ni}^{2+}]$ khá nhỏ không đáng kể so với nồng độ NH_3 , nên ta coi pH của dung dịch là pH của hỗn hợp đậm NH_3 1M + NH_4Cl 1,78 M.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{NH}_4^+} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{10^{-9,25} \cdot 1,78}{1} = 10^{-9}$$

Tính $\alpha_{\text{Y(H)}}$

Ta tính $\alpha_{\text{Y(II)}}$ tương tự như ở thí dụ 1. Khi $[\text{H}^+] = 10^{-9}$, ta tính được $\alpha_{\text{Y(H)}} = 10^{1,28}$.

Tính $\alpha_{\text{Ni(NH}_3\text{)}} : \alpha_{\text{Ni(NH}_3\text{)}} = 1 + \beta_{1,1}[\text{NH}_3] + \dots + \beta_{1,5}[\text{NH}_3]^5$.

Thay các giá trị $\beta_{1,i}$ như đầu bài đã cho và $[\text{NH}_3] = 1$ vào biểu thức trên ta tính được $\alpha_{\text{Ni(NH}_3\text{)}} = 10^{8,2}$. Do đó ta tính được β'_{NiY}

$$\beta'_{\text{NiY}} = \frac{10^{18,62}}{(10^{1,28} \cdot 10^{8,2})} = 10^{9,14} = 1,38 \cdot 10^9$$

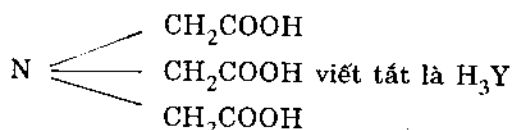
Như vậy, trong dung dịch đậm NH_3 + NH_4Cl có nồng độ NH_3 khá lớn, có pH = 9,

ta có thể nghĩ rằng ion Ni^{2+} vừa tạo phức với EDTA vừa tạo phức với NH_3 , nhưng khi tính β'_{NiY} ta thấy giá trị hằng số đó rất lớn, chứng tỏ Ni^{2+} tạo phức định lượng với EDTA.

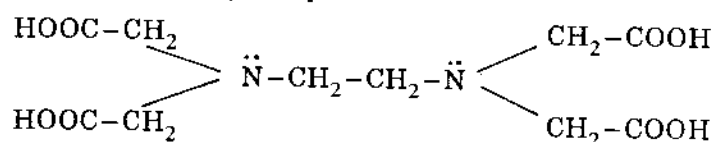
5.5. Phức chất của các ion kim loại với axit etilendiamintetraaxetic

Trong số các chất tạo phức vòng càng (Chelate) với các ion kim loại thì nhóm thuốc thử hữu cơ có tên chung là các complexon là có ứng dụng rất rộng rãi trong hóa phân tích. Các complexon là những dẫn xuất của các axit aminopolycarboxylic.

Thí dụ: nitrylotriaxetic hay complexon I.



axit etylendiamintetraaxetic (EDTA) hay complexon II



được viết tắt là H_4Y . Vì EDTA tương đối khó tan trong nước nên trong thực tế người ta thường dùng muối dinatri của nó tan được nhiều trong nước. Muối $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ đó được gọi là complexon III hay trilon B.

Bảng 5.1. Hằng số tạo thành β của các complexonat kim loại

Cation KL	Phức complexonat	β	$\lg \beta$
Ag^+	AgY^{3-}	$2,1 \cdot 10^7$	7,32
Mg^{2+}	MgY^{2-}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69
Ca^{2+}	CaY^{2-}	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,70
Sr^{2+}	SrY^{2-}	$4,3 \cdot 10^8$	8,63
Ba^{2+}	BaY^{2-}	$5,8 \cdot 10^7$	7,76
Mn^{2+}	MnY^{2-}	$6,2 \cdot 10^{13}$	13,79
Fe^{2+}	FeY^{2-}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,33
Co^{2+}	CoY^{2-}	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,31
Ni^{2+}	NiY^{2-}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62
Cu^{2+}	CuY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Cd^{2+}	CdY^{2-}	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46
Hg^{2+}	HgY^{2-}	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
Pb^{2+}	PbY^{2-}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Al^{3+}	AlY^-	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13
Fe^{3+}	FeY^-	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,10
V^{3+}	VY^-	$7,9 \cdot 10^{25}$	25,90
Th^{4+}	ThY	$1,6 \cdot 10^{23}$	23,20

Các complexon tạo được phức bền với hàng chục ion kim loại. Các phức này thỏa mãn các điều kiện của những phản ứng dùng trong phân tích thể tích. Vì vậy, ngày nay

người ta sử dụng rất rộng rãi phương pháp chuẩn độ tạo phức dùng các complexon mà chất tiêu biểu là complexon III. Phương pháp thể tích dùng complexon được gọi tên riêng là phương pháp chuẩn độ complexon.

Trong chương này chúng ta sẽ bàn tới độ bền của các phức complexon thường được gọi là các complexonat.

Complexon III tạo phức với hầu hết các ion kim loại. Bảng 5.1 ghi hằng số bền của các phức đó và giá trị logarit của các hằng số bền đó.

EDTA là axit 4 lần axit, các hằng số axit từng nấc của nó là:

$$\begin{aligned} K_1 &= 1,0 \cdot 10^{-2} & pK_1 &= 2,0 \\ K_2 &= 2,1 \cdot 10^{-3} & pK_2 &= 2,67 \\ K_3 &= 5,4 \cdot 10^{-7} & pK_3 &= 6,27 \\ K_4 &= 1,1 \cdot 10^{-11} & pK_4 &= 10,95 \end{aligned}$$

Vì phần tử tạo phức với ion kim loại ở đây là anion Y^{4-} , nên sự tạo phức của ion kim loại phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại (thể hiện ở các giá trị hằng số bền nhiệt động trong bảng 5.1) và vào pH của dung dịch.

Đối với mỗi ion kim loại, ta có thể tính được pH để kim loại đó tạo phức một cách định lượng với EDTA.

Ta hãy tính pH của dung dịch phải bằng bao nhiêu để chẳng hạn khi trộn 2 thể tích bằng nhau của dung dịch ion kim loại M^{n+} và dung dịch EDTA có nồng độ bằng nhau C_0 thì 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonat MY^{n-4} .

Khi trộn 2 thể tích bằng nhau của dung dịch EDTA và của dung dịch M^{n+} thì nồng độ của chúng giảm đi một nửa, bằng $C_0/2$. Theo định luật bảo toàn khối lượng thì:

$$[MY^{n-4}] + [M^{n+}] = 0,5 C_0 \quad (a)$$

$$[MY^{n-4}] + [Y'] = 0,5 C_0 \quad (b)$$

trong đó: $[Y']$ là tổng nồng độ các dạng tồn tại của EDTA trừ phức MeY^{n-4} . Từ (a) và (b) suy ra:

$$[M^{n+}] = [Y'] \quad (c)$$

Khi 99,9% lượng ion kim loại đã tạo phức MY^{n-4} , tức là:

$$[M^{n+}] = [Y'] = \frac{0,1}{100} \frac{C_0}{2} = \frac{C_0}{2000}$$

Thay các giá trị của $[MY^{n-4}]$, $[M^{n+}]$, $[Y']$ vào biểu thức của hằng số bền điều kiện β' , ta có:

$$\beta' = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y']} = \frac{2 \cdot 10^6}{C_0} \quad (5-9)$$

Như vậy, muốn cho 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonat thì hằng số bền điều kiện của phức phải bằng $\frac{2 \cdot 10^6}{C_0}$. Ta hãy tính pH để β' bằng giá trị đó.

Ta đã biết, theo định nghĩa:

$$\beta' = \frac{\beta}{\alpha_{Y(II)}}$$

nên

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{\beta}{\beta'}$$

Giả sử ta tìm điều kiện để tạo phức hoàn toàn khi nồng độ ban đầu và EDTA đều bằng nhau và bằng $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (nồng độ thường gặp trong thực tiễn). Trong trường hợp này:

$$\beta' = \frac{2 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^{-2}} = 10^8$$

Với mỗi phức, ta sẽ tìm được một giá trị $\alpha_{Y(H)}$ để $\beta' = 10^8$.

Phương trình biểu diễn đại lượng $\alpha_{Y(H)}$ là phương trình bậc 4 đối với $[H^+]$:

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \quad (d)$$

nên khi biết giá trị $\alpha_{Y(H)}$, ta phải giải phương trình bậc 4 để tìm pH là việc cực kỳ khó khăn. Do đó, ta nên vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\alpha_{Y(H)}$ vào pH của dung dịch.

Muốn vậy, ta thay các giá trị $[H^+]$ lần lượt bằng 10^{-1} , 10^{-2} , ... và 10^{-12} vào phương trình (d) trên rồi tính các giá trị $\alpha_{Y(H)}$ tương ứng. Các kết quả tính được tập hợp trong bảng 5.2 sau đây:

Bảng 5.2. Các giá trị $\alpha_{Y(H)}$ ở các pH khác nhau

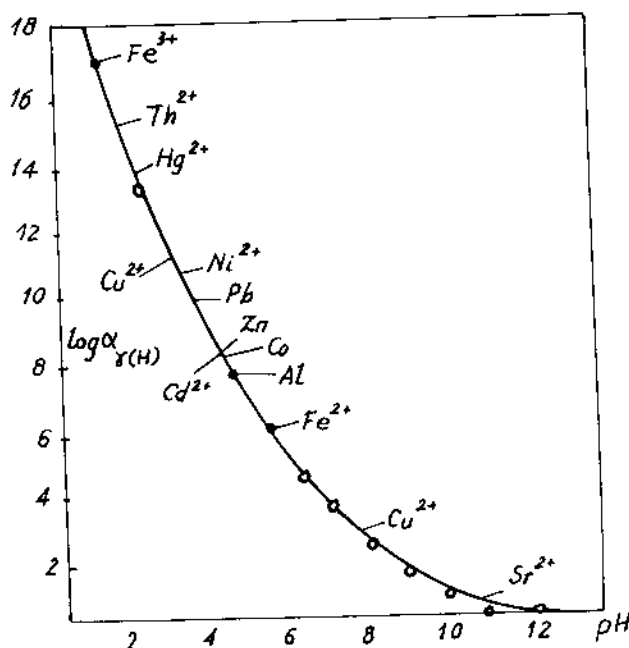
pH	1	2	3	4	5	6
$\alpha_{Y(H)}$	$10^{17.13}$	$10^{13.43}$	$10^{10.6}$	$10^{8.44}$	$10^{6.45}$	$10^{4.66}$
pH	7	8	9	10	11	12
$\alpha_{Y(H)}$	$10^{3.32}$	$10^{2.27}$	$10^{1.28}$	$10^{0.45}$	$10^{0.07}$	1

Từ bảng 5.1 ta đã có các giá trị β của các phức complexonat kim loại khác nhau. Từ các giá trị đó, ta tìm được giá trị $\alpha_{Y(H)}$ để cho $\beta' = 10^8$. Dùng đồ thị trên ta có thể tính được pH ứng với giá trị đó. Đó là pH tối thiểu để khi trộn hai thể tích bằng nhau của dung dịch ion kim loại $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ với dung dịch EDTA $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ thì 99,9% lượng ion kim loại đi vào phức với EDTA.

Bảng 5.3 là các giá trị $\alpha_{Y(H)}$ của các phức kim loại để $\beta' = 10^8$ tức là các giá trị $\alpha_{Y(H)}$ cần thiết để các phức đó được tạo hoàn toàn.

Bảng 5.3. Các giá trị $\alpha_{Y(H)}$ để các phức complexonat kim loại có $\beta' = 10^8$

Phức complexonat	$\alpha_{Y(H)}$	Phức complexonat	$\alpha_{Y(H)}$	Phức complexonat	$\alpha_{Y(H)}$
AgY^{3-}	$10^{-0.68}$	FeY^{2-}	$10^{6.33}$	HgY^{2-}	$10^{13.8}$
MgY^{2-}	$10^{0.69}$	CoY^{2-}	$10^{8.31}$	PbY^{2-}	$10^{10.04}$
CaY^{2-}	$10^{2.70}$	NiY^{2-}	$10^{10.62}$	AlY^-	$10^{8.13}$
SrY^{2-}	$10^{0.63}$	CuY^{2-}	$10^{10.8}$	FeY^-	$10^{17.1}$
BaY^{2-}	$10^{-0.24}$	ZnY^{2-}	$10^{8.5}$	VY^-	$10^{17.9}$
MnY^{2-}	$10^{5.8}$	CdY^{2-}	$10^{8.46}$	ThY	$10^{15.2}$



Hình 5.1 Giảm dần sự phụ thuộc của $\alpha_{Y(H)}$ vào pH. pH tối thiểu để 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonat từ dung dịch ion kim loại nồng độ $2 \cdot 10^{-2} M$.

Trên hình 5.1 là giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị $\alpha_{Y(II)}$ vào pH của dung dịch và trên đường cong biểu diễn sự phụ thuộc đó có các chấm biểu thị giá trị để phức kim loại có $\beta' = 10^8$. Từ điểm đó ta tìm được giá trị pH tương ứng trên trục hoành là giá trị pH tối thiểu để 99,9% lượng ion kim loại tạo phức complexonat.

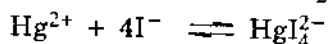
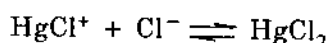
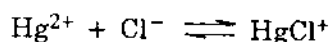
Từ đồ thị ta thấy các ion Fe(III), In(III), Th(IV), Sc(III), Hg(I) tạo phức bền trong khoảng pH 1 ÷ 2. Các ion Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Al(III), Cd(II), Co(II) tạo phức hoàn toàn trong khoảng pH 2 ÷ 5, các kim loại kiềm thổ tạo phức hoàn toàn trong khoảng pH 8 ÷ 10.

CHƯƠNG 6

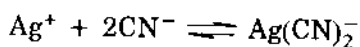
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

Các phương pháp chuẩn độ tạo phức dựa trên phản ứng tạo phức của các chất. Trong phân tích thể tích, người ta thường dùng các phương pháp chuẩn độ tạo phức sau đây:

Phương pháp thủy ngân II. Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo phức bền giữa ion Hg^{2+} với các anion clorua, bromua, iotua và xianua. Thí dụ:



Phương pháp bạc. Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo phức giữa ion Ag^{+} và ion xianua



Phương pháp complexon. Phương pháp này dựa trên phản ứng tạo phức của các ion kim loại với nhóm thuốc thử hữu cơ có tên chung là complexon như đã nói trong chương 5 ở trên.

Complexon là những dẫn xuất của axit aminopolycarboxylic. Trong số các thuốc thử đó thì complexon III: muối dinatri của axit etylenđiamintetraaxetic là hợp chất được sử dụng phổ biến nhất. Các complexon nói chung và complexon III nói riêng tạo phức bền với hàng chục ion kim loại. Các phản ứng tạo phức này thỏa mãn các điều kiện của các phản ứng dùng trong phân tích, do đó, ngày nay phương pháp complexon là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong phân tích thể tích. Trong chương này chúng ta đề cập chủ yếu đến phương pháp chuẩn độ này.

6.1. Phương pháp chuẩn độ complexon

Ở phần này chúng ta xét phương pháp chuẩn độ dùng dung dịch complexon III làm dung dịch chuẩn.

6.1.1. Chất chỉ thị trong phương pháp complexon

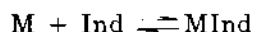
Để xác định điểm tương đương trong phương pháp complexon, người ta dùng một số loại chất chỉ thị. Loại chất chỉ thị được sử dụng nhiều nhất (có tới hàng chục chất khác nhau) được gọi là chất chỉ thị màu kim loại. Ở đây chúng ta chỉ xét loại chất này.

Các chất chỉ thị màu kim loại là những chất màu hữu cơ, có khả năng tạo với các ion kim loại phức càng cua có màu và trong những điều kiện xác định, màu của phức đó khác với màu của chất chỉ thị tự do. Các chất chỉ thị màu kim loại thường là những axit hữu cơ yếu hoặc bazơ yếu, phân tử của chúng chứa những nhóm mang màu và trợ màu nên cũng là những chất chỉ thị pH. Do đặc điểm kể trên, màu của chất chỉ thị loại này biến đổi theo pM ($pM = -\log[M^{n+}]$) và theo pH của dung dịch.

Khi chọn chất chỉ thị cho sự chuẩn độ một ion kim loại nào đó bằng phương pháp complexon, người ta phải chọn pH thích hợp (bằng cách dùng các dung dịch đệm thích hợp) để phản ứng tạo complexonat kim loại xảy ra hoàn toàn, chất chỉ thị tự do và phức của chất chỉ thị với ion kim loại phải có màu khác nhau, để phân biệt và sự đổi màu của chất chỉ thị phải xảy ra ở rất gần điểm tương đương.

Khoảng đổi màu của chất chỉ thị màu kim loại là khoảng pM trong đó có thể xảy ra sự biến đổi màu của chất chỉ thị.

Giả sử Ind là dạng của chất chỉ thị tạo với ion kim loại phức màu. Dựa vào cân bằng:



ta có thể tính được khoảng đổi màu của chất chỉ thị (ở đây để đơn giản hóa trong cân bằng trên ta không viết điện tích của các ion). Thí dụ, xét trường hợp của ion Mg^{2+} và chất chỉ thị eriocrom đen T (thường được viết tắt là ET-00).

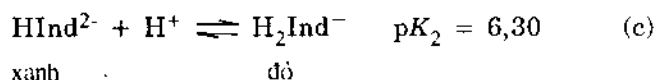
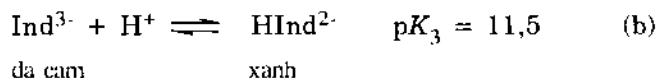
ET-00 là da axit yếu, ta kí hiệu là H_3Ind , anion Ind^{3-} có màu da cam, tạo với ion Mg^{2+} phức chất có màu đỏ:



Hằng số không bền của phức đó:

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{Ind}^{3-}]}{[\text{MgInd}^-]} = 10^{-7} \quad (6.1)$$

Ion Ind^{3-} còn phản ứng với ion H^+ tạo thành những dạng axit có màu khác nhau:



Đặt Ind' là nồng độ của các dạng của chất chỉ thị không liên kết với ion kim loại dung dịch, tức là:

$$[\text{Ind}'] = [\text{Ind}^{3-}] + [\text{HInd}^{2-}] + [\text{H}_2\text{Ind}^-] \quad (6.2)$$

Hằng số không bền điều kiện của phức giữa Mg^{2+} và ET-00 là

$$K' = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{Ind}']}{[\text{MgInd}^-]} \quad (6.3)$$

Từ biểu thức các hằng số cân bằng (b) và (c), ta suy ra:

$$\begin{aligned} [\text{Ind}'] &= [\text{Ind}^{3-}] + \frac{[\text{Ind}^{3-}][\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{Ind}^{3-}][\text{H}^+]^2}{K_3K_2} \\ &= [\text{Ind}^{3-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3K_2} \right) \\ &= [\text{Ind}^{3-}] \alpha_{\text{Ind(II)}} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Từ (6.3) và (6.4), suy ra:

$$K' = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{Ind}^{3-}]}{[\text{MgInd}^-]} \alpha_{\text{Ind(II)}} = K \alpha_{\text{Ind(II)}} \quad (6.5)$$

và

$$[\text{Mg}^{2+}] = K' \frac{[\text{MgInd}^-]}{[\text{Ind}']} \quad (6.6)$$

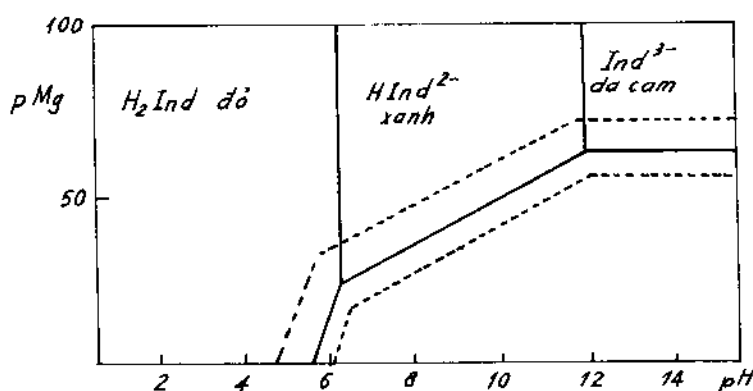
$$\begin{aligned} \text{pMg} &= -\log[\text{Mg}^{2+}] = \text{p}K' - \log \frac{[\text{MgInd}^-]}{[\text{Ind}']} \\ &= \text{p}K' - \log \alpha_{\text{Ind(II)}} - \log \frac{[\text{MgInd}^-]}{[\text{Ind}']} \end{aligned} \quad (6.6.a)$$

Như vậy, ứng với mỗi giá trị của pMg , tại pH xác định, tỉ số $[\text{MgInd}^-]/[\text{Ind}]$ có giá trị xác định. Màu sắc của dung dịch phụ thuộc vào tỉ số đó. Ta phân biệt màu của một trong hai dạng khi nồng độ của nó lớn hơn dạng kia một số lần, thông thường khoảng 10 lần. Và trong trường hợp này khoảng đổi màu của chất chỉ thị là $\text{p}K' \pm 1$. Khi $\text{pM} \geq \text{p}K' + 1$ dung dịch có màu của chất chỉ thị tự do, khi $\text{pM} \leq \text{p}K' - 1$ dung dịch có màu của phức MgInd^- . Màu sắc của chất chỉ thị tự do còn phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi $\text{pH} < \text{p}K_2$ chất chỉ thị tồn tại trong dung dịch chủ yếu dưới dạng H_2Ind^- màu đỏ. Khi $\text{p}K_2 < \text{pH} < \text{p}K_3$ chất chỉ thị tồn tại trong dung dịch chủ yếu dưới dạng HInd^{2-} màu xanh và khi $\text{pH} > \text{p}K_3$ chất chỉ thị trong dung dịch tồn tại chủ yếu dưới dạng Ind^{3-} màu da cam.

Dựa vào phương trình (6.6) ta có thể vẽ được giản đồ sự phụ thuộc của khoảng đổi màu của chất chỉ thị vào pH của dung dịch. Trên hình 6.1 là giản đồ đó đối với trường hợp ET-00- Mg^{2+} .

Cũng như trong phương pháp trung hòa, để chọn chất chỉ thị thích hợp cho sự chuẩn độ một ion kim loại nào đó, trong phương pháp complexon, người ta cũng dựa vào đường định phân hoặc việc tính sai số chỉ thị.

Trên hình 6.1 là giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc khoảng đổi màu của ET-00 đối với ion Mg^{2+} và pH của dung dịch. Dựa vào đồ thị này và đường định phân khi chuẩn độ



Hình 6.1. Khoảng đổi màu của ET-00 phụ thuộc vào pH dung dịch.

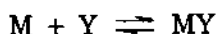
magiê ta thấy được việc chọn điều kiện như thế nào (chọn pH dung dịch như thế nào) để khoảng đổi màu nằm trong bước nhảy của đường định phân.

6.1.2. Đường định phân trong phương pháp complexon

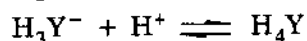
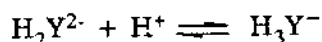
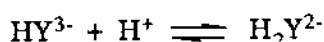
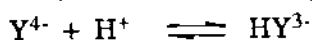
Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch muối kim loại có nồng độ mol là C_0 bằng dung dịch complexon III có nồng độ mol là C . Đường định phân là đường biểu diễn sự biến thiên của pM theo phần chuẩn độ F , $pM = f(F)$, trong đó, cũng như ở các chương trước, $pM = -\log[M]$ và $F = CV/C_0V_0$ là mức độ lượng ion kim loại đã được chuẩn độ hay là phần ion kim loại đã tạo phức với complexon. Ta hãy thiết lập phương trình của đường định phân.

Trong quá trình chuẩn độ trong dung dịch có các cân bằng sau:

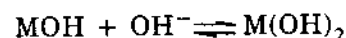
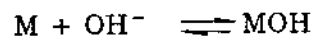
- Cân bằng tạo phức giữa Y^{4-} và ion M^{n+} (để đơn giản ta không viết điện tích các ion):



- Các cân bằng của bốn nấc phân ly của axit H_4Y :



- Các cân bằng tạo phức phụ của M^{n+} với các ion khác có trong dung dịch như với ion OH^- hoặc là một thành phần của dung dịch đệm (thí dụ NH_3).



Gọi $[M']$ và $[Y']$ là tổng các nồng độ cân bằng của các dạng của ion kim loại M và của EDTA trừ phức MY giữa M và Y . Để tính $[M']$ theo F ta dùng các phương trình sau:

$$\frac{[MY]}{[M'][Y']} = \beta' \quad (a)$$

$$[M'] + [MY] = \frac{C_o V_o}{V_o + V} \quad (b)$$

$$[Y'] + [MY] = \frac{CV}{V_o + V} \quad (c)$$

$$\text{Lấy (c) - (b), ta có: } [Y'] - [M'] = \frac{CV - C_o V_o}{V_o + V} \quad (d)$$

Đưa $F = \frac{CV}{C_o V_o}$ vào (d) bằng cách nhân hai vế của (d) với $\frac{(V_o + V)}{C_o V_o}$, ta được:

$$([Y'] - [M']) \frac{V_o + V}{C_o V_o} = F - 1 \quad \text{hoặc:}$$

$$\left(\frac{\frac{C_o V_o}{V_o + V} - [M']}{\beta' [M']} - [M'] \right) \frac{V_o + V}{C_o V_o} = F - 1 \quad (6-7)$$

Phương trình (6.7) là phương trình đường định phân khi chuẩn độ ion kim loại M bằng dung dịch chuẩn EDTA. Bằng phương trình đó ta có thể tính chính xác M' theo F, từ đó suy ra [M] theo công thức:

$$[M] = \frac{[M']}{\alpha_M}$$

rồi từ các giá trị của F và [M] tương ứng ta vẽ đường định phân. Phương trình đó là phương trình bậc 2, nhưng nó có thể được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ:

- Trước và tương đối xa điểm tương đương, nếu β' khá lớn, $[Y']$ sẽ không đáng kể so với $[M']$, phương trình (6.7) được đơn giản hóa thành:

$$-[M'] \frac{V_o + V}{C_o V_o} = F - 1$$

$$[M'] = (1 - F) \frac{C_o V_o}{V_o + V} \quad (6.8)$$

- Tại điểm tương đương $F = 1$, vậy: $[Y'] = [M']$ hoặc:

$$\frac{\frac{C_o V_o}{V_o + V} - [M']}{\beta' [M']} = [M']$$

$[M']$ rất nhỏ so với $\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$, nên có thể bỏ qua, vậy:

$$[M'] = \sqrt{\frac{C_0 V_0}{(V_0 + V)\beta'}} \quad (6.9)$$

- Sau và tương đối xa điểm tương đương $[M']$ không đáng kể so với $[Y']$ vì khi đó đã có dư complexon trong dung dịch, nên:

$$[Y'] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = F - 1$$

hoặc

$$\frac{\frac{C_0 V_0}{V_0 + V} - [M']}{\beta' [M']} \times \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = F - 1$$

Vì M' rất nhỏ so với $\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$ nên phương trình trên được đơn giản hóa thành

$$\frac{1}{\beta' [M']} = F - 1 \text{ hoặc } [M'] = \frac{1}{\beta' (F - 1)} \quad (6.10)$$

Ngay sát trước và sau điểm tương đương khi $0,999 \leq F \leq 1,001$; thì $[M']$ và $[Y']$ xấp xỉ nhau, nên phải dùng phương trình đầy đủ (6.7). Trong trường hợp này có thể không kể $[M']$ so với $\frac{C_0 V_0}{C_0 + V_0}$, nên ta có:

$$\frac{1}{\beta' [M']} - [M'] \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = F - 1 \quad (6.11)$$

Cách tính β' xin xem chương trước.

Thí dụ. Vẽ đường định phân, khi chuẩn độ 100 ml dung dịch muối Mg^{2+} 0,01M được đệm bởi hỗn hợp đệm $NH_3 + NH_4Cl$ để giữ pH = 10, bằng dung dịch EDTA 0,01M. Phức MgY^{2-} có $\beta = 10^{8,7}$.

Trong dung dịch này ion Mg^{2+} thực tế chỉ tạo phức với EDTA, do đó hằng số bền điều kiện của phức là:

$$\beta' = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][Y']} = \beta_{MgY} \cdot \frac{1}{\alpha_{Y(II)}},$$

trong đó:

$$\beta_{MgY} = 10^{8,7} \text{ và}$$

$$\alpha_{Y(II)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \dots K_1}$$

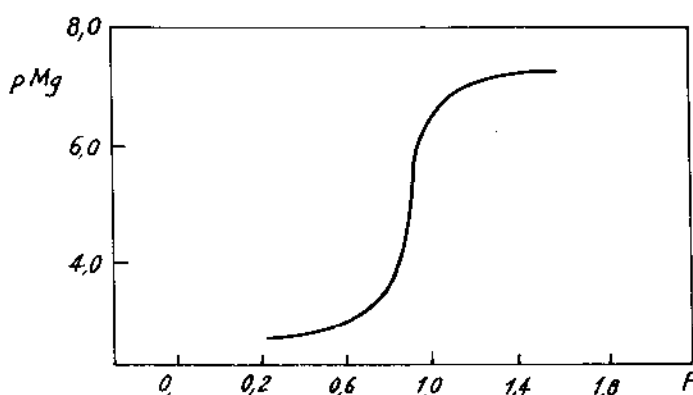
Thay $[H^+] = 10^{-10}$ vào biểu thức trên, ta được $\alpha_{Y(II)} = 10^{0,45}$. Từ đó tính được:

$$\beta' = 10^{8,25}$$

Áp dụng các công thức từ (6.8) ÷ (6.11) để tính pMg ta được các kết quả sau:

Thể tích EDTA (ml)	F	Mg ²⁺	pMg	V(ml)	F	Mg ²⁺	pMg
25,00	0,25	10 ^{-2,2}	2,2	100,10	1,001	10 ^{-5,10}	5,10
50,00	0,50	10 ^{-2,48}	2,48	101,00	1,01	10 ^{-5,7}	5,70
75,00	0,75	10 ^{-2,85}	2,85	110,00	1,10	10 ^{-6,7}	6,70
90,00	0,90	10 ^{-3,28}	3,28	125,00	1,25	10 ^{-7,10}	7,10
99,00	0,99	10 ^{-4,30}	4,30	150,00	1,50	10 ^{-7,40}	7,40
99,90	0,999	10 ^{-4,95}	4,94				
100,00	1,00	10 ^{-5,00}	5,00				

Hình 6.2 là đường định phân vẽ theo các số liệu của bảng trên.



Hình 6.2. Đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Mg²⁺ 0,01M bằng dung dịch chuẩn EDTA 0,01M, pH = 10.

Qua đường định phân chúng ta thấy rằng: trước và sau điểm tương đương pMg tăng chậm, nhưng ở vùng điểm tương đương pMg tăng nhanh tạo nên bước nhảy ở điểm tương đương trên đường định phân. Khi F tăng từ 0,99 ÷ 1,00 và từ 1,00 ÷ 1,01, tức là 1% thì pMg tăng 0,7 đơn vị. Bước nhảy của đường định phân phụ thuộc vào nồng độ dung dịch chuẩn EDTA và hằng số bền điều kiện của phức giữa EDTA và ion kim loại. Khi các đại lượng đó càng lớn thì bước nhảy của đường định phân càng dài.

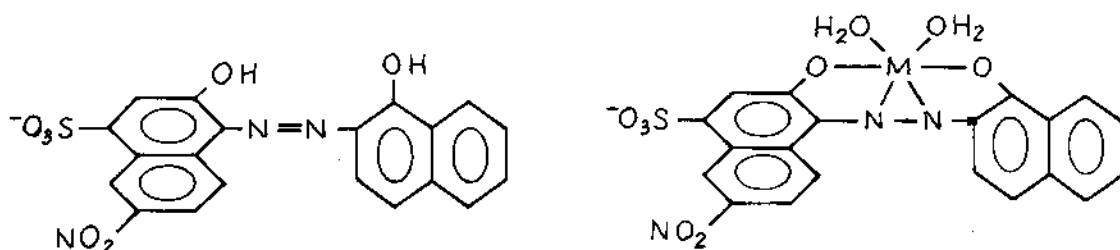
Thí dụ: Nếu quy ước bước nhảy là hiệu pMg khi F tăng từ 0,99 ÷ 1,01 thì bước nhảy khi chuẩn độ Mg²⁺ 0,01M ở pH 10 bằng dung dịch EDTA cùng nồng độ là 1,4 đơn vị pMg, bước nhảy khi chuẩn độ dung dịch 0,1M cũng ở pH đó bằng dung dịch EDTA cùng nồng độ là 2,4 đơn vị pMg. Hằng số bền điều kiện phụ thuộc vào pH của dung dịch. Thí dụ đối với ion Mg²⁺ khi tăng pH thì hằng số bền điều kiện β' càng lớn và bước nhảy càng dài. Dựa vào đường định phân và giản đồ đổi màu của chất chỉ thị để cho việc chuẩn độ một ion kim loại bằng EDTA. Thí dụ theo giản đồ 6.1, tại pH = 10 chất chỉ thị ET-00 đổi màu trong khoảng pMg từ 4,3 ÷ 5,7, khoảng đó nằm trong bước nhảy của đường định phân của các dung dịch Mg(II) 0,1M và 0,01M bằng dung dịch chuẩn EDTA cùng nồng độ.

6.1.3. Một số chất chỉ thị quan trọng dùng trong các phương pháp chuẩn độ complexon

Ngày nay người ta đã tổng hợp được hàng chục thuốc thử hữu cơ làm chất chỉ thị màu kim loại trong chuẩn độ complexon. Sau đây là một số chất chỉ thị quan trọng nhất được sử dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm phân tích. Vì số lượng các chất chỉ thị rất nhiều, nên tính phổ biến của các phương pháp chuẩn độ complexon ngày càng được mở rộng và người ta nói các phương pháp chuẩn độ complexon là hạt nhân của phân tích thể tích hiện đại.

Eriocrom đen T (ET-00)

Đó là muối natri của axit (1-oxi-2-naphtylazo)-6-nitro-2-naphtol-4-sunfonic. Công thức cấu tạo của chất chỉ thị là:



Công thức của ET-00

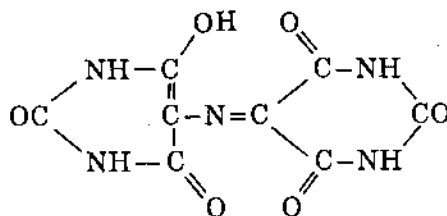
Công thức của phức MInd⁻

ET-00 là chất chỉ thị có màu khác nhau phụ thuộc vào pH của dung dịch hoà tan nó. Chất chỉ thị là đa axit H₃Ind. Khi pH = 6 chất chỉ thị có màu đỏ nho, trong dung dịch có pH nằm trong khoảng 7 + 11 nó có màu xanh biếc, khi pH = 11,5 nó có màu đỏ da cam vì H₃Ind có pK₁ = 6,3, pK₂ = 11,55.

ET-00 tạo phức đỏ hoặc hồng với các ion kim loại Mg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ thường được dùng để chuẩn độ trực tiếp các ion đó trong môi trường có pH = 10 dùng hỗn hợp đệm NH₃-NH₄⁺. Ngoài ra nó còn được dùng làm chất chỉ thị để định phân gián tiếp các ion kim loại khác như định phân Ni²⁺, Pb²⁺ bằng phương pháp chuẩn độ ngược với muối Zn²⁺ (pH = 10), chuẩn độ Ca²⁺ ở pH = 10 bằng cách thêm phức MgY²⁻ vào.

Murexit

Murexit là muối amoni của axit pupuric C₈H₅O₆N₅. Trong môi trường axit mạnh anion H₄Ind⁻ có công thức cấu tạo như sau:



Anion H₄Ind⁻ của murexit tồn tại trong dung dịch axit mạnh. Axit pupuric là đa axit có pK₁ = 0, pK₂ = 9,2 và pK₃ = 10,9 nên màu của các dạng của chất chỉ thị phụ

thuộc vào pH của dung dịch.

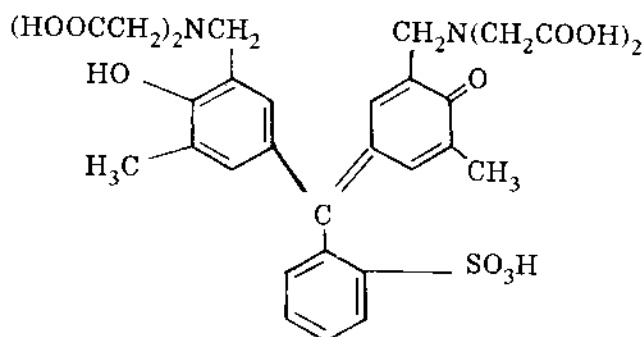
Trong dung dịch nước có pH < pK_2 chất chỉ thị có màu đỏ tím, trong khoảng pH từ $pK_2 + pK_3$ có màu tím hoa cà và khi pH = pK_3 chất chỉ thị có màu xanh tím.

Murexit tạo phức với các ion kim loại sau: với Ca^{2+} khi pH = 12 phức màu đỏ; với Co^{2+} , Cu^{2+} và Ni^{2+} khi pH trong khoảng 7 ÷ 9 (dung dịch đậm amoniac) phức có màu da cam; với ion Ag^+ trong dung dịch đậm NH_3 với pH 10 ÷ 11,5 phức có màu đỏ.

Murexit là chất chỉ thị tốt cho việc chuẩn độ trực tiếp các ion Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} và Ag^+ .

Xilen da cam

Xilen da cam là axit hữu cơ đa chức, một chất tạo phức vòng càng cua có công thức cấu tạo dưới đây.



Công thức cấu tạo của xilen da cam

Trong dung dịch nước có pH = 0 chất chỉ thị có màu đỏ và màu hồng, khi pH trong khoảng 0 đến gần 6 chất chỉ thị có màu vàng, trong khoảng pH từ 6,5 ÷ 10,4 nó có màu đỏ, trong khoảng pH > 10,4 ÷ 12 nó có màu đỏ nhạt. Sau đây là điều kiện dùng xilen da cam làm chất chỉ thị khi chuẩn độ một số ion kim loại trong môi trường axit.

Bi^{3+}	pH 1,0 ÷ 3,0 (HNO_3)
$Th(IV)$	pH 1,7 ÷ 3,5 (HNO_3)
Sc^{3+}	pH 2,2 ÷ 5,0
In^{3+}	pH 3,0 ÷ 3,5 dung dịch đậm axetat, đun gần sôi.
Hg^{2+} , Tl^{3+}	pH 4,0 ÷ 5,0 dung dịch đậm axetat.

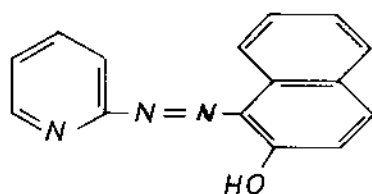
Các ion trên được xác định bằng phương pháp chuẩn độ trực tiếp, chất chỉ thị đổi màu từ đỏ sang vàng.

Pb^{2+} , Zn^{2+} được chuẩn độ khi pH = 5 dùng đậm axetat hoặc pH = 6 dùng đậm urotropin. Chất chỉ thị đổi màu từ xanh sang vàng.

Các ion Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , $Sn(IV)$, $U(IV)$, VO^{2+} không tạo phức màu với chất chỉ thị, nên thường được xác định bằng phép chuẩn độ ngược với dung dịch muối $Th(IV)$ trong môi trường axit nitric loãng pH = 1 ÷ 3,5.

PAN

PAN là tên tắt của 1-(2-piridinazo)-naphtol-2 có công thức cấu tạo là:



PAN được dùng làm chất chỉ thị để chuẩn độ trực tiếp nhiều ion. Nó tạo phức màu đỏ hồng hoặc tím, tím đỏ với nhiều ion kim loại. Trong khoảng pH khá rộng: từ 1 ÷ 6 chất chỉ thị tự do có màu vàng. Sau đây là điều kiện chuẩn độ trực tiếp các ion kim loại:

- Với Bi^{3+} : dung dịch HNO_3 pH = 1 ÷ 3 chất chỉ thị đổi màu từ hồng sang vàng lục.

- Với Cd^{2+} : pH = 5 ÷ 6 dùng đệm axetat, chất chỉ thị đổi màu từ hồng sang vàng.

- Với Cu^{2+} : pH = 3 ÷ 5 dùng đệm axetat, cần đun dung dịch tới 70 ÷ 80°C. Chất chỉ thị đổi màu từ tím sang vàng rất rõ.

Có thể tiến hành chuẩn độ trong dung dịch đệm amoniac có pH = 9 ÷ 10.

- Với In^{3+} : pH trong khoảng 2,3 ÷ 2,5, dùng dung dịch đệm axetat, cần đun gần sôi. Chất chỉ thị đổi màu từ đỏ sang vàng.

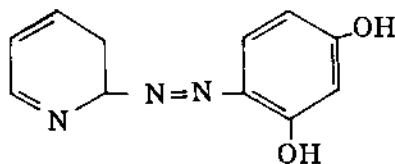
- Với Ni^{2+} : Dung dịch có pH khoảng 4, thêm vào dung dịch metanol để nó có nồng độ khoảng 25%, cần đun nóng đến khoảng 50 ÷ 70°C chất chỉ thị đổi màu từ tím đỏ sang vàng.

- Với Zn^{2+} : Dung dịch có pH khoảng 4 ÷ 6, dùng dung dịch đệm axetat. Chất chỉ thị đổi màu từ đỏ sang vàng.

Các ion Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ga^{3+} , Mo(V) , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} không chuẩn độ được trực tiếp mà chuẩn độ ngược bằng dung dịch muối Cu^{2+} .

PAR

PAR là tên tắt của 4-(2-piridinazo)-rezoxin có công thức cấu tạo là:



Chất chỉ thị này tạo phức màu đỏ hoặc đỏ nho với nhiều ion kim loại trong khoảng pH rất rộng từ 1 ÷ 11,5. Chất chỉ thị tự do có màu vàng nên khi chuẩn độ trực tiếp các ion kim loại thì màu của dung dịch sẽ chuyển từ đỏ nho sang màu vàng. Sau đây là điều kiện pH để chuẩn độ một số ion kim loại dùng chất chỉ thị này:

Với Bi^{3+} : pH = 1 ÷ 2, dung dịch HNO_3

Tl^{3+} : pH = 1,7, dung dịch gần sôi.

In^{3+} : pH = 2,3 ÷ 2,5, dung dịch 60 ÷ 70°C.

Hg^{2+} : pH = 3 ÷ 6.

Cu^{2+} : pH = 5, dung dịch đậm axetat.

pH = 6, dung dịch đậm urotropin

pH = 11,5, dung dịch đậm amoniác.

Ni^{2+} : pH = 5, dung dịch đậm axetat, nhiệt độ dung dịch 90°C.

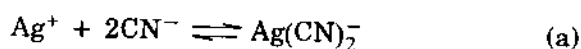
Zn^{2+} : pH = 5 ÷ 11,5, dung dịch đậm urotropin (pH = 5) hoặc đậm amoniác (pH = 11,5).

Pb^{2+} : pH = 5 ÷ 9,6 dung dịch đậm urotropin (pH = 5) hoặc đậm amoniác.

6.2. Phương pháp bạc. Chuẩn độ xianua

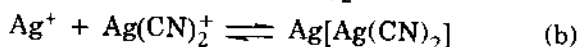
Trong phương pháp tạo phức này người ta chuẩn độ dung dịch xianua bằng dung dịch chuẩn bạc nitrat.

Trong quá trình chuẩn độ, trước điểm tương đương, trong dung dịch có dư các ion CN^- , nên xảy ra phản ứng tạo phức:



Hằng số bền tổng cộng của phức đó $\beta_{1,2} = 10^{20,9}$.

Sau đó ion Ag^+ kết tủa với ion phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



Kết tủa trên có tích số tan $T = 10^{-14,2}$. Phức giữa Ag^+ và OH^- kém bền so với phức giữa Ag^+ và CN^- , sự thủy phân của CN^- có thể bỏ qua, nên trong quá trình chuẩn độ trong dung dịch chủ yếu chỉ xảy ra 2 phản ứng (a) và (b). Sự xuất hiện kết tủa $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ làm đục dung dịch có thể dùng làm dấu hiệu chỉ thị cho việc kết thúc chuẩn độ ion CN^- bằng dung dịch chuẩn Ag^+ theo phản ứng (a). Chúng ta có thể tính sai số khi kết thúc chuẩn độ tại thời điểm kết tủa $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mới xuất hiện dựa vào các cân bằng (a), (b) và các hằng số tương ứng.

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch CN^- nồng độ mol là C_0 bằng dung dịch chuẩn Ag^+ nồng độ mol là C . Ta cũng đặt F là phần ion CN^- đã được chuẩn độ theo phản ứng (a), tức là:

$$F = \frac{2CV}{C_0V_0}$$

Trong quá trình chuẩn độ, khi kết tủa chưa xuất hiện, ta luôn viết được các phương trình bảo toàn khối lượng đối với các ion Ag^+ và CN^- sau đây:

$$2[\text{Ag}^+] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{2CV}{V_0 + V} \quad (6.12)$$

$$[\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V} \quad (6.13)$$

$$\text{Lấy (6.12) trừ đi (6.13): } 2[\text{Ag}^+] - [\text{CN}^-] = \frac{2CV - C_0V_0}{V_0 + V} \quad (6.14)$$

Nhân hai vế của (6.14) với $\frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$ ta được:

$$(2[\text{Ag}^+] - [\text{CN}^-]) \frac{V_0 + V}{C_0 V} = \frac{2CV - C_0 V_0}{C_0 V_0}$$

hoặc:
$$F - 1 = (2[\text{Ag}^+] - [\text{CN}^-]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (6.15)$$

Ta có thể dùng phương trình (6.15) để tính sai số chuẩn độ vì theo định nghĩa $F - 1$ sẽ là sai số tương đối. Khi kết tủa bắt đầu xuất hiện tức là khi trong dung dịch bắt đầu xảy ra đồng thời 2 phản ứng (a) và (b), ta có thể viết:

$$\frac{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}{[\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-]^2} = \beta_{1,2} = 10^{20,9} \quad (6.16)$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = T = 10^{-14,2} \quad (6.17)$$

Dựa vào các hệ thức (6.16) và (6.17) có thể tính được nồng độ cân bằng $[\text{Ag}^+]_c$ và $[\text{CN}^-]_c$ khi kết thúc chuẩn độ rồi dùng phương trình (6.15) để tính sai số:

$$\%S = (F - 1)100 = (2[\text{Ag}^+]_c - [\text{CN}^-]_c) \frac{V_0 + V_c}{C_0 V_0} 100\%$$

Vì thực tế điểm cuối rất gần điểm tương đương, nên theo (6.13) có thể coi $[\text{CN}^-]$ không đáng kể và $C_0 V_0 = 2CV$. Vậy

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_c = \frac{C_0 V_0}{2(V_0 + V_c)} = \frac{C_0 C}{C_0 + 2C}$$

và từ (6.17) suy ra:
$$[\text{Ag}^+]_c = \frac{T}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_c} = \frac{(C_0 + 2C)T}{C_0 C} = \frac{(C_0 + 2C)10^{-13,9}}{C_0 C}$$

Thay giá trị của $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_c$ và $[\text{Ag}^+]_c$ vào (6.16), suy ra:

$$[\text{CN}^-]_c = \frac{C_0 C}{C_0 + 2C} \sqrt{\frac{1}{\beta_{1,2} T}}$$

Thay trị $\beta_{1,2}$ và T vào biểu thức trên, sẽ được:

$$[\text{CN}^-]_c = \frac{C_0 C}{C_0 + 2C} 10^{-3,65}$$

$$\text{Sai số } \%S = \left(\frac{C_0 C}{C_0 + C} 10^{-13,9} - \frac{2C_0 C}{C_0 + 2C} 10^{-3,65} \right) \cdot \frac{C_0 + 2C}{2C_0 C} 100 \quad (6.18)$$

Thí dụ: Tính sai số kết thúc chuẩn độ V_0 ml CN^- 0,2M bằng dung dịch AgNO_3 0,1M khi kết tủa $\text{AgAg}(\text{CN})_2$ bắt đầu xuất hiện. Áp dụng công thức (6.18) để tính sai số tương đối S : $\%S = -10^{-1,65} \% = -0,022\%$.

Sai số đó rất nhỏ nhưng chỉ là sai số lý thuyết. Trong thực tiễn kết tủa $\text{AgAg}(\text{CN})_2$ tạo thành từng chỗ trong dung dịch ngay khi chưa đến điểm tương đương và sau đó kết

tủa này bị ion CN^- hòa tan rất chậm. Để khắc phục hiện tượng đó, người ta đã dùng kali iodua làm chất chỉ thị và thêm amoniac vào dung dịch để tăng độ tan của $\text{AgAg}(\text{CN})_2$. Trong trường hợp này cách tính sai số chuẩn độ cũng tương tự như trên.

Các phương trình bảo toàn khối lượng của các ion Ag^+ và CN^- trong quá trình chuẩn độ khi kết tủa AgI chưa xuất hiện là:

$$2[\text{Ag}^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{2CV}{V_0 + V} \quad (6.19)$$

$$[\text{CN}^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V} \quad (6.20)$$

Lấy (6.19) trừ đi (6.20), sẽ được:

$$2[\text{Ag}^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] - [\text{CN}^-] = \frac{2CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$2[\text{Ag}^+] + 2[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2\beta_{1,2} - [\text{CN}^-] = \frac{2CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$2[\text{Ag}^+](1 + \beta_{1,2}[\text{NH}_3]^2) - [\text{CN}^-] = \frac{2CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$F - 1 = \{2[\text{Ag}^+](1 + \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}) - [\text{CN}^-]\} = \frac{2CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

Sai số tương đối phần trăm là:

$$S\% = (F - 1)100 = \{2[\text{Ag}^+]_c(1 + \alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)}) - [\text{CN}^-]_c\} = \frac{V_0 + V}{C_0V_0} 100$$

$[\text{Ag}^+]_c$ và $[\text{CN}^-]_c$ được tính từ biểu thức tích số tan của AgI và biểu thức hằng số bền của phức $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

Thí dụ: Tính sai số chuẩn độ dung dịch xianua nồng độ 0,2 M bằng dung dịch Ag^+ 0,1M. Nồng độ iodua và amoniac khi kết thúc chuẩn độ tương ứng là 0,01M và 0,2 M. Hằng số bền tổng cộng của $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ bằng $10^{7,24}$, tích số tan của AgI bằng 10^{-16} .

Khi kết thúc chuẩn độ, tức là khi AgI vừa xuất hiện thì:

$$[\text{Ag}^+]_c = \frac{T}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-16}}{10^{-2}} = 10^{-14}$$

$$\begin{aligned} [\text{CN}]_c &= \frac{C_0V_0}{2(V_0 + V_c)} \times \sqrt{\frac{1}{\beta_{1,2}T_{\text{AgI}}}} \\ &= \frac{C_0V_0}{V_0 + V_c} 10^{-2,75} = \frac{2C_0C}{C_0 + 2C} 10^{-2,75} \end{aligned}$$

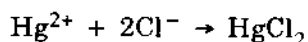
Thay C_0 và C bằng giá trị của chúng, ta có: $[\text{CN}^-]_c = (0,2/2) \times 10^{-2,75} = 10^{-3,75}$

$$\alpha_{\text{Ag}(\text{NH}_3)} = 1 + 10^{7,24} \cdot 10^{-1,4} = 10^{5,84}$$

Thay các giá trị của $[Ag^+]_c$, $[CN^-]_c$ và $\alpha_{Ag(NH_3)}$ vào phương trình của biểu thức tính sai số, sẽ tính được sai số tương đối là $-0,18\%$. Sai số đó có thể chấp nhận được.

6.3. Phương pháp thủy ngân. Chuẩn độ các halogenua

Ion Cl^- tạo phức khá bền với ion Hg^{2+} ($\beta_1 = 5,5 \cdot 10^6$, $\beta_2 = 3 \cdot 10^6$). Do đó nếu chuẩn độ dung dịch clorua bằng dung dịch Hg^{2+} (dùng nitrat) thì trong quá trình chuẩn độ xảy ra phản ứng:



Để nhận biết điểm tương đương người ta dùng chất chỉ thị là diphenylcacbazit. Chất đó tạo với Hg^{2+} phức có màu xanh tím. Ngay sau điểm tương đương ion Hg^{2+} của dung dịch chuẩn sẽ tạo phức màu với chất chỉ thị đó. Khi dùng diphenylcacbazit thì pH của dung dịch phải trong khoảng $1,5 \div 2,0$. Người ta có thể dùng chất chỉ thị khác là diphenylcacbazon, trong trường hợp này pH của dung dịch phải trong khoảng $2,0 \div 3,5$ vì chỉ ở những pH đó ion Hg^{2+} mới tạo phức màu với chất chỉ thị. Phương pháp thủy ngân còn dùng để chuẩn độ các halogenua khác như bromua, iodua và cả xianua và thioxianat. Tuy nhiên phương pháp này không có nhiều ưu điểm như phương pháp kết tủa dùng dung dịch chuẩn bạc nitrat, nên ở đây chúng ta không xét tới.

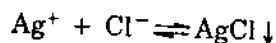
CHƯƠNG 7

PHẢN ỨNG KẾT TỦA

Phản ứng kết tủa là phản ứng tạo thành các chất rắn từ các chất tan trong dung dịch.

7.1. Điều kiện tạo thành kết tủa. Quy luật tích số tan

Khi cho dung dịch bạc nitrat tác dụng với dung dịch natri clorua, các ion Ag^+ và Cl^- hóa hợp với nhau tạo thành AgCl khó tan trong nước (và cả axit loãng) tách ra. Các ion NO_3^- và Na^+ không tham gia phản ứng, nên còn lại trong dung dịch. AgCl sẽ ngưng kết tủa khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng



nghĩa là tốc độ kết tủa bằng tốc độ hòa tan.

Tốc độ kết tủa v_{kt} tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt s của kết tủa tiếp xúc với dung dịch và hoạt độ của các ion tạo thành kết tủa:

$$v_{\text{kt}} = k_1 \cdot a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}} \cdot s$$

Tốc độ hòa tan v_{ht} tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt s của kết tủa tiếp xúc với dung dịch:

$$v_{\text{ht}} = k_2 \cdot s$$

Khi cân bằng đạt được thì $v_{\text{kt}} \approx v_{\text{ht}}$

tức là

$$k_1 \cdot a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}} \cdot s = k_2 \cdot s$$

Từ đó suy ra:

$$a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}} = k_2/k_1 = T_{\text{AgCl}}$$

Như vậy trong dung dịch bão hòa của AgCl, ở một nhiệt độ cao đã cho, tích số hoạt độ của các ion Ag^+ và Cl^- là một hằng số gọi là *tích số tan* của AgCl và được kí hiệu bằng T_{AgCl}

$$T_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

Trong trường hợp tổng quát, đối với chất ít tan có công thức A_mB_n thì tích số tan của nó $T_{\text{A}_m\text{B}_n}$ là:

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} = a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n \quad (7.1)$$

ở đây hoạt độ của A phải lũy thừa lên bậc m và hoạt độ của B phải lũy thừa lên bậc n vì trong dung dịch A_mB_n tan ra và được tạo thành theo phương trình:



Nếu A_mB_n là chất khó tan (tức là nồng độ của các chất A và B trong dung dịch bão hòa rất nhỏ) và trong dung dịch không còn ion nào khác thì lực ion của dung dịch khá nhỏ và ta có thể coi hoạt độ của các ion bằng nồng độ của chúng, do đó tích số tan sẽ bằng:

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n \quad (7.2)$$

Hệ thức (7.1) trên đây là nội dung của quy luật tích số tan. Theo quy luật đó thì:

$$\text{Khi} \quad a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n < T_{\text{A}_m\text{B}_n}$$

$$\text{hoặc khi} \quad k_1 a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n s < k_2 s$$

tức là tốc độ hòa tan lớn hơn tốc độ kết tủa thì A và B không hóa hợp được với nhau để tạo thành kết tủa. Dung dịch khi đó gọi là dung dịch chưa bão hòa đối với A_mB_n , vì nếu thêm A_mB_n vào dung dịch thì nó có thể tan thêm cho đến khi

$$a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n = T_{\text{A}_m\text{B}_n}$$

hoặc $k_1 a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n s = k_2 s$ nghĩa là tốc độ kết tủa bằng tốc độ hòa tan, kết tủa không được tạo thành thêm và cũng không hòa tan thêm, dung dịch ở trạng thái đó là dung dịch bão hòa vì nếu thêm A_mB_n vào dung dịch thì nó không tan thêm nữa.

$$\text{Khi} \quad a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n > T_{\text{A}_m\text{B}_n}$$

$$\text{hoặc khi} \quad k_1 a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n s > k_2 s$$

nghĩa là khi tốc độ kết tủa lớn hơn tốc độ hòa tan, các ion A và B sẽ hóa hợp với nhau tạo thành kết tủa A_mB_n làm giảm hoạt độ của chúng cho tới khi

$$a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n = T_{\text{A}_m\text{B}_n}$$

dung dịch ở trạng thái này được gọi là dung dịch bão hòa.

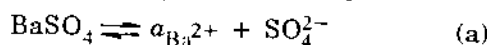
7.2. Quan hệ giữa độ tan và tích số tan

Quan hệ giữa độ tan và tích số tan

Độ tan S của một chất là nồng độ của chất đó trong dung dịch bão hòa. Như vậy, độ tan cũng như tích số tan là những đại lượng đặc trưng cho dung dịch bão hòa. Do đó, tích số tan và độ tan có mối liên hệ với nhau và ta có thể tính được tích số tan từ độ tan hoặc ngược lại.

Thí dụ 1

Tích số tan của BaSO_4 ở 20°C là bao nhiêu, nếu biết rằng 100 ml dung dịch bão hòa tại nhiệt độ đó chứa 0,245 mg BaSO_4 . Bari sunfat phân li theo phương trình:



$$\begin{aligned} \text{Tích số tan của nó bằng: } T_{\text{BaSO}_4} &= a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \\ &= [\text{Ba}^{2+}] f_{\text{Ba}^{2+}} [\text{SO}_4^{2-}] f_{\text{SO}_4^{2-}} \end{aligned}$$

trong đó, $f_{\text{Ba}^{2+}}$, $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ là hệ số hoạt độ của các ion Ba^{2+} và SO_4^{2-} . Từ độ tan của BaSO_4 có thể tính được nồng độ cân bằng và hoạt độ của các ion đó. Ta hãy tính nồng độ cân bằng của các ion từ độ tan. Độ tan S của BaSO_4 bằng:

$$S = \frac{0,2451}{1000} \frac{1000}{100} \frac{1}{233,4} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

($M_{\text{BaSO}_4} = 233,4$). Tức là: $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Lực ion của dung dịch bằng:

$$\mu = 0,5(1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2 + 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 2^2) = 4,2 \cdot 10^{-5}$$

Hệ hoạt số của các ion Ba^{2+} và SO_4^{2-} bằng:

$$\log f_{\text{Ba}^{2+}} = \log f_{\text{SO}_4^{2-}} = -0,5 \cdot 2^2 \sqrt{4,2 \cdot 10^{-5}} = -1,296 \cdot 10^{-2}$$

Từ các giá trị nồng độ cân bằng và hệ số hoạt độ của các ion ta tính được tích số tan.

$$T_{\text{BaSO}_4} = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 (0,956)^2 = 1,03 \cdot 10^{-10}$$

Vì độ tan của BaSO_4 khá nhỏ, nên có thể coi hệ số hoạt độ của các ion bari và sunfat bằng 1 và tính tích số tan theo hệ thức đơn giản:

$$T_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,10 \cdot 10^{-10}$$

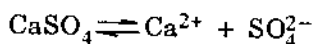
giá trị đó chỉ khác giá trị tính theo hoạt độ là 7%. Nói chung khi độ tan của một kết tủa nhỏ hơn 10^{-4} mol/l thì có thể coi hoạt độ bằng nồng độ để tính tích số tan theo cách đơn giản như trên.

Thí dụ 2

Tính độ tan của canxi sunfat CaSO_4 biết tích số tan của nó ở 25°C

$$T_{\text{BaSO}_4} = 9,1 \cdot 10^{-6}.$$

Canxi sunfat phân li theo phương trình:



Đặt độ tan của nó là S theo phương trình trên, ta có:

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{và tích số tan là } T_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}] = S^2 f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Nếu coi các hệ số bằng 1 thì: $T_{\text{CaSO}_4} = S^2$

$$S = \sqrt{T_{\text{CaSO}_4}} = 3,107 \cdot 10^{-3}$$

Khi tính gần đúng như vậy, độ tan lớn hơn 10^{-4} , nên phải kể tới hệ số hoạt độ để tính S .

Lực ion μ của dung dịch:

$$\mu = 0,5(3,017 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2 + 3,017 \cdot 10^{-3} \cdot 2^2) = 1,207 \cdot 10^{-2}$$

$\log f_{\text{Ca}^{2+}} = \log f_{\text{SO}_4^{2-}} = -0,5 \cdot 2^2 \sqrt{1,207 \cdot 10^{-2}} = -0,2196$. Vì $f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,603$ nên: $T_{\text{CaSO}_4} = S^2 f^2$, do đó:

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{T_{\text{CaSO}_4}}{f^2}} = \sqrt{\frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{(0,603)^2}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Giá trị S được tính khi kể đến hệ số hoạt độ khác với giá trị tính đơn giản đến 38%.

7.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến độ tan

Trong các thí dụ trên chúng ta tính độ tan của kết tủa với giả thiết là các ion của kết tủa không tham gia phản ứng với bất cứ các ion nào khác trong dung dịch. Nhưng thực tế điều đó khó gặp. Các ion kim loại của kết tủa thường tạo phức với anion OH^- và các anion của kết tủa thường phản ứng với anion H^+ trong các dung dịch nước. Ngoài ra, những chất khác có trong dung dịch cũng có thể tham gia phản ứng với các ion của kết tủa hoặc ít nhất cũng làm thay đổi hệ số hoạt độ của chúng. Những yếu tố đó đều ảnh hưởng đến độ tan của kết tủa.

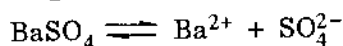
7.3.1. Ảnh hưởng của các ion chung

Nếu thêm ion của kết tủa vào dung dịch bão hòa của kết tủa đó, tích số ion sẽ lớn hơn tích số tan, nên cân bằng sẽ chuyển về phía tạo thêm kết tủa và làm giảm độ tan của nó.

Thí dụ 1

Tính độ tan của BaSO_4 trong dung dịch Na_2SO_4 0,01 M và so sánh với độ tan của nó trong nước.

Trong dung dịch có cân bằng sau:



Gọi S là độ tan của BaSO_4 thì $[\text{Ba}^{2+}] = S$ và do Na_2SO_4 phân li hoàn toàn nên:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = S + C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = S + 0,01$$

Tích số tan của bari sunfat đủ nhỏ ($1,03 \cdot 10^{-10}$), trong dung dịch lại có dư Na_2SO_4 , nên độ tan của BaSO_4 lại càng nhỏ, ta có thể bỏ qua giá trị của nó cạnh 0,01 và coi $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01$. Trong dung dịch có lượng đáng kể chất điện li (Na_2SO_4) nên phải tính hệ số hoạt độ. Vì độ tan của BaSO_4 rất nhỏ, nên coi nồng độ ion Ba^{2+} không đáng kể khi tính lực ion của dung dịch, tức là ta cho lực ion của dung dịch chỉ do Na_2SO_4 gây nên:

$$\mu = 0,5(0,02 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,03$$

Hệ số hoạt độ của các ion Ba^{2+} và SO_4^{2-} bằng

$$\log f_{\text{Ba}^{2+}} = \log f_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,03}}{1 + \sqrt{0,03}} = -0,295$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,507$$

Thay các giá trị hệ số hoạt độ và nồng độ cân bằng của các ion vào biểu thức tích số tan, ta có:

$$T_{\text{BaSO}_4} = S \cdot 0,01 (0,507)^2 = 1,03 \cdot 10^{-10}$$

$$S = \frac{1,03 \cdot 10^{-10}}{0,01(0,507)^2}$$

$$S = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Trong thí dụ trên, ta đã biết độ tan của BaSO_4 trong nước là $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Vậy độ tan của nó trong Na_2SO_4 0,01M nhỏ hơn độ tan trong nước là : $1,05 \cdot 10^{-5} : 4,1 \cdot 10^{-8} = 256$ lần.

7.3.2. Ảnh hưởng của pH và chất tạo phức đến độ tan của kết tủa

Độ tan của kết tủa sẽ tăng lên nếu ion của kết tủa tham gia vào các phản ứng với các chất khác trong dung dịch.

Thí dụ, đối với kết tủa M_mA_n , trong đó A là anion của axit yếu M là cation kim loại, thì A có thể phản ứng với ion H^+ còn M có thể tạo phức với các phối tử khác nhau trong dung dịch. Người ta thường dùng khái niệm tích số tan điều kiện để kể đến những ảnh hưởng của những phản ứng phụ đến độ tan của kết tủa. Nếu gọi M' và A' là tổng nồng độ của các dạng ion và phân tử của M và A tan trong dung dịch, thì tích số tan điều kiện T' được định nghĩa là:

$$T'_{\text{M}_m\text{A}_n} = [\text{M}']^m [\text{A}']^n \quad (7.3)$$

Cũng như trong trường hợp phức chất, ta có thể thiết lập hệ thức giữa tổng nồng độ M' và A' với nồng độ M và A tự do

$$\alpha_M = \frac{[\text{M}']}{[\text{M}]} \quad \text{và} \quad \alpha_A = \frac{[\text{A}']}{[\text{A}]}$$

Các hệ số α_M và α_A biểu diễn ảnh hưởng của các phản ứng phụ đến độ tan của kết tủa.

Thay $[\text{M}'] = \alpha_M [\text{M}]$ và $[\text{A}'] = \alpha_A [\text{A}]$ vào biểu thức (7.3):

$$T'_{\text{M}_m\text{A}_n} = [\text{M}']^m [\text{A}']^n = [\text{M}]^m [\text{A}]^n \alpha_M^m \alpha_A^n$$

$$T'_{\text{M}_m\text{A}_n} = T_{\text{M}_m\text{A}_n} \cdot \alpha_M^m \alpha_A^n \quad (7.4)$$

Nếu gọi S là độ tan của M_mA_n , thì $T'_{\text{M}_m\text{A}_n} = [\text{M}']^m [\text{A}']^n = (mS)^m (nS)^n$

$$\sim \sqrt[m+n]{\frac{T_{\text{M}_m\text{A}_n}}{m^m n^n}} \quad (7.5)$$

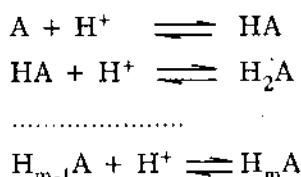
Sau đây chúng ta lần lượt xem ảnh hưởng của các phản ứng phụ đến độ tan của kết tủa.

Ảnh hưởng của pH đến độ tan

pH, tức là ion H^+ trong dung dịch, ảnh hưởng rõ rệt đến độ tan trong hai trường hợp chủ yếu là anion A của kết tủa là anion của một axit yếu và cation kim loại của kết tủa tạo phức với ion OH^- . Ta hãy xét từng trường hợp.

a) Anion A của kết tủa $M_m A_n$ là anion của một axit yếu

Trong dung dịch bão hòa kết tủa, anion A của nó tham gia vào các cân bằng sau:



Nếu kí hiệu tổng nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của A trong dung dịch bằng A' thì:

$$\begin{aligned} [A'] &= [A] + [HA] + \dots + [H_m A] \\ &= [A] + \frac{[H^+][A]}{K_1} + \frac{[H^+]^2[A]}{K_1 K_2} + \dots + \frac{[H^+]^m[A]}{K_1 K_2 \dots K_m} \\ &= [A] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \dots + \frac{[H^+]^m}{K_1 K_2 \dots K_m} \right) \\ [A'] &= [A] \alpha_{A(H)} \end{aligned}$$

Nếu A là anion của đơn axit thì:

$$\alpha_{A(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \quad (7.7)$$

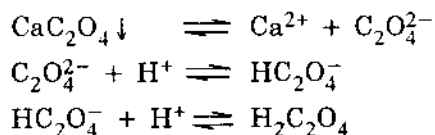
Muốn tính độ tan của kết tủa, cần tính tích số tan điều kiện tức là phải tính $\alpha_{A(H)}$. Việc tính đại lượng đó sẽ rất đơn giản nếu biết pH của dung dịch. Nhưng nếu không biết trước pH, với trường hợp mà tích số tan của kết tủa rất nhỏ, độ tan của nó không làm thay đổi pH của nước, thì pH của nước có thể coi bằng 7 (ở 20°C). Nếu tích số tan của kết tủa khá lớn, thì trước hết phải tính độ tan của kết tủa với giả thiết là anion của kết tủa không tham gia vào phản ứng phụ, theo công thức:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{M_m A_n}}{m^m \cdot n^n}}$$

Từ nồng độ của A bằng nS và các hằng số axit ta tính pH của dung dịch rồi tính $\alpha_{A(H)}$, cuối cùng tính tích số tan điều kiện T' và tính S theo (7.5). Từ độ tan này lại tính pH của dung dịch và từ giá trị pH mới lại tính độ tan lần nữa. Nếu độ tan này khác nhiều độ tan lần trước thì phải tiến hành lặp lại việc tính độ tan như trên cho đến khi độ tan tính được lần cuối không khác đáng kể so với độ tan tính ngay lần trước đó. Sau đây là một số thí dụ cụ thể.

Thí dụ 1. Tính độ tan của CaC_2O_4 trong dung dịch có pH bằng 4. Biết $T_{CaC_2O_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$ và $H_2C_2O_4$ có $pK_1 = 1,25$, $pK_2 = 4,27$.

Trong dung dịch có các cân bằng sau:



Đặt T' là tích số tan điều kiện và S là độ tan của CaC_2O_4 , thì:

$$T' = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S^2$$

Trong đó $[\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})}$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_1}$$

Khi pH bằng 4 tức là $[\text{H}^+] = 10^{-4}$, thì:

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = 1 + \frac{10^{-4}}{10^{-4.27}} + \frac{10^{-8}}{10^{-4.27} \cdot 10^{1.25}} = 100,46$$

$$T'_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = T_{\text{CaC}_2\text{O}_4} \cdot \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4(\text{H})} = 2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{0,46} = 10^{-8,18}$$

Độ tan của CaC_2O_4 bằng: $S = \sqrt{T'} = \sqrt{10^{-8,18}} = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Thí dụ 2. Tính độ tan của Ag_2S trong nước. Biết $T_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$

H_2S có $\text{p}K_1 = 7,0$; $\text{p}K_2 = 15$

Đặt T' là tích số tan điều kiện của Ag_2S và S là độ tan của nó thì:

$$T' = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = T \alpha_{\text{S}(\text{H})} \approx 4S^3$$

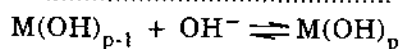
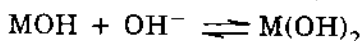
Vì tích số tan của Ag_2S rất nhỏ, nên có thể coi pH của dung dịch bằng pH của nước, tức là bằng 7,0. Do đó:

$$\alpha_{\text{S}(\text{H})} = 1 + \frac{10^{-7}}{10^{-15}} + \frac{10^{-14}}{10^{-22}} = 1 + 10^8 + 10^8 = 10^{8,3}$$

$$T'_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50} \cdot 10^{8,3} = 6,3 \cdot 10^{-41,7}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{T'}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-41,7}}{4}} = 10^{-13,5} = 3,16 \cdot 10^{-14}$$

b) Trường hợp cation M của kết tủa M_mA_n tạo phức với ion OH^- . Phản ứng giữa M và OH^- có thể xảy ra theo nhiều nấc:



Đặt $[\text{M}']$ là tổng nồng độ các dạng tồn tại của M trong dung dịch thì:

$$[\text{M}'] = [\text{M}] + [\text{MOH}] + \dots + [\text{M(OH)}_p]$$

Gọi $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p$ là hằng số bền từng nấc của các phức giữa M và OH^- , ta có:

$$\begin{aligned} [\text{M}'] &= [\text{M}] (1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_1\beta_2[\text{OH}^-]^2 + \dots + \beta_1\dots\beta_p[\text{OH}^-]^p) \\ &= [\text{M}] \alpha_{\text{M(OH)}} \end{aligned}$$

Việc tiến hành tính $\alpha_{\text{M(OH)}}$ cũng tương tự như tính $\alpha_{\text{A(H)}}$ và $\alpha_{\text{M(H)}}$.

Nếu cả M và A đều tham gia vào các phản ứng phụ thì khi tính tích số tan điều kiện phải tính cả $\alpha_{\text{A(H)}}$ và $\alpha_{\text{M(H)}}$.

Thí dụ 3. Tính độ tan của CuS trong nước. Biết $T_{\text{CuS}} = 6,3 \cdot 10^{-36}$. Hằng số bền tổng cộng của các phức giữa Cu^{2+} và OH^- lần lượt là:

$$\beta_1 = 10^7, \beta_{1,2} = 10^{13,68}, \beta_{1,3} = 10^{17}, \beta_{1,4} = 10^{18,5}.$$

Đặt T' và S là tích số tan điều kiện và độ tan của CuS, thì:

$$T'_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = T_{\text{CuS}} \cdot \alpha_{\text{Cu(OH)}} \cdot \alpha_{\text{S(H)}} = S^2$$

Vì T của CuS rất nhỏ, nên nồng độ của Cu^{2+} và S^{2-} trong dung dịch không đủ lớn để làm thay đổi pH của nước, và ta có thể coi pH của dung dịch bằng 7,0, tức là $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$.

$$\alpha_{\text{Cu(OH)}} = 1 + 10^7 \cdot 10^{-7} + 10^{13,68} \cdot 10^{-14} + 10^{17} \cdot 10^{-21} + 10^{18,5} \cdot 10^{-28} = 10^{0,39}$$

Trong thí dụ trên đã tính $\alpha_{\text{S(H)}}$ bằng $10^{8,3}$, nên ta có:

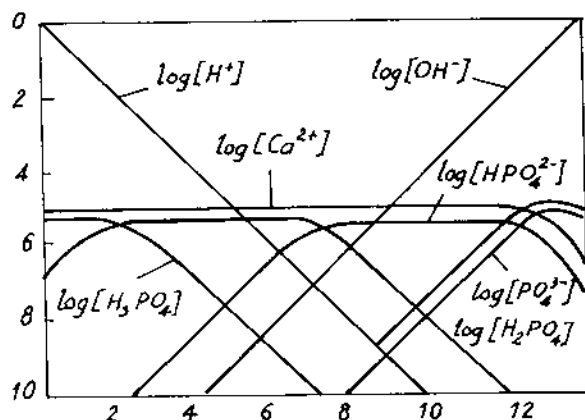
$$T'_{\text{CuS}} = 6,3 \cdot 10^{-36} \cdot 10^{0,39} \cdot 10^{8,3} \cdot 10^{-26,5} = 3,16 \cdot 10^{-27}$$

$$S_{\text{CuS}} = \sqrt{T'} = 5,6 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}$$

Độ tan tính được lớn hơn 1000 lần so với độ tan không tính đến phản ứng phụ của các ion Cu^{2+} và S^{2-} (bằng căn bậc hai của $T = 10^{-17,6}$)

Thí dụ 4. Tính độ tan của canxi photphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, biết T của nó $= 10^{-26}$, H_3PO_4 có $\text{p}K_2 = 7,26$, $\text{p}K_3 = 12,36$. Phức CaOH^+ có $\beta = 10^{1,46}$.

Vì T của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ không quá nhỏ, nên phải kể đến phản ứng phụ của các ion của kết tủa, đặc biệt của $[\text{PO}_4^{3-}]$ vì nó là bazơ khá mạnh.



Hình 7.1. Đồ thị logarit nồng độ của dung dịch $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Trước hết tính độ tan S^* của kết tủa khi không kể đến phản ứng phụ các ion của nó.

$$S^* = \sqrt[5]{\frac{T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{3^2 \cdot 2^2}} = 10^{-5,61}$$

Dựa vào phương trình bảo toàn khối lượng:

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca(OH)}^+] = 3S^* = 3 \cdot 10^{-5,61}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = 2S^* = 2 \cdot 10^{-5,61}$$

và các hằng số K_1 , K_2 , K_3 và β ta sẽ thu được đồ thị logarit nồng độ của dung dịch (xem hình 7.1).

Phương trình bảo toàn proton của dung dịch:

$$[\text{H}^+] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] + [\text{Ca}(\text{OH})^+]$$

Theo đồ thị logarit nồng độ của dung dịch, thì tại giao điểm của hai đường $\log[\text{HPO}_4^{2-}]$ và $\log[\text{OH}^-]$ ta có thể bỏ qua được $[\text{H}^+]$, $3[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ cạnh $[\text{HPO}_4^{2-}]$ và $[\text{Ca}(\text{OH})^+]$ bên cạnh $[\text{OH}^-]$ trong phương trình bảo toàn proton và phương trình đó chỉ còn là:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$$

Cũng do bỏ qua được các đại lượng nhỏ bên cạnh các đại lượng lớn, nên:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3S$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] = 2S$$

Vì:

$$2S = [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{K_3}$$

$$2S = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{OH}^-]K_3} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{PO}_4^{3-}]}{2S \cdot K_3}$$

Từ đó suy ra: $[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{4K_3S^2}{k_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4 \cdot 10^{-12,36}S^2}{10^{-14}} = 4 \cdot 10^{1,64}S^2$

Thay giá trị của $[\text{PO}_4^{3-}]$ và $[\text{Ca}^{2+}]$ bằng giá trị của chúng theo S vào biểu thức tính tích số tan, ta sẽ tính được S :

$$T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$10^{26} = (3S^3)(4 \cdot 10^{1,64}S^2)^2$$

Giải phương trình đó tính được $S = 10^{-4,56} = 3,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Từ đồ thị mới này ta vẽ đồ thị logarit nồng độ của dung dịch và từ đó ta kiểm tra lại thấy tại pH ứng với giao điểm của 2 đường $\log[\text{OH}^-]$ và $\log[\text{HPO}_4^{2-}]$ ta có thể bỏ qua được các nồng độ nhỏ như trên đã làm. Từ đó ta thấy dùng đồ thị có thể đơn giản hóa được việc giải các vấn đề khá phức tạp mà vẫn bảo đảm độ chính xác.

Thí dụ 4. Tính độ tan của MgNH_4PO_4 trong dung dịch có pH bằng 10 chứa hỗn hợp $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ có tổng nồng độ bằng 10^{-2}M . Biết NH_3 có $pK_b = 4,74$; H_3PO_4 có $pK_1 = 2,12$; $pK_2 = 7,21$; $pK_3 = 12,36$, phức $\text{Mg}(\text{OH})^+$ có $\beta = 10^{2,58}$, tích số tan $T_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 10^{-12,6}$; tổng nồng độ photphat là 10^{-2} .

Đặt T' là tích số tan điều kiện của MgNH_4PO_4 và S là độ tan của nó.

$$T'_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = [\text{Mg}'][\text{NH}_4][\text{PO}_4]$$

$$T'_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = \alpha_{\text{Mg}} \cdot \alpha_{\text{NH}_4} \cdot \alpha_{\text{PO}_4} \cdot T_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} \quad (\text{a})$$

$$\alpha_{\text{Mg}(\text{OH})} = 1 + \beta_{\text{Mg}(\text{OH})^+}[\text{OH}^-] = 1 + 10^{-1,41} \approx 1$$

$$\alpha_{\text{NH}_4} = 1 + \frac{K_{\text{NH}_4^+}}{[\text{H}^+]} = 1 + 10^{0,75} \approx 10^{0,82}$$

$$\alpha_{\text{PO}_4} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3}$$

$$= 1 + 10^{2,36} + 10^{-0,43} + 10^{-8,3} = 10^{2,36}$$

Tích số tan điều kiện: $T_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 10^{-12,6} \cdot 10^{0,82} \cdot 10^{2,36} = 10^{-9,82}$

Tổng nồng độ $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 = 0,2 \text{ M}$ và tổng nồng độ photphat là 10^{-2} M . Vậy:

$$[\text{NH}_4^+] = 0,2 + S$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0,01 + S$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = S$$

Theo định nghĩa, ta có:

$$T' = 10^{-9,82} = (0,2 + S) \cdot S \cdot (0,01 + S)$$

Giả thiết S không đáng kể so với $0,01$, nên:

$$10^{-9,82} = 0,2 \cdot S \cdot 0,01$$

$$S = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Ảnh hưởng của chất tạo phức đến độ tan của kết tủa

Cation M của kết tủa có thể tạo phức với phối tử có trong dung dịch hoặc với chính anion A của kết tủa.

Sự tạo phức với anion lạ

Giả sử cation M của kết tủa $M_m A_n$ tạo phức với phối tử L . Nếu A không tham gia vào phản ứng phụ nào khác thì tích số tan điều kiện là:

$$T' = [\text{M}]^m \alpha_{\text{M(L)}}^m [\text{A}]^n = T \alpha_{\text{M(L)}}^m \quad (7.7)$$

Hệ số $\alpha_{\text{M(L)}}$ phản ánh ảnh hưởng của sự tạo phức. Nếu A cũng tham gia vào phản ứng phụ, ví dụ với ion H^+ thì

$$T' = [\text{M}]^m [\text{A}]^n = T \alpha_{\text{M(L)}}^m \cdot \alpha_{\text{A(H)}}^n \quad (7.8)$$

Đặt S là độ tan của kết tủa, thì:
$$S = \frac{[\text{M}']}{m} = \frac{[\text{A}']}{n}$$

Suy ra:
$$[\text{M}'] = mS \quad \text{và} \quad [\text{A}'] = nS$$

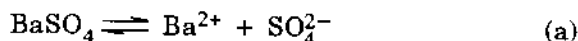
Thay các biểu thức đó vào biểu thức tích số tan (7.8), ta có:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{T'}{m^m \cdot n^n}} \quad (7.9)$$

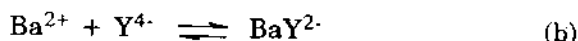
Các hệ số $\alpha_{\text{M(L)}}$ và $\alpha_{\text{M(H)}}$ được tính tương tự như các cách tính ở các thí dụ đã nêu trong các phần trên.

Thí dụ. Tính độ tan của BaSO_4 trong dung dịch muối dinatri của EDTA nồng độ 10^{-2} M có pH = 10. Tích số tan của $\text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$, hằng số bền của phức $\text{BaY}^{2-} = 10^{7,87}$. Sự tạo phức của Ba^{2+} với OH^- và phản ứng của SO_4^{2-} với H^+ có thể bỏ qua không đáng kể.

Trong dung dịch BaSO_4 phân li:



ion Ba^{2+} tham gia phản ứng với anion Y^{4-} của EDTA:



$$\begin{aligned} [\text{Ba}'] &= [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaY}^{2-}] \\ &= [\text{Ba}^{2+}] (1 + \alpha_{\text{Ba}(\text{Y})}) \end{aligned}$$

$$T'_{\text{BaSO}_4} = T_{\text{BaSO}_4} [\text{Ba}'] [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$$

$$S^2 = T'_{\text{BaSO}_4} \alpha_{\text{Ba}(\text{Y})}$$

$$\alpha_{\text{Ba}(\text{Y})} = \beta_{\text{BaY}} [\text{Y}^{4-}], \quad [\text{Y}^{4-}] = C_{\text{EDTA}} \alpha_{\text{Y}(\text{H})},$$

trong đó C_{EDTA} là nồng độ EDTA tự do không tạo phức, tức là

$$C_{\text{EDTA}} = 0,01 - [\text{BaY}^{2-}] = 0,01 - S$$

khi pH bằng 10, tức là $[\text{H}^+] = 10^{-10}$

$$\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = 9,9$$

vậy:

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{0,01 - S}{9,9}$$

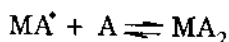
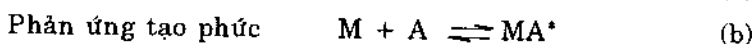
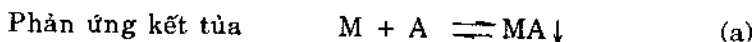
$$S^2 = 1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{7,78} \frac{0,01 - S}{9,9}$$

Sau khi giải phương trình, ta được $S = 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

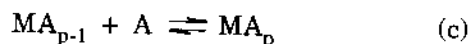
Sự tạo phức với ion kết tủa

Có nhiều trường hợp anion A vừa tạo với cation M kết tủa MA vừa tạo với M các phức tan MA^* , MA_2 khi trong dung dịch có dư A. Trong trường hợp đó, nếu ta thêm dần dung dịch của A vào dung dịch của M thì khi dư A độ tan của kết tủa bắt đầu giảm xuống (do ảnh hưởng của ion chung), nhưng khi đạt đến một giá trị cực tiểu, thì độ tan lại tăng lên khi tiếp tục thêm A vào và các kết tủa có thể tan hoàn toàn. Thí dụ, ion Ag^+ vừa tạo với ion Cl^- kết tủa AgCl vừa tạo với nó các phức AgCl^* , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} và AgCl_4^{3-} .

Ta có thể biểu diễn các quá trình tạo phức và kết tủa như sau:



.....



Độ tan của kết tủa phụ thuộc vào nồng độ của A. Ta hãy tìm biểu thức liên hệ giữa độ tan S của kết tủa và nồng độ của A. Đặt $[\text{M}']$ là nồng độ tổng cộng của các dạng của cation M, $[\text{M}']$ chính là độ tan S:

$$[\text{M}'] = S = [\text{M}] + [\text{MA}^*] + [\text{MA}_2] + \dots + [\text{MA}_p]$$

Có thể biểu diễn các nồng độ cân bằng trên từ các cân bằng (a), b,...

$$\text{Theo (a) thì:} \quad [\text{M}] = \frac{T}{[\text{A}]}$$

Theo (b) thì: $[MA^*] = \beta_1 [M] [A] = \beta_1 \cdot T_{MA}$

Theo (c) thì: $[MA_2] = \beta_2 [MA^*] [A] = \beta_1 \beta_2 \cdot T_{MA} \cdot [A]$

Tương tự, suy ra:

$$[MA_p] = \beta_{1,p} \cdot T_{MA} \cdot [A]^{p-1}$$

Độ tan của kết tủa

$$\begin{aligned} S = [M] &= \frac{T}{A} + \beta_{1,1} \cdot T + \beta_{1,2} \cdot T[A] + \beta_{1,3} \cdot T[A]^2 + \dots + \dots + \beta_{1,p} \cdot T \cdot [A]^{p-1} \\ &= T \left\{ \frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2} [A] + \dots + \beta_{1,p} [A]^{p-1} \right\} \end{aligned} \quad (7.10)$$

Đối với kết tủa có thành phần là MA_n , một cách tương tự, ta có thể dễ dàng thiết lập biểu thức tính độ tan S của nó là:

$$S = [M'] = T_{MA_n} \left\{ \frac{1}{[A]^n} + [A]^{(1-n)} + \dots + \beta_{1,p} [A]^{(p-1)} \right\} \quad (7.11)$$

Qua các biểu thức trên ta thấy muốn tính độ tan của kết tủa ML hoặc ML_n ta phải biết các hằng số bền tổng cộng của các phức và nồng độ cân bằng của anion A. Khi tính độ tan của kết tủa trong nước nguyên chất ta có thể giả thiết là trong dung dịch chỉ tồn tại chủ yếu các phức MA^* và MA_2 , vì nồng độ của A do kết tủa phân li ra thường không lớn. Từ biểu thức độ tan:

$$S = [M] + [AM^*] + [MA_2] = [A] + [MA^*] + 2[MA_2]$$

ta suy ra:

$$[A] = [M] - [MA_2]$$

Mặt khác, ta biết:

$$[M] = \frac{T_{MA}}{[A]} \quad \text{và} \quad [MA_2] = \beta_{1,2} T_{MA} [A]$$

$$\text{nên:} \quad [A] = \frac{T_{MA}}{[A]} - \beta_{1,2} - T_{MA} \cdot [A]$$

$$\text{hoặc} \quad [A]^2 = T_{MA} - \beta_{1,2} \cdot T_{MA} \cdot [A]^2$$

$$\text{Do đó} \quad [A] = \sqrt{\frac{T_{MA}}{1 + \beta_{1,2} T_{MA}}} \quad (7.12)$$

Từ biểu thức (7.12) ta thấy rằng khi kết tủa có tích số tan nhỏ và phức ML_2 không bền tức là $\beta_{1,2} \cdot T_{MA} \ll 1$, thì sự tạo phức không ảnh hưởng đến độ tan. Ngược lại, nếu $\beta_{1,2} \cdot T_{MA}$ lớn hơn nhiều thì độ tan của kết tủa chịu ảnh hưởng của sự tạo phức.

Tương tự, đối với kết tủa MA_n trong nước nguyên chất, ta có thể tính được nồng độ cân bằng của anion A là:

$$[A] = \sqrt[n]{\frac{T_{MA_n} \beta_{1,p-1}}{1 + T_{MA_n} \beta_{1,(n+1)}}} \quad (7.13)$$

Thí dụ 1

Tính độ tan của AgCl trong nước. Biết tích số tan của nó bằng $1,78 \cdot 10^{-10}$, hằng số bền tổng cộng của phức bạc clorua là $\beta_{1,1} = 10^{3,04}$; $\beta_{1,2} = 10^{5,04}$. Sự tạo phức của Ag^+ và OH^- không đáng kể.

Áp dụng công thức (7.12), ta có:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1 + 1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{5,04}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

Độ tan S của AgCl:

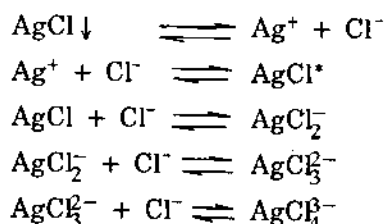
$$\begin{aligned} S &= T_{\text{AgCl}} \left\{ \frac{1}{[\text{Cl}^-]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[\text{Cl}^-] \right\} \\ &= 1,78 \cdot 10^{-10} \left\{ \frac{1}{1,33 \cdot 10^{-5}} + 10^{3,04} + 10^{5,04} \cdot 1,33 \cdot 10^{-5} \right\} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Trong trường hợp này sự tạo phức ảnh hưởng rất ít đến độ tan của kết tủa. Nếu trong dung dịch có dư anion A thì việc tính nồng độ cân bằng của A khá phức tạp vì trong dung dịch tồn tại nhiều dạng phức của A. Trong những trường hợp như vậy cần dựa vào các điều kiện cụ thể để tính gần đúng.

Thí dụ 2

Tính độ tan của bạc clorua trong dung dịch clorua 1M. Giả thiết trong dung dịch có dư axit để bỏ qua sự tạo phức của ion Ag^+ và OH^- . Hằng số bền tổng cộng của các phức bạc clorua là $\beta_{1,1} = 10^{3,04}$; $\beta_{1,2} = 10^{5,04}$; $\beta_{1,3} = 10^{5,05}$; $\beta_{1,4} = 10^{5,3}$.

Trong dung dịch bão hòa bạc clorua có các cân bằng sau:



Phương trình bảo toàn khối lượng với ion Cl^- là:

$$\begin{aligned} C_{\text{Cl}^-} = 1 &= [\text{Cl}^-] + [\text{AgCl}^*] + 2[\text{AgCl}_2^-] + 3[\text{AgCl}_3^{2-}] + 4[\text{AgCl}_4^{3-}] \\ &= [\text{Cl}^-] + \beta_{1,1} T_{\text{AgCl}} + \beta_{1,2} T_{\text{AgCl}} [\text{Cl}^-] + \beta_{1,3} T_{\text{AgCl}} [\text{Cl}^-]^2 + \beta_{1,4} T_{\text{AgCl}} [\text{Cl}^-]^3 \\ 1 - \beta_{1,1} T_{\text{AgCl}} &= (1 + 1,78 \cdot 10^{-4,96}) [\text{Cl}^-] + 1,78 \cdot 10^{-4,96} [\text{Cl}^-]^2 + 1,78 \cdot 10^{-4,96} [\text{Cl}^-]^3. \end{aligned}$$

Vì $1,78 \cdot 10^{-6,96}$ và $1,78 \cdot 10^{-4,96}$ đều nhỏ hơn 1 nhiều, nên ta có phương trình đơn giản hơn:

$$1 = [\text{Cl}^-] + 1,78 \cdot 10^{-4,96} [\text{Cl}^-]^2 + 1,78 \cdot 10^{-4,7} [\text{Cl}^-]^3.$$

Nếu giải gần đúng phương trình trên ta có thể chấp nhận ngay nghiệm $[\text{Cl}^-] = 1$. Do đó độ tan S của bạc clorua là:

$$\begin{aligned} S &= T_{\text{AgCl}} \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[\text{Cl}^-] + \beta_{1,3}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{1,4}[\text{Cl}^-]^3 \right) \\ &= 1,78 \cdot 10^{-10} (1 + 10^{3,04} + 10^{5,04} + 10^{5,04} \cdot 1^2 + 10^{5,3} \cdot 1^3) = 5,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Từ biểu thức của độ tan có thể tìm được giá trị $[A]_{ct}$ ứng với giá trị đó độ tan của kết tủa là nhỏ nhất. Thí dụ đối với kết tủa AM.

$$S = T_{MA} \left(\frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[A] + \beta_{1,3}[A]^2 + \dots + \beta_{1,p}[A]^{p-1} \right)$$

ta lấy đạo hàm của S theo A và cho đạo hàm đó bằng không, sẽ tìm được giá trị $[A]_{ct}$. Để cho độ tan là nhỏ nhất thì nồng độ của A phải đủ nhỏ, do đó ta có thể giả thiết là thực tế trong dung dịch chỉ có hai dạng phức MA^* và MA_2 . Khi đó:

$$S = T_{MA} \left(\frac{1}{[A]} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2}[A] \right)$$

Sau khi tính đạo hàm của S theo $[A]$ và giải phương trình đạo hàm đó bằng không, ta tìm được:

$$[A]_{ct} = \beta_{1,2}^{-0.5}$$

Thay biểu thức đó vào biểu thức độ tan, ta tìm được độ tan tối thiểu S_{ct} .

$$\begin{aligned} S &= T_{MA} \left(\frac{1}{\beta_{1,2}^{-0.5}} + \beta_{1,1} + \beta_{1,2} + \beta_{1,2}^{-0.5} \right) \\ &= T_{MA} 2(\beta_{1,2}^{-0.5} + \beta_{1,1}) \end{aligned}$$

Thí dụ, đối với bạc clorua thì:

$$[Cl^-]_{ct} = (10^{5,04})^{-0.5} = 10^{-2,52}$$

$$S_{ct} = 1,78 \cdot 10^{-10} (2 \cdot 10^{5,04/2} + 10^{3,04}) = 3,19 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

7.3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan

Tích số tan chỉ bằng hằng số ở nhiệt độ xác định. Nhiệt độ thay đổi thì độ tan cũng thay đổi. Sự thay đổi của độ tan theo nhiệt độ có liên quan đến hiệu ứng nhiệt khi hòa tan. Đối với những chất thu nhiệt khi hòa tan, tức là nhiệt giảm khi hòa tan thì độ tan sẽ tăng theo nhiệt độ. Thí dụ, PbI_2 tan rất nhiều khi đun nóng.

Khi làm nguội dung dịch mới đun nóng thì PbI_2 kết tinh lại dưới dạng những tinh thể dạng vẩy nhỏ màu vàng rất đặc trưng. Độ tan của $AgCl$ ở $100^\circ C$ lớn gấp 25 lần độ tan của nó ở $10^\circ C$. Đối với những chất tỏa nhiệt khi hòa tan thì độ tan sẽ giảm khi tăng nhiệt độ. Thí dụ, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ có độ tan thay đổi rất ít khi nhiệt độ biến thiên trong khoảng $0 \div 60^\circ C$. Ở $60^\circ C$ phân tử kết tinh đó mất bớt nước kết tinh thành $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ nên có độ tan giảm rõ rệt khi tăng nhiệt độ. Độ tan của nó ở $60^\circ C$ lớn gấp 3 lần độ tan ở $100^\circ C$.

7.3.4. Ảnh hưởng của kích thước hạt kết tủa tới độ tan

Đối với cùng một lượng kết tủa, nó sẽ tan nhiều hơn nếu tồn tại ở dạng hạt nhỏ vì kết tủa hạt lớn và hoàn chỉnh có tích số tan nhỏ hơn tinh thể kết tủa dạng hạt nhỏ có nhiều góc và cạnh hơn vì ion ở góc và cạnh dễ tan hơn những ion ở chỗ khác. Đối với một lượng kết tủa là 0,1 gam khi đường kính các hạt giảm từ 0,1 mm xuống đến 0,01 mm thì chiều dài tổng cộng của cạnh tăng 100 lần và số góc tăng 1000 lần. Do đó, trong một đơn vị thời gian từ một đơn vị diện tích tinh thể bé tan nhiều hơn tinh thể lớn. Tinh thể nhỏ có khối lượng nhỏ hơn nên nó giữ các ion không chặt bằng tinh thể lớn

có khối lượng lớn hơn. Do đó, trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị thể tích lượng ion kết tủa trên tinh thể bé nhỏ hơn lượng ion kết tủa trên tinh thể lớn. Kết quả là kết tủa có kích thước hạt nhỏ có tích số tan lớn hơn kết tủa có kích thước hạt lớn.

Ngoài ra, còn những quá trình khác, chẳng hạn quá trình chuyển tinh thể kết tủa từ dạng này sang dạng khác bền hơn có cấu tạo vững chắc hơn cũng ảnh hưởng đến tính tan của kết tủa. Thí dụ, ZnS mới hình thành ZnS_B có tích số tan bằng $T_B = 2,5 \cdot 10^{-22}$, nhưng sau một thời gian nó có cấu trúc hoàn chỉnh hơn và được chuyển thành dạng anpha có tích số tan nhỏ hơn $T = 1,6 \cdot 10^{-24}$, nên có độ tan nhỏ hơn. Các sunfua của Co và Ni cũng vậy, chúng không được tạo thành từ dung dịch muối Ni và Co khi có axit HCl loãng ($\text{pH} = 1 \div 2$), nhưng khi nâng pH cao hơn để chúng kết tủa thì sau khi kết tủa, chúng sẽ được chuyển sang dạng tinh thể hoàn chỉnh, thay đổi cấu tạo, trở nên rất khó tan, chỉ tan trong HNO_3 đun nóng, chứ không tan trong cả HCl đặc, đun nóng.

7.4. Cộng kết và kết tủa theo

Trong hóa phân tích người ta thường dùng các phản ứng kết tủa để tách một ion nào đó cần phân tích hoặc cần tách khỏi hỗn hợp của nó với các ion khác. Trong thực tế kết tủa cần tách đó thường thu được dưới dạng không hoàn toàn tinh khiết vì có kèm theo tạp chất. Khi tạp chất cùng đồng thời kết tủa với kết tủa chính thì ta gọi hiện tượng đó là *sự cộng kết*. Khi tạp chất chỉ kết tủa sau khi kết tủa chính đã kết tủa, thì gọi đó là *hiện tượng kết tủa theo*.

Cộng kết bề mặt. Đó là sự hấp phụ các tạp chất trên bề mặt của kết tủa. Nguyên nhân của sự hấp phụ là những ion và phân tử ở trên bề mặt kết tủa còn có khả năng hút thêm những ion hoặc phân tử "tự do" trong dung dịch vì các ion và phân tử ở trên bề mặt kết tủa còn những lực liên kết tự do. Hấp phụ là hiện tượng thuận nghịch, vì những phân tử đã bị hấp phụ có thể tan trở lại dung dịch, nói cách khác có thể được giải hấp. Khi tốc độ hấp phụ và giải hấp bằng nhau thì cân bằng hấp phụ được thiết lập, lượng chất hấp phụ không thay đổi nữa.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng hấp phụ:

- Ảnh hưởng của diện tích bề mặt.

Lượng chất bị hấp phụ tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt của kết tủa. Vì vậy, tinh thể của kết tủa càng lớn thì lượng chất bị hấp phụ càng ít.

- Ảnh hưởng của nồng độ.

Nồng độ càng lớn thì hấp phụ càng nhiều tuy nhiên tốc độ hấp phụ chậm hơn sự tăng nồng độ.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt, nên nhiệt độ càng thấp thì kết tủa hấp phụ tạp chất càng nhiều.

- Ảnh hưởng của bản chất chất bị hấp phụ.

Trong cùng điều kiện, đối với một kết tủa, các ion khác nhau bị hấp phụ khác nhau tùy thuộc vào bản chất của chúng. Các ion tạo được với ion của kết tủa hợp chất càng ít tan thì bị hấp phụ càng nhiều, do đó chính ion của kết tủa bị hấp phụ nhiều nhất.

Điều kiện kết tủa cũng ảnh hưởng đến sự hấp phụ. Đối với kết tủa vô định hình như $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ thì được kết tủa từ dung dịch loãng và nguội. Nhưng đối với các

kết tủa tinh thể kiểu BaSO_4 , PbSO_4 , CaC_2O_4 v.v... nếu được làm kết tủa chậm từ dung dịch loãng và nóng thì tinh thể thu được sẽ lớn hơn khi ta kết tủa nhanh từ dung dịch nguội và đặc. Khi để lâu các kết tủa tinh thể trong các điều kiện thích hợp thì kết tủa sẽ có kích thước lớn hơn, hoàn chỉnh hơn, lượng tạp chất bị hấp phụ ít hơn.

Cộng kết trong. Có hai loại cộng kết trong là cộng kết do phản ứng giữa kết tủa với thuốc thử dư và cộng kết đồng hình.

Thuộc loại cộng kết thứ nhất là trường hợp kết tủa ion Zn^{2+} bằng dung dịch $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Trong trường hợp này ion K^+ dư sẽ cùng với các ion Zn^{2+} tạo thành kết tủa $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Khả năng cộng kết tủa như thế của ion kim loại kiềm phụ thuộc vào kích thước và độ bị hidrat hóa của nó. Ion càng nhỏ và bị hidrat hóa càng yếu thì càng dễ nhập vào mạng lưới tinh thể của kết tủa. Mức độ dễ bị hidrat hóa của các ion kim loại kiềm tăng theo chiều:



vì vậy ion Cs^+ dễ bị cộng kết hơn cả.

Nguyên nhân của cộng kết đồng hình là do kết tủa và tạp chất là những chất đồng hình với nhau, nghĩa là chúng thuộc những chất có khả năng kết tinh cùng trong một mạng lưới tinh thể. Ví dụ, phen nhôm không màu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ đồng hình với phen crom $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ có màu tím, khi cho chúng cùng kết tinh thì thu được những tinh thể có màu tím đậm nhạt tùy theo nồng độ tương đối của chúng.

Thông thường thì những ion kim loại có số phối trí và bán kính gần bằng nhau dễ thay thế nhau trong mạng lưới và không làm giảm độ bền của mạng lưới. Thí dụ Ra^{2+} (1,25Å) có bán kính gần bằng bán kính của Ba^{2+} (1,43Å) vì thế trong dung dịch Ba^{2+} tuy chỉ có chứa một lượng rất nhỏ Ra^{2+} nhưng khi làm kết tủa BaSO_4 bằng dung dịch axit sunfuric loãng thì kết tủa RaSO_4 sẽ cùng kết tủa với BaSO_4 . Ion Ca^{2+} (1,05Å) có bán kính nhỏ hơn nên không thể cùng kết tinh trong một mạng lưới.

Cộng kết cơ học

Những tinh thể của kết tủa mới hình thành thường chưa có mạng tinh thể hoàn chỉnh, nên thường có các khe hở hoặc chỗ trống chứa đầy nước có nhiều tạp chất. Ngoài ra, những tinh thể nhỏ khi kết hợp với nhau cũng chứa những tạp chất ở giữa. Các hiện tượng đó gọi là cộng kết cơ học.

Nội hấp

Trong quá trình tinh thể lớn lên các tạp chất do chúng mới hấp phụ khi mới hình thành có thể đi vào bên trong những tinh thể lớn. Hiện tượng đó gọi là nội hấp. Trong trường hợp này thứ tự trộn lẫn thuốc thử ảnh hưởng đến sự hấp phụ của kết tủa. Thí dụ khi thêm dần dung dịch H_2SO_4 vào dung dịch BaCl_2 thì trong quá trình tinh thể BaSO_4 lớn lên, các ion Ba^{2+} còn trong dung dịch sẽ bị hấp phụ và kéo theo chúng các ion Cl^- . Ion SO_4^{2-} của thuốc thử sẽ đẩy các ion Cl^- đã bị hấp phụ, nhưng một lượng nào đó của Cl^- vẫn còn bị hấp phụ. Ngược lại, nếu thêm dần dung dịch BaCl_2 vào dung dịch H_2SO_4 thì tinh thể BaSO_4 trong quá trình lớn lên sẽ hấp phụ các ion SO_4^{2-} còn dư và kéo theo cation có trong dung dịch.

Kết tủa theo

Có những ion chỉ có thể kết tủa trên bề mặt kết tủa của ion khác khi để lâu kết tủa đó trong dung dịch. Thí dụ, nếu đem lọc ngay CuS được kết tủa bằng H_2S từ dung

dịch muối Cu(II) có lẫn ion Zn^{2+} thì được CuS tinh khiết. Nhưng nếu để lâu kết tủa CuS trong dung dịch thì kết tủa đó sẽ lẫn ZnS , vì nồng độ của ion S^{2-} bị hấp phụ trên bề mặt kết tủa tăng dần lên có thể làm kết tủa ZnS .

Cách làm giảm cộng kết

Như trên đã thấy, cộng kết và kết tủa theo là những nguyên nhân làm bẩn kết tủa. Do đó, khi tiến hành kết tủa phải tìm cách ngăn ngừa hoặc hạn chế các nguyên nhân đó.

Để làm giảm cộng kết ngoài, cần làm giảm diện tích bề mặt kết tủa, tức là tìm điều kiện kết tủa để tạo nên các tinh thể lớn. Quá trình kết tủa gồm hai giai đoạn: giai đoạn tạo mầm tinh thể và giai đoạn mầm tinh thể lớn dần lên. Muốn thu được kết tủa có tinh thể lớn phải tạo điều kiện giảm số mầm tinh thể. Như vậy, trong quá trình kết tủa phải làm sao giữ dung dịch ở trạng thái ít quá bão hòa để dung dịch không thể có nhiều tinh thể được tạo thành trong cùng một lúc. Để cho dung dịch ít quá bão hòa thì:

- Dung dịch chất định kết tủa và dung dịch thuốc thử phải khá loãng.
- Cần thêm từ từ từng giọt thuốc thử vào dung dịch chứa ion cần kết tủa, đặc biệt khi bắt đầu tiến hành kết tủa.
- Cần khuấy đều dung dịch trong quá trình kết tủa để tránh hiện tượng quá bão hòa từng chỗ.
- Làm tăng độ tan của kết tủa, vì độ tan càng lớn thì mức độ quá bão hòa càng nhỏ.

Thí dụ, để kết tủa ion Ca^{2+} dưới dạng kết tủa tinh thể CaC_2O_4 , thì người ta thường thêm axit HNO_3 vào dung dịch phân tích để làm tăng độ tan của kết tủa trước khi thêm thuốc thử là dung dịch axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Sau khi thêm thuốc thử vào dung dịch phân tích đã được đun nóng trước, người ta thêm dần từng giọt dung dịch NH_3 vào đồng thời khuấy đều hỗn hợp đến khi pH của dung dịch là 5,5; làm như vậy thì kết tủa CaC_2O_4 sẽ kết tủa hoàn toàn và tạo nên những tinh thể đủ lớn. Nhưng dù sao vẫn còn một ít tinh thể có kích thước rất nhỏ có thể lọt qua giấy lọc, vì vậy người ta thường để yên kết tủa trong dung dịch qua một đêm, làm cho tinh thể nhỏ tan ra lại kết tủa vào tinh thể lớn làm chúng có kích thước tăng lên nữa. Quá trình này được gọi là quá trình làm muối kết tủa.

Sự cộng kết phụ thuộc vào bản chất của ion bị cộng kết, do đó, có thể làm giảm sự cộng kết bằng cách thay đổi bản chất của ion. Chẳng hạn khử ion Fe^{3+} thành ion Fe^{2+} để nó ít cộng kết với BaSO_4 , hoặc dùng chất tạo phức để tạo phức nhằm che ion bị cộng kết.

Cộng kết là quá trình thuận nghịch, nên có thể rửa kết tủa nhiều lần bằng dung dịch thích hợp để loại bớt chất bị cộng kết.

Đối với trường hợp cộng kết trong, tạp chất nằm trong lòng kết tủa, nên không loại được bằng cách rửa. Trong trường hợp này ta nên kết tủa lại nhiều lần, vì mỗi lần kết tủa lại lượng tạp chất sẽ giảm đi. Thí dụ, để loại bớt ion Mg^{2+} cộng kết trong kết tủa CaC_2O_4 , người ta hòa tan kết tủa đó trong dung dịch HCl , sau đó trung hòa axit để kết tủa lại CaC_2O_4 . Sau mỗi lần kết tủa lại nồng độ ion Mg^{2+} sẽ giảm đi đáng kể. Nếu kết tủa lại vài lần thì thường thu được kết tủa tinh khiết.

7.5. Kết tủa phân đoạn

Nếu hai ion X_1 và X_2 cùng tạo với ion M hai hợp chất ít tan có tích số tan khác nhau nhiều thì ta có thể tiến hành kết tủa lần lượt từng ion một.

Thí dụ, các anion Cl^- và I^- cùng tạo với cation Ag^+ hai kết tủa ít tan:



Nếu trong dung dịch có đủ lượng ion Ag^+ để AgI và $AgCl$ cùng kết tủa, thì theo quy luật tích số tan, ta có thể viết:

$$[Ag^+][I^-] = 8,3 \cdot 10^{-17} \quad (a)$$

$$[Ag^+][Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad (b)$$

Chia (a) cho (b) sẽ được:

$[I^-]/[Cl^-] = 4,66 \cdot 10^{-7}$ tức là, khi trong dung dịch có cả hai kết tủa AgI và $AgCl$ thì tỷ số $[I^-]/[Cl^-]$ luôn luôn bằng $4,6 \cdot 10^{-7}$.

Nếu nồng độ Ag^+ trong dung dịch chỉ đủ để kết tủa AgI thì khi $[I^-]$ chưa giảm xuống đến giá trị $4,66 \cdot 10^{-7} [Cl^-]$ thì $AgCl$ chưa kết tủa. Hay nói cách khác, khi $AgCl$ kết tủa thì AgI đã kết tủa thực tế hoàn toàn. Giả thiết nồng độ ban đầu của Cl^- lớn gấp 100 lần nồng độ của I^- . Khi Cl^- bắt đầu kết tủa, nồng độ I^- đã giảm xuống còn:

$4,66 \cdot 10^{-7} C_{Cl}$ vì $C_{Cl} = 10^2 C_{I^-}$, nên khi $AgCl$ bắt đầu kết tủa thì nồng độ I^- đã giảm xuống chỉ còn:

$$\frac{4,66 \cdot 10^{-7} C_{Cl}}{10^{-2} C_{Cl}} \cdot 100 = 0,0047 \% C_{I^-}$$

tức là có thể coi như ion I^- đã kết tủa hoàn toàn. Như vậy, là có thể lần lượt kết tủa các ion I^- và Cl^- từ hỗn hợp của chúng bằng ion Ag^+ . Sự làm kết tủa hai ion bằng một ion thứ ba gọi là sự kết tủa phân đoạn.

Thí dụ: cho dung dịch hỗn hợp ion Cl^- nồng độ 0,1M và CrO_4^{2-} nồng độ 0,01M. Tính nồng độ của ion Cl^- còn lại trong dung dịch khi thêm dung dịch Ag^+ vào hỗn hợp đó đến khi Ag_2CrO_4 (màu đỏ nâu) bắt đầu kết tủa. Biết các tích số tan $T_{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ và $T_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Theo quy luật tích số tan, khi cả $AgCl$ và Ag_2CrO_4 cùng kết tủa thì:

$$[Ag^+][Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad (a)$$

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12} \quad (b)$$

hoặc $[Ag^+] \sqrt{[CrO_4^{2-}]} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 10^{-6} \quad (c)$

Chia (a) cho (c), ta có: $\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$

Khi Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa, $[CrO_4^{2-}] = 0,01$, nên $[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l tức là bằng 0,018% nồng độ ban đầu của Cl^- . Như vậy có thể kết tủa phân đoạn Cl^- và CrO_4^{2-} hay là dùng ion CrO_4^{2-} làm chất chỉ thị cho sự kết tủa hoàn toàn ion Cl^- bằng ion Ag^+ .

7.6. Kết tủa keo

Có những trường hợp khi tích số nồng độ của các ion tạo kết tủa đã vượt quá giá trị của tích số tan nhưng kết tủa không được tạo thành và lắng xuống mà tạo thành một dung dịch những hạt nhỏ lơ lửng trong dung môi gọi là *dung dịch keo*.

Khác với các dung dịch thực, dung dịch keo bị đục dưới ánh sáng phản chiếu, đặc biệt khi quan sát các dung dịch keo trên một nền màu sẫm. Sở dĩ như vậy, vì các hạt keo có kích thước lớn hơn kích thước các phần tử dung môi rất nhiều và các hạt keo đó có khả năng phân tán các tia sáng. Tuy vậy, kích thước các hạt keo vẫn còn nhỏ, nên khi lọc chúng có thể lọt qua giấy lọc. Nguyên nhân chất kết tủa tạo thành các dung dịch keo mà không tạo thành kết tủa là do các hạt keo tích điện. Thí dụ trong quá trình kết tủa AgCl , nếu thêm lượng dư dung dịch AgNO_3 vào dung dịch NaCl thì các hạt AgCl sẽ hấp phụ ion Ag^+ : $(\text{AgCl})_x\text{Ag}_y^{y+}$, các cation này cùng mang điện tích dương nên đẩy nhau, kết tủa vì thế không lớn lên được. Muốn kết tủa AgCl vón lại lắng xuống, thì phải trung hòa bớt điện tích dương, bằng cách thêm vào chất điện ly thích hợp (thí dụ: thêm dung dịch HNO_3 loãng và đun nóng dung dịch để các anion NO_3^- trung hòa các điện tích dương của các hạt keo). Khi thêm chất điện ly thích hợp vào, các hạt keo sẽ kết hợp lại và kết tủa lắng xuống, hiện tượng đó gọi là sự đông tụ keo. Khi keo đông tụ, dung dịch trở nên trong suốt.

Những chất ưa nước như silic oxit (SiO_2) thường có khuynh hướng tạo nên các dung dịch keo vì các hạt keo không những bền do mang điện tích cùng dấu mà còn bị bao bọc bởi một lớp vỏ dung môi. Do đó, dung dịch keo SiO_2 sau khi đã được axit hóa bằng dung dịch HCl , phải được đun đến cạn khô thậm chí trong một số trường hợp phải nung ở nhiệt độ cao trên 100°C thì lớp vỏ hidrat bọc keo mới bị phá vỡ.

Cũng có thể làm đông tụ keo bằng cách thêm vào dung dịch đó một dung dịch keo khác tích điện trái dấu, chẳng hạn để làm đông tụ keo H_2SiO_3 là keo âm, người ta thêm gelatin vào vì nó là keo dương.

Khi rửa kết tủa keo, chất điện ly dùng làm chất đông tụ keo bị loại bớt một phần, kết tủa có thể trở lại trạng thái keo, hiện tượng này được gọi là sự *tái keo* hoặc sự *pepti hóa*. Để tránh hiện tượng này khi rửa các kết tủa keo người ta thường chọn chất điện ly thích hợp để rửa kết tủa.

CHƯƠNG 8

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

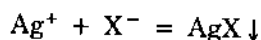
8.1. Nguyên tắc chung của phương pháp

Phương pháp chuẩn độ kết tủa dựa trên việc sử dụng các phản ứng tạo thành các hợp chất khó tan (kết tủa). Các phản ứng kết tủa được sử dụng đó phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Kết tủa được tạo thành trong phản ứng chuẩn độ phải thực tế không tan, tức là phản ứng phải hoàn toàn và theo một tỉ lệ lượng xác định.
- Tốc độ tạo thành kết tủa phải đủ lớn, tức là không tạo thành dung dịch quá bão hòa.
- Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là ảnh hưởng của các quá trình cộng kết, hấp phụ, kết tủa theo phải không đáng kể.
- Phải có chất chỉ thị thích hợp để xác định được điểm tương đương.

Tuy số lượng các phản ứng kết tủa rất nhiều nhưng chúng thường không thỏa mãn các yêu cầu trên, nên đa số các phản ứng đó chỉ được áp dụng trong phân tích định tính còn rất ít được áp dụng trong phân tích định lượng. Trong thực tế phân tích, người ta thường chỉ sử dụng các phương pháp chuẩn độ kết tủa sau:

- Phương pháp bạc, trong đó dùng dung dịch chuẩn AgNO_3 để chuẩn độ các ion halogenua Cl^- , Br^- , I^- và thioxianat SCN^- .



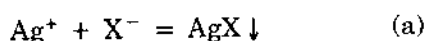
Ngoài ra còn dùng phương pháp kết tủa tạo thành các muối ít tan của Hg(I) như Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2 và phản ứng tạo thành kết tủa $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Nhưng ở đây chúng ta

chỉ xét đến phương pháp bạc là phương pháp chuẩn độ kết tủa có nhiều ứng dụng thực tiễn nhất.

8.2 Phương trình đường chuẩn độ các halogenua

Giả sử chuẩn độ V_0 ml dung dịch chứa anion halogenua X^- nồng độ C_0 (mol/l) bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ nồng độ C (mol/l).

Phương trình phản ứng chuẩn độ:



Khi thêm vào dung dịch phân tích V ml dung dịch chuẩn để (a) xảy ra thì các ion Ag^+ và X^- có nồng độ cân bằng liên hệ với nhau bằng các phương trình sau:

$$[Ag^+][X^-] = T_{AgX} \quad (1)$$

$$[X] + U = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (2)$$

$$[Ag^+] + U = \frac{C.V}{V_0 + V} \quad (3)$$

trong đó, U là số mol kết tủa ứng với 1 lít dung dịch.

Đặt $F = \frac{C.V}{V_0 + V}$ tức là phần lượng anion X^- đã được chuẩn độ rồi lấy (3) trừ đi (2) và nhân hai vế của phương trình nhận được với $\frac{C_0 V_0}{V_0 + V}$, ta được:

$$\frac{C.V - C_0 V_0}{C_0 V_0} = F - 1 = ([Ag^+] - [X^-]) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8.1)$$

hoặc
$$F - 1 = \left([Ag^+] - \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \right) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8.1')$$

Các phương trình (8.1) và (8.1') trên dùng để vẽ đường định phân tức là đường biểu diễn sự phụ thuộc của pAg (tức là $-\log[Ag^+]$ hoặc pX tức là $-\log[X^-]$) theo V hoặc theo F . Các phương trình đó là phương trình bậc 2 của $[Ag^+]$ hoặc $[X^-]$, nhưng chúng sẽ được đơn giản hóa trong từng giai đoạn của quá trình chuẩn độ.

Trước và xa điểm tương đương, do kết tủa khó tan, $[Ag^+]$ rất nhỏ so với $[X^-]$ có thể coi như không đáng kể, nên (8.1) được đơn giản hóa thành:

$$F - 1 = -[X^-] \cdot \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

hoặc
$$F - 1 = -\frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \frac{V_0 + V}{C_0 V_0}$$

$$[Ag^+] = \frac{T_{AgX}}{1 - F} \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8.2)$$

Tại điểm tương đương, tức là khi $CV = C_0V_0$, $F = 1$, ta có:

$$[Ag^+] = [X^-] = \frac{T_{AgX}}{[Ag^+]} \quad (8.3)$$

Sau và tương đối xa điểm tương đương khi lượng dư Ag^+ , X^- rất nhỏ, coi như không đáng kể, ta có:

$$F - 1 = [Ag^+] \frac{V_0 + V}{C_0V_0}$$

$$[Ag^+] = (F - 1) \frac{C_0V_0}{V_0 + V} \quad (8.4)$$

Rất sát điểm tương đương ta không bỏ qua được $[Ag^+]$ hoặc $[X^-]$, nên phải giải phương trình (8.1) hoặc (8.1').

Thí dụ. Vẽ đường định phân chuẩn độ 100 ml dung dịch NaCl 0,1 M bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1M.

Để vẽ đường định phân trong thí dụ này ta tính pAg hoặc pCl theo F .

Khi $F = 0,999$ ta áp dụng công thức (8.2) để tính pAg và từ pAg tính pCl.

Khi $F = 0,01$ ta dùng công thức (8.4). Ở rất sát điểm tương đương nếu muốn tính ta dùng các công thức (8.1) và (8.1').

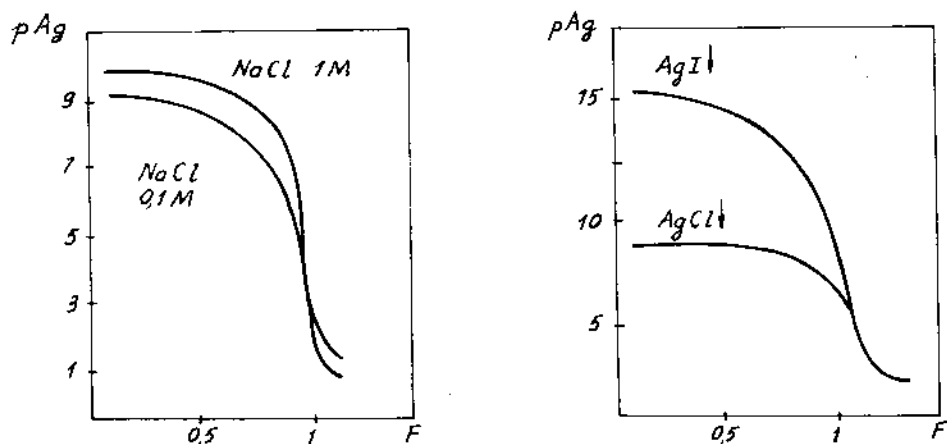
Trên bảng 8.1 là các giá trị đã tính được của pAg, pCl và pI khi chuẩn độ các dung dịch Cl^- , I^- bằng các dung dịch $AgNO_3$ cùng nồng độ.

Bảng 8.1. Chuẩn độ dung dịch Cl^- và I^- bằng các dung dịch $AgNO_3$ cùng nồng độ

F	Cl^- 0,1 M		Cl^- 1,0 M		I^- 0,1 M	
	pCl	pAg	pCl	pAg	pI	pAg
0,50	1,48	8,52	0,48	9,52	1,48	14,52
0,9	2,28	7,72	1,28	8,72	2,28	13,72
0,99	3,30	6,70	2,30	7,70	3,30	12,70
0,999	4,30	5,70	3,30	6,70	4,30	11,70
1,000	5,00	5,00	5,00	5,00	8,00	8,00
1,01	6,70	3,30	7,70	2,30	12,70	3,30
1,10	7,70	2,30	8,70	1,30	13,70	2,30
1,50	7,79	0,03	7,67	0,33	15,67	0,33

8.3. Đường định phân (xem hình 8.1)

Ta thấy các đường định phân các dung dịch Cl^- và I^- bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ cùng nồng độ là các đường có bước nhảy (theo pAg) tại vùng sát điểm tương đương và đường định phân đối xứng qua điểm tương đương. Tại điểm tương đương nồng độ của các ion tạo nên kết tủa bằng nhau. Nồng độ dung dịch càng lớn, tích số tan của kết tủa càng bé thì bước nhảy pAg tại điểm tương đương càng lớn.



Hình 8.1. Đường định phân các dung dịch Cl^- và I^- bằng các dung dịch chuẩn AgNO_3 cùng nồng độ.

8.4. Sai số chuẩn độ

Cũng như trong phương pháp trung hòa, để tính sai số chỉ thị ta sử dụng phương trình đường định phân là tiện lợi nhất.

Phương trình tổng quát để tính sai số chỉ thị là:

$$S = F_c - 1 = ([\text{Ag}^+]_c - [\text{X}^-]_c) \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8.5)$$

Phương trình đó có thể được đơn giản hóa. Nếu dùng chất chỉ thị kết thúc chuẩn độ trước điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = -[\text{X}^-]_c \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = -\frac{T_{\text{AgX}}}{[\text{Ag}^+]_c} \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8.6)$$

Nếu kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = [\text{Ag}^+]_c \frac{V_0 + V}{C_0 V_0} \quad (8.7)$$

Nếu kết thúc chuẩn độ ở sát điểm tương đương thì:

$$S = F_c - 1 = \left([\text{Ag}^+] - \frac{T_{\text{AgX}}}{[\text{Ag}^+]_c} \right) \frac{C_0 + C}{C_0 C} \quad (8.8)$$

Thí dụ 1

Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Cl^- 0,1 M bằng dung dịch chuẩn Ag^+ cùng nồng độ nếu kết thúc chuẩn độ khi $p\text{Ag} = 4,3$. Lấy tích số tan của AgCl là 10^{-10} .

Kết thúc chuẩn độ khi $p\text{Ag} = 4,3$ tức là khi $[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-5}$. Áp dụng phương trình (8.8), ta có:

$$S = \left(5 \cdot 10^{-5} - \frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-5}} \right) \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \cdot 0,1} = 9,6 \cdot 10^{-4}$$

tức là +0,1%.

Thí dụ 2

Chuẩn độ dung dịch NaCl 0,1M bằng dung dịch chuẩn AgNO₃ 0,1M. Muốn sai số chuẩn độ không vượt quá 0,2% thì phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pAg nào? Cho $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$.

Ta phải tính pAg khi $F - 1 = \pm 0,002$.

Khi $F - 1 = -0,002$.

$$-0,002 = \left([\text{Ag}^+]_c - \frac{10^{-10}}{[\text{Ag}^+]_c} \frac{0,1 + 0,1}{0,1.0,1} \right)$$

Giải ra, ta được $[\text{Ag}^+]_c = 1,0.10^{-6}$, tức pAg = 6,0.

Khi $F - 1 = +0,002$

$$+0,002 = \left([\text{Ag}^+]_c - \frac{10^{-10}}{[\text{Ag}^+]_c} \frac{0,1 + 0,1}{0,1.0,1} \right)$$

Giải ra, ta được $[\text{Ag}^+]_c = 10^{-4}$, tức pAg = 4.

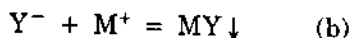
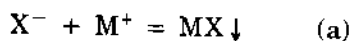
Vậy, phải kết thúc chuẩn độ trong khoảng pAg từ 4,0 đến 6,0 thì sai số không vượt quá 0,2%.

8.5. Chuẩn độ hỗn hợp

Trong một số trường hợp khi một ion, thí dụ Ag⁺, tạo được kết tủa với 2 hoặc 3 ion khác mà hợp chất khó tan được tạo thành có tích số tan khác nhau nhiều thì các kết tủa đó sẽ xuất hiện lần lượt hoặc ta nói chúng kết tủa phân đoạn và ta có thể tiến hành chuẩn độ phân đoạn, thí dụ chuẩn độ hỗn hợp Cl⁻ + Br⁻ hoặc Cl⁻ + Br⁻ + I⁻ bằng dung dịch chuẩn AgNO₃.

Phương trình đường định phân

Ta hãy lập phương trình đường định phân khi chuẩn độ V₀ ml dung dịch hỗn hợp 2 anion X⁻ có nồng độ mol C₀ và Y⁻ có nồng độ mol là C'₀ bằng dung dịch chuẩn M⁺ nồng độ C theo các phản ứng:



Sau khi thêm vào V ml dung dịch chuẩn, ta có các phương trình sau:

$$[\text{M}^+][\text{X}^-] = T_{\text{MX}} \quad (1)$$

$$[\text{M}^+][\text{Y}^-] = T_{\text{MY}} \quad (2)$$

$$[\text{X}^-] + U_{\text{X}} = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (3)$$

$$[\text{Y}^-] + U_{\text{Y}} = \frac{C'_0 V_0}{V_0 + V} \quad (4)$$

$$[\text{M}^+] + U_{\text{X}} + U_{\text{Y}} = \frac{CV}{V_0 + V} \quad (5)$$

trong đó U_X và U_Y là số mol của các kết tủa MX và MY ứng với 1 lít dung dịch. Lấy phương trình (5) trừ đi các phương trình (4) và (3), ta có:

$$[M^+] - [X^-] - [Y^-] = \frac{CV - C_o V_o - C'_o V_o}{V_o + V} \quad (6)$$

Đưa $F = \frac{CV}{C_o V_o}$ vào bằng cách nhân cả hai vế với $\frac{V_o + V}{C_o V_o}$ ta có phương trình đường định phân:

$$F - 1 = \frac{C'_o}{C_o} + ([M^+] - [X^-] - [Y^-]) \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (8.9)$$

hoặc

$$F - 1 = \frac{C'_o}{C_o} + \left([M^+] - \frac{T_{MX}}{[M^+]_c} - \frac{T_{MY}}{[M^+]} \right) \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (8.10)$$

Phương trình (8.10) được dùng để tính sai số chuẩn độ:

$$S = F_c - 1 = \frac{C'_o}{C_o} + \left([M^+]_c - \frac{T_{MX}}{[M^+]_c} - \frac{T_{MY}}{[M^+]} \right) \frac{V_o + V}{C_o V_o} \quad (8.11)$$

Thí dụ

Chuẩn độ 100 ml dung dịch hỗn hợp KBr 0,1 M + KCl 0,1 M bằng dung dịch chuẩn $AgNO_3$ 0,1 M. Biết $T_{AgCl} = 10^{-10}$ và $T_{AgBr} = 10^{-12} + 10^{-12,4}$.

a) Nếu kết thúc chuẩn độ khi $pAg = 8,4$ thì bao nhiêu % lượng AgBr đã được chuẩn độ?

b) Nếu kết thúc chuẩn độ khi $pAg = 8,7$ thì sai số chuẩn độ là bao nhiêu?

Vì $T_{AgBr} \ll T_{AgCl}$ nên khi thêm $AgNO_3$ vào thì AgBr sẽ kết tủa trước với Br^- ứng với X^- và Cl^- ứng với Y^- trong các phương trình mới thiết lập ở trên đây.

a) Kết thúc chuẩn độ khi $pAg = 8,4$ tức là $[Ag^+] = 10^{-8,4}$. Áp dụng phương trình (8.10) ta có:

$$F - 1 = \frac{0,1}{0,1} + \left(10^{-8,4} - \frac{10^{-12,4}}{10^{-8,4}} - \frac{10^{-10}}{10^{-8,4}} \right) \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \cdot 0,1} = 1,45$$

tức là 145% lượng KBr được chuẩn độ, nghĩa là lượng KBr thực tế đã được chuẩn độ hoàn toàn và 45% lượng Cl^- đã được chuẩn độ.

b) Áp dụng công thức (8.11), ta có:

$$S = \frac{0,1}{0,1} + \left(10^{-8,4} - \frac{10^{-12,4}}{10^{-8,7}} - \frac{10^{-10}}{10^{-8,7}} \right) \frac{0,1 + 0,1}{0,1 \cdot 0,1} = -0,0004$$

tức 0,04%

8.6. Các chất chỉ thị dùng trong phương pháp bạc

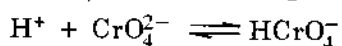
Phương pháp bạc là phương pháp chuẩn độ kết tủa được sử dụng rộng rãi nhất trong các phương pháp kết tủa. Trong phương pháp này người ta dùng dung dịch $AgNO_3$ làm dung dịch chuẩn để định phân các anion Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Trong phương pháp bạc có thể dùng một số cách để xác định điểm cuối.

Phương pháp Mohr

Nhà hóa học Mohr đề nghị sử dụng dung dịch CrO_4^{2-} làm chất chỉ thị để xác định các anion Br^- , Cl^- bằng dung dịch chuẩn nitrat bạc vì ion Ag^+ tạo với anion CrO_4^{2-} một kết tủa màu đỏ nâu. Kết tủa này có độ tan lớn hơn độ tan của AgCl và AgBr . Nếu thêm vào dung dịch phân tích một ít dung dịch chứa ion CrO_4^{2-} với nồng độ thích hợp và chuẩn Cl^- hoặc Br^- bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 thì AgCl hoặc AgBr sẽ kết tủa trước và đến khi Ag_2CrO_4 màu đỏ nâu (đỏ gạch) bắt đầu kết tủa thì AgCl và/hoặc AgBr đã kết tủa hoàn toàn. Ta hãy tính nồng độ ion CrO_4^{2-} trong dung dịch phải bằng bao nhiêu để Ag_2CrO_4 bắt đầu kết tủa tại điểm tương đương khi chuẩn độ Cl^- bằng dung dịch chuẩn Ag^+ . Vì $T_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$, nên tại điểm tương đương $[\text{Ag}^+] = 10^{-5}$. Nồng độ CrO_4^{2-} phải bằng:

$$\frac{T_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,02 \text{ M}$$

Nhưng với nồng độ này màu của cromat quá đậm, vì vậy người ta thường dùng nồng độ cromat là 0,005 M để sự xuất hiện màu đỏ gạch được rõ ràng. Phương pháp Mohr được dùng để định phân Cl^- và Br^- chứ không dùng để định phân I^- và SCN^- vì với các anion này sự hấp thụ xảy ra khá mạnh. Phương pháp Mohr được dùng để chuẩn độ ở những pH trong khoảng 6,5 ÷ 8,5 vì ở những pH thấp hơn nồng độ ion cromat sẽ giảm do tạo thành ion HCrO_4^- theo phản ứng:



còn ở những pH cao thì sẽ kết tủa Ag_2O khó tan màu đen.

Phương pháp FaJans

Phương pháp này còn được gọi là phương pháp chất chỉ thị hấp phụ do nhà hóa học người Ba Lan đề nghị năm 1926. Theo FaJans một số chất màu hữu cơ như fluorexein hoặc eosin khi bị hấp phụ ở dạng anion trên bề mặt kết tủa tích điện dương sẽ bị biến dạng và thay đổi màu. Nếu thêm một lượng nhỏ chất chỉ thị fluorexein vào dung dịch clorua cần chuẩn độ, thì trước điểm tương đương do AgCl hấp phụ ion Cl^- tích điện âm, nên các hạt kết tủa không hấp phụ anion Find⁻ của chất chỉ thị. Nhưng ngay sau điểm tương đương các hạt kết tủa AgCl sẽ hấp thụ cation Ag^+ tích điện dương, do đó sẽ hấp phụ anion của chất chỉ thị, nó bị biến dạng và đổi màu lục sang màu hồng. Chất chỉ thị này là một axit hữu cơ yếu có $\text{pK}_a = 8$, nên pH của dung dịch phân tích phải lớn hơn hay bằng 6,5 để anion Find⁻ phân li ra đủ làm chất chỉ thị đổi màu rõ rệt. Nhưng pH của dung dịch phân tích không được vượt quá 10 vì kết tủa Ag_2O màu đen hình thành sẽ ngăn cản việc nhận ra điểm cuối. Nếu thay fluorexein bằng eosin (tetrabromo- fluorexein) là axit mạnh hơn fluorexein thì có thể dùng chất chỉ thị này (eosin) để chuẩn độ bromua, iodua và thioxianat tại những pH thấp hơn (4 ÷ 2). Tuy vậy, ta không thể dùng eosin làm chất chỉ thị để chuẩn độ clorua vì anion của chất chỉ thị này có thể đẩy Cl^- bị hấp thụ yếu hơn ra khỏi kết tủa ngay khi còn nhiều clorua trong dung dịch.

Khi dùng các chất chỉ thị hấp phụ nồng độ các halogenua phải nằm trong khoảng 0,005 ÷ 0,025 M vì nếu dung dịch phân tích loãng quá thì sự chuyển màu của chất chỉ thị không rõ ràng, còn nếu dung dịch khá đặc thì kết tủa bạc halogenua dễ vón cục ở

gần điểm tương đương làm giảm hiệu ứng hấp phụ gây khó khăn cho việc chuyển màu của chất chỉ thị.

Phương pháp Volhard

Nhà hóa học người Đức Jacob Volhard đề nghị dùng dung dịch chứa ion Fe(III) làm chất chỉ thị để chuẩn độ ion Ag^+ bằng dung dịch thioxianat SCN^- . Khi chuẩn độ hết bạc, ngay sau điểm tương đương lượng dư rất nhỏ ion SCN^- của dung dịch chuẩn tạo với ion Fe^{3+} một phức màu đỏ máu FeSCN^{2+} làm dung dịch có màu hồng da cam trên nền kết tủa trắng AgSCN . Ưu điểm của phương pháp là tiến hành chuẩn độ được trong môi trường axit mạnh. Cần môi trường axit để chống sự thủy phân của ion Fe^{3+} . Phương pháp được áp dụng để chuẩn độ ngược 2 anion Cl^- và Br^- . Để xác định Cl^- , thêm vào dung dịch phân tích lượng dư dung dịch chuẩn AgNO_3 đã biết trước nồng độ. Lọc bỏ kết tủa AgCl rồi chuẩn độ lượng Ag^+ còn lại bằng dung dịch chuẩn thioxianat với chỉ thị là phen sắ (III). Để định phân Br^- , sau khi thêm vào lượng dư dung dịch chuẩn AgNO_3 ta không cần lọc bỏ kết tủa AgBr vì độ tan của AgBr nhỏ hơn của AgSCN nên cứ để AgBr kết tủa ngay trong dung dịch phân tích rồi chuẩn độ lượng ion Ag^+ bằng dung dịch chuẩn SCN^- với chất chỉ thị sắ (III).

CHƯƠNG 9

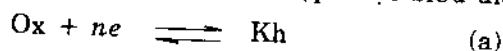
CHẤT OXI HÓA - KHỬ - PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ELECTRON

9.1. Định nghĩa

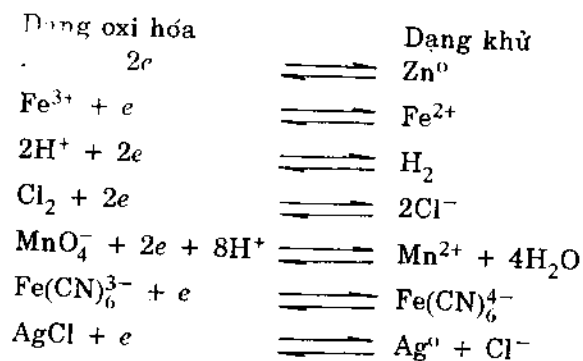
Chất oxi hóa là chất có khả năng nhận electron.

Chất khử là chất có khả năng cho electron.

Một chất oxi hóa sau khi đã nhận electron sẽ trở thành chất khử gọi là chất khử liên hợp với nó. Mỗi cặp oxi hóa - khử liên hợp được biểu diễn bằng phương trình:

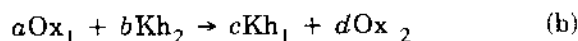


trong đó, Ox là chất oxi hóa; Kh là chất khử liên hợp với chất oxi hóa đó và n là số electron mà Ox nhận để trở thành Kh. Sau đây là một số thí dụ về cặp oxi hóa - khử liên hợp:

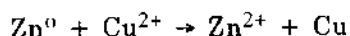


Electron không tồn tại ở trạng thái tự do trong dung dịch, do đó một chất chỉ thể hiện tính oxi hóa (hay khử) khi có một chất khử (hay oxi hóa) cho (hay nhận) electron của nó.

Phản ứng trao đổi electron giữa các chất tham gia phản ứng gọi là phản ứng oxi hóa - khử.

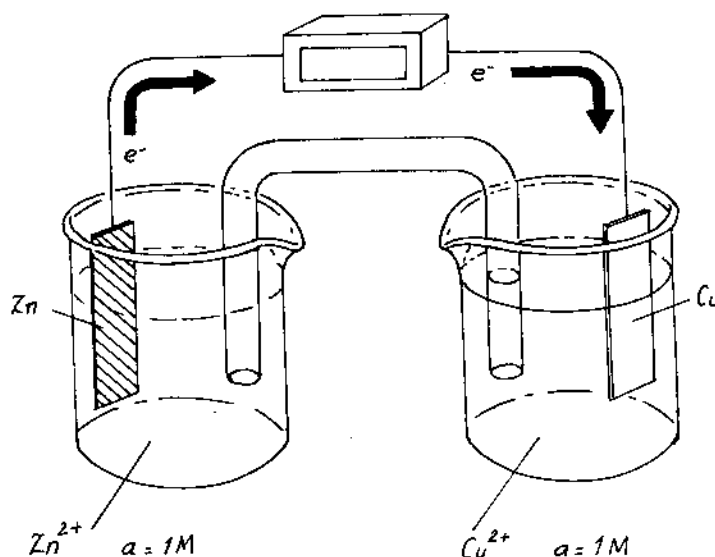


Thí dụ, khi nhúng một thanh kẽm kim loại Zn vào dung dịch đồng sunfat CuSO_4 sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa - khử giữa các ion Cu^{2+} và các nguyên tử Zn:



Trong phản ứng đó, các ion Cu^{2+} nhận 2 electron của các nguyên tử Zn, ta nói nguyên tử Zn bị oxi hóa thành ion Zn^{2+} còn ion Cu^{2+} bị khử thành nguyên tử đồng Cu. Phản ứng oxi hóa - khử đó có tính chất hóa học.

Chúng ta có thể tiến hành một thí nghiệm điện hóa để chứng tỏ rằng trong phản ứng trên có sự chuyển electron từ chất khử là kẽm kim loại sang chất oxi hóa là ion Cu^{2+} để cách xa kẽm, hay nói một cách khác là có một dòng điện một chiều từ chất oxi hóa là ion Cu^{2+} sang chất khử là nguyên tử kẽm.



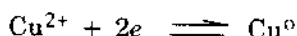
Hình 9.1. Hệ điện hóa oxi hóa - khử Cu^{2+} - Zn^0 .

Đổ vào một bình có hai ngăn cách nhau bằng một màng xốp (hình 9.1) dung dịch ZnSO_4 vào một ngăn và dung dịch CuSO_4 vào ngăn kia. Nồng độ của hai dung dịch bằng nhau. Nhúng vào dung dịch ZnSO_4 một điện cực là kẽm kim loại và vào dung dịch CuSO_4 một điện cực là bản đồng kim loại. Nối hai cực đó bằng một dây dẫn qua một điện kế.

Chiều quay của kim điện kế chứng tỏ rằng có một dòng điện đi từ cực đồng sang cực kẽm. Điều đó có nghĩa là thế bên cực đồng lớn hơn thế bên cực kẽm và có một số dòng electron chuyển từ cực kẽm sang cực đồng. Sau một thời gian, kim điện kế trở về vị trí không, trong hệ không còn dòng điện. Dem các dung dịch ra phân tích, thì thấy nồng độ dung dịch ZnSO_4 tăng lên, nồng độ dung dịch CuSO_4 giảm đi và cực kẽm sáng ra còn cực đồng được phủ bởi một lớp đồng kim loại. Điều đó chứng tỏ rằng nguyên tử Zn ở cực bị oxi hóa thành cation Zn^{2+} , tan vào dung dịch:



do đó, cực kẽm bị mòn đi và sáng ra và các ion Cu^{2+} trong dung dịch bị khử thành Cu nguyên tử bám vào cực đó:



Chiều của dòng điện trong thí nghiệm trên chứng tỏ rằng Cu^{2+} là chất oxi hóa trong hệ oxi hóa – khử liên hợp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ có thế cao hơn nên đã oxi hóa kẽm kim loại là chất khử của hệ $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ có thế thấp hơn.

9.2. Cường độ chất oxi hóa và chất khử

Một chất càng dễ nhận electron thì có tính oxi hóa càng mạnh, ngược lại một chất nhường electron càng dễ thì có tính khử càng mạnh. Trong một cặp oxi hóa – khử liên hợp nếu chất oxi hóa càng mạnh thì chất khử liên hợp là chất khử càng yếu và ngược lại.

Để so sánh cường độ các chất oxi hóa và khử có thể làm thí nghiệm điện hóa như trên, vì khi thế của cặp này lớn hơn thế của cặp kia, thì chất oxi hóa của cặp đầu mạnh hơn chất oxi hóa của cặp sau và ngược lại, chất khử của cặp sau mạnh hơn chất khử của cặp đầu. Thí dụ, trong thí nghiệm trên, vì thế của cực đồng lớn hơn thế của cực kẽm, do đó ion Cu^{2+} là chất oxi hóa mạnh hơn ion Zn^{2+} , còn Zn là chất khử mạnh hơn Cu.

Như vậy, thế của một cặp oxi hóa – khử liên hợp có thể dùng làm đại lượng đo cường độ của cặp đó. Để tiện so sánh thế của các cặp oxi hóa – khử liên hợp khác nhau ta phải đo thế của chúng trong những điều kiện như nhau.

Thế của một cặp oxi hóa – khử liên hợp được xác định bằng phương pháp Nernst. Đối với hệ liên hợp đơn giản:



phương trình Nernst là:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}} \quad (9.1)$$

trong đó: E là thế oxi hóa – khử (đo bằng von, V);

R là hằng số khí (8,331 jun);

T là nhiệt độ tuyệt đối;

F là điện tích Faraday (96500 C);

n là số electron trao đổi;

E^0 là giá trị của E khi biểu thức sau logarit bằng 1;

a_{Ox} và a_{Kh} là hoạt độ của dạng oxi hóa và dạng khử của hệ liên hợp.

Nếu thay R, F bằng giá trị của chúng, đổi logarit tự nhiên sang logarit thập phân thì phương trình Nernst ở 25°C có dạng:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}} \quad (9.2)$$

Trong trường hợp tổng quát, nếu một hệ oxi hóa – khử liên hợp được biểu diễn bằng phương trình:



thì phương trình Nernst có dạng sau:

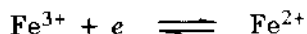
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_A^n a_C^c \dots}{a_M^m a_N^n \dots}$$

hoặc

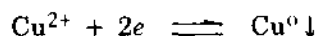
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_A^n a_C^c \dots}{a_M^m a_N^n \dots} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C}) \quad (9.3)$$

trong đó (phương trình (c)), B là chất rắn, hoạt độ của nó được coi bằng 1, nên không có mặt trong phương trình Nernst.

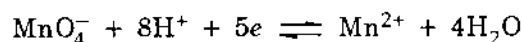
Sau đây là những thí dụ về một số hệ oxi hóa – khử liên hợp đối với một số hệ:



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$



$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$



$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}^5}$$

Trong phương trình của hệ MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ không có hoạt độ của nước vì nước là dung môi, hoạt độ của nó là hằng số, nên được đưa vào đại lượng E^0 .

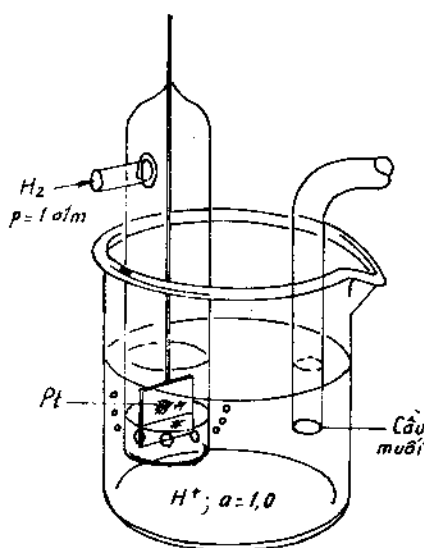
Trong phương trình Nernst, đại lượng E^0 là hằng số và được gọi là thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn, E^0 chỉ phụ thuộc vào bản chất của hệ oxi hóa – khử liên hợp chứ không phụ thuộc vào hoạt độ của dạng oxi hóa và dạng khử của cặp. Vì vậy, có thể dựa vào đại lượng thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn E^0 của các cặp để so sánh cường độ của chất oxi hóa và chất khử của các cặp.

Trong thực tế ta không thể xác định được giá trị tuyệt đối thế của một cặp oxi hóa – khử liên hợp mà chỉ xác định được giá trị tương đối của nó so với cặp khác. Vì vậy để so sánh thế của các cặp oxi hóa – khử liên hợp với nhau thì cần phải xác định giá

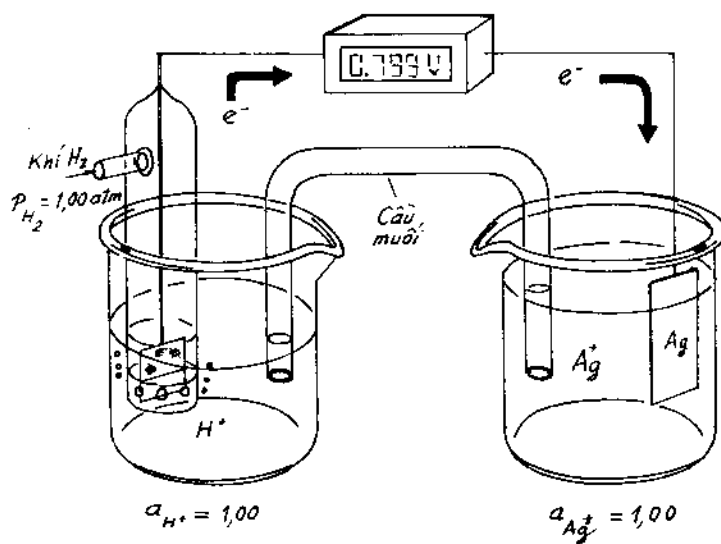
trị tương đối thế của các cặp đó so với thế của một cặp oxi hóa - khử liên hợp được quy ước dùng làm chuẩn có giá trị thế bằng không.

Người ta quy ước thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của cặp $2\text{H}^+/\text{H}_2$ bằng không, và để đo thế oxi hóa khử tiêu chuẩn của các cặp khác người ta đã chế ra cực hidro tiêu chuẩn.

Cực hidro tiêu chuẩn là hệ gồm có một bản Pt phủ một lớp muối Pt tinh khiết (để có thể hấp phụ lên lớp đó khí H_2 đến bão hòa) nhúng vào dung dịch axit HCl có hoạt độ ion $\text{H}^+ = 1$ bão hòa khí hidro và áp suất riêng phần của khí hidro là 1 atm. Trên hình 9.2 là một cực hidro tiêu chuẩn thường được sử dụng trong các phòng thí nghiệm để xác định thế tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa khử liên hợp.

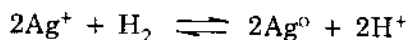


Hình 9.2. Cực hidro tiêu chuẩn.



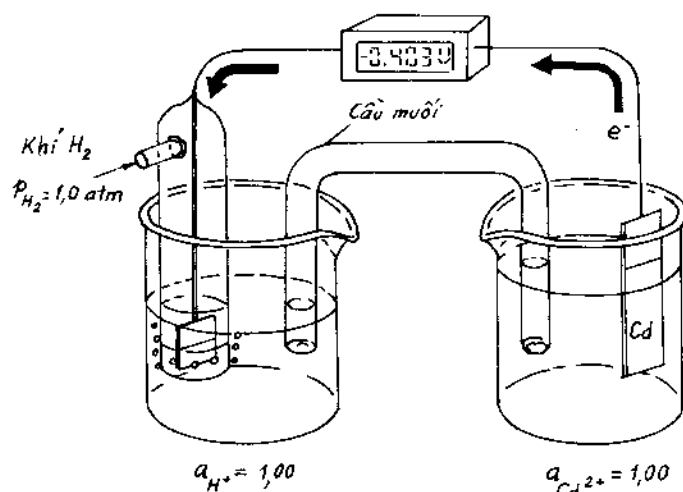
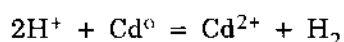
Hình 9.3. Hệ điện hóa gồm cực Ag^+/Ag^0 và cực hidro tiêu chuẩn.

Để xác định thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của cặp Ag^+/Ag^0 , người ta thiết lập một hệ điện hóa gồm cực hidro tiêu chuẩn và cực bạc là một hệ điện cực bạc kim loại nhúng vào dung dịch muối bạc có hoạt độ $a_{\text{Ag}^+} = 1 \text{ mol/l}$. Nối hai cực bằng một cầu muối là dung dịch aga-aga bão hòa chất điện li là KNO_3 để dẫn điện (hình 9.3). Do thế hiệu của hai cực đó được giá trị 0,799 V. Vì thế của cực hidro tiêu chuẩn bằng 0, nên thế của cực bạc là +0,799 V. Dấu "+" chỉ rằng thế của cặp Ag^+/Ag^0 lớn hơn thế của cặp $2\text{H}^+/\text{H}_2$, vì trong phản ứng ion Ag^+ oxi hóa H_2 theo phương trình:



Thế của cặp $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0 = -0,403 \text{ V}$. Dấu trừ chỉ thế của cặp này thấp hơn thế của cực hidro tiêu chuẩn, hay nói cách khác trong thí nghiệm điện hóa (hình 9.4) electron di chuyển từ bên phía cực cadimi sang phía cực hidro tiêu chuẩn, nghĩa là phản ứng xảy

ra như sau:



Hình 9.4. Hệ điện hóa gồm cực hidro tiêu chuẩn và cực $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$.

9.3. Những yếu tố ảnh hưởng đến thế oxi - khử. Thế oxi hóa khử tiêu chuẩn điều kiện

Trong thực tế chất oxi hóa và chất khử của một cặp liên hợp thường tham gia vào những phản ứng khác, như phản ứng axit - bazơ, phản ứng tạo phức, phản ứng kết tủa. Do đó, đối với các chất oxi hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện để đặc trưng cho cường độ của chúng nằm trong những điều kiện cụ thể.

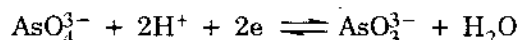
9.3.1. Ảnh hưởng của độ axit

Khi ion H^+ tham gia vào quá trình oxi hóa - khử và qui ước thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn là thế xác định trong điều kiện tỉ số hoạt độ dạng oxi hóa và dạng khử bằng 1, thì thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Thế tiêu chuẩn E^0 ghi trong các tài liệu chuyên khảo thường là thế được xác định khi hoạt độ H^+ bằng 1 mol/l tức là khi $\text{pH} = 0$. Từ E^0 đó có thể suy ra thế tiêu chuẩn ở các pH khác, gọi là thế tiêu chuẩn điều kiện E'_0 .

Thí dụ. Tính thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ trong môi trường hidro cacbonat, nghĩa là trong dung dịch có $\text{pH} = 8,0$, biết thế tiêu chuẩn của cặp đó E^0 trong dung dịch có $\text{pH} = 0$ là $+0,57 \text{ V}$.

Đối với cặp oxi hóa - khử này, có thể xảy ra phản ứng:



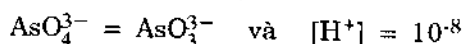
Thế oxi hóa - khử của cặp tuân theo phương trình:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log a_{\text{H}^+}^2 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{\text{AsO}_4}}{a_{\text{AsO}_3}}$$

Để đơn giản hóa từ nay trong phương trình Nernst ta thay hoạt độ bằng nồng độ, vậy:

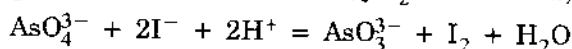
$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{H}^+]^2 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

Thế tiêu chuẩn điều kiện, khi pH = 8 là thế khi:

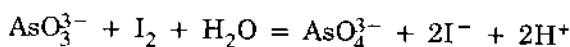


$$E'_0 = E^0 + \frac{0,059}{2} \log (10^{-8})^2 = 0,57 + \frac{0,059}{2} (-8 \times 2) = +0,10 \text{ V}$$

Như vậy, khi pH càng tăng thì thế tiêu chuẩn càng giảm, nghĩa là khả năng oxi hóa của AsO_4^{3-} giảm khi pH tăng, còn khả năng khử của AsO_3^{3-} lại tăng cùng với pH của dung dịch. Chính vì thế, nên khi pH = 0, thì $E'_0 = +0,57\text{V}$, do đó ion AsO_4^{3-} có thể oxi hóa được I^- lên I_2 , vì thế tiêu chuẩn của cặp I_2/I^- nhỏ hơn, bằng +0,54 V.



Nhưng trong dung dịch NaHCO_3 pH = 8, thì I_2 lại oxi hóa được AsO_3^{3-} lên AsO_4^{3-} , vì, như trên đã tính, tại pH đó thế tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ giảm đi chỉ còn bằng 0,11 V:



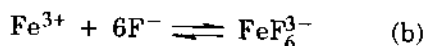
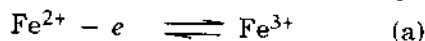
9.3.2. Ảnh hưởng của phản ứng tạo phức

Khi dạng oxi hóa hoặc dạng khử của một cặp liên hợp tham gia vào phản ứng tạo phức, thì cường độ oxi hóa – khử của chúng cũng thay đổi. Chúng ta hãy xét các thí dụ sau.

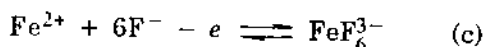
Thí dụ 1.

Tính thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Fe(III)/Fe(II) trong điều kiện khi dung dịch có dư florua F^- để tạo phức FeF_6^{3-} có hằng số bền tổng cộng $\beta_{1,6} = 10^{16}$. Thế tiêu chuẩn của cặp $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ khi không có sự tạo phức bằng $E^0 = +0,77\text{V}$.

Đối với hệ này, có khả năng xảy ra hai phản ứng:



Cộng (a) và (b) với nhau:



Trong thực tế Fe^{3+} tạo phức với F^- theo nhiều nấc, nhưng nếu trong dung dịch có lượng dư ion florua F^- , thì sắt chủ yếu tồn tại dưới dạng phức có số phối trí cao nhất FeF_6^{3-} , FeF_4^- , v.v...

Thế oxi hóa – khử của cặp Fe(III)/Fe(II) khi có mặt lượng dư ion F^- là:

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{F}^-]^6} = 1$$

trong đó, E'_0 là thế oxy hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện.

Theo phương trình trên thì $E'_0 = E$ khi $\frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]^6} = 1$

Tức là khi: $\frac{\beta_{1,6}[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^6}{[\text{Fe}^{2+}][\text{F}^-]^6} = 1$ vì $\frac{[\text{FeF}_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^6} = \beta_{1,6}$

Tức là $E'_0 = E$ khi: $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{\beta_{1,6}}$

Do đó: $E'_0 = E_0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

$$E'_0 = E_0 + 0,059 \log \frac{1}{\beta_{1,6}}$$

$$E'_0 = 0,77 + 0,059 \log \frac{1}{10^{16}} = -0,16 \text{ V}$$

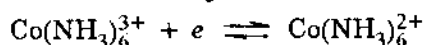
Như vậy, trong điều kiện khi môi trường có dư florua để tạo phức khá bền với ion Fe^{3+} thì khả năng oxy hóa của Fe(III) giảm đi, còn khả năng khử của Fe^{2+} lại tăng lên.

Thí dụ 2

Tính thế oxy hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Co(III)/Co(II) trong dung dịch có dư lượng amoniac để tạo phức $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ có $\beta_{1,6}^{\text{III}} = 10^{35,2}$ và $\text{Co(NH}_3)_6^{2+}$ có $\beta_{1,6}^{\text{II}} = 10^{4,4}$. Thế oxy hóa - khử tiêu chuẩn của cặp $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ khi không có sự tạo phức là $E^0 = +1,84 \text{ V}$.

Nếu không có sự tạo phức, thế của cặp $\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ được xác định bằng phương trình: $E = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$ với $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = +1,84 \text{ V}$

Nhưng trong dung dịch có dư NH_3 để tạo phức với hai dạng của cặp:



thì thế của cặp này được xác định bằng phương trình:

$$E = E'_0 + 0,059 \log \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}]}$$

Với E'_0 là thế oxy hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện là thế khi tỉ số $\frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}]} = 1$

Phối hợp biểu thức đó với các biểu thức của các hằng số bền của hai dạng phức:

$$\beta_{1,6}^{\text{III}} = \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6} = 10^{35,2}$$

$$\beta_{1,6}^{\text{II}} = \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6} = 10^{4,4}$$

ta suy ra:

$$\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = \frac{\beta_{1,6}^{\text{II}}}{\beta_{1,6}^{\text{III}}} = \frac{10^{4,4}}{10^{35,2}}$$

Vậy

$$E'_0 = E^0 + 0,059 \log \frac{\beta_{1,6}^{\text{II}}}{\beta_{1,6}^{\text{III}}}$$

$$= +1,84 + 0,059 \log 10^{-30,8} = +0,05 \text{ V}$$

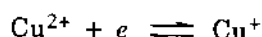
Trong môi trường có dư NH_3 để tạo phức rất bền với ion Co^{3+} và phức kém bền với ion Co^{2+} , thì khả năng oxi hóa của Co(III) giảm đi trong khi đó khả năng khử của Co(II) tăng lên.

9.3.3. Ảnh hưởng của phản ứng kết tủa

Cũng giống như trường hợp trên, phản ứng kết tủa cũng làm thay đổi khả năng oxi hóa - khử của các chất.

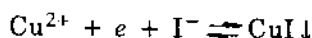
Thí dụ: Tính thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện của cặp Cu(II)/Cu(I) khi có dư anion I^- để tạo kết tủa CuI với ion Cu^+ , CuI có tích số tan $T_{\text{CuI}} = 10^{-12}$. Thế tiêu chuẩn của cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ khi không tạo kết tủa CuI là $+0,17 \text{ V}$.

Khi không có kết tủa CuI thì thế oxi hóa - khử của hệ:



được xác định bằng phương trình: $E = E^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$ với $E^0 = +0,17 \text{ V}$.

Khi có dư I^- để tạo kết tủa CuI với ion Cu^+ , thì thế của hệ:



được xác định theo phương trình $E = E'_0 + 0,059 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]$ trong đó E'_0 là thế E khi

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-] = 1, \text{ tức là khi } \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = \frac{1}{T_{\text{CuI}}}, \text{ do đó:}$$

$$E'_0 = E^0 + 0,059 \log (1/T_{\text{CuI}}) = 0,17 - 0,059 \log 10^{-12} = +0,86 \text{ V}$$

Như vậy, khi có mặt iodua thì khả năng oxi hóa của ion Cu^{2+} tăng lên nhiều.

9.4. Bảng oxi hóa - khử tiêu chuẩn và thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn điều kiện của một số cặp oxi hóa - khử liên hợp

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^0 hoặc E'_0 (V)
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+ 0,071
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	- 0,29
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+ 0,46
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,224

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^0 hoặc E^0_0 (V)
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+ 0,447
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+ 0,373
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}^0$	- 1,66
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	- 2,35
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	- 2,07
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}^0$	+ 1,50
$\text{AuCl}_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+ 0,99
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^-$	- 0,61
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}^0$	- 2,90
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}^0$	- 1,85
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}^0 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,32
$\text{BiCl}_4^- + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}^0 + 4\text{Cl}^-$	+ 0,16
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,087
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0,45
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1,52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	- 0,20
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	- 0,49
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}^0$	- 2,87
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,402
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	- 0,61
$\text{CdS} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	- 1,17
$\text{Ce}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ce}^0$	- 2,33
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	+ 1,44
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,36
$\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+ 0,88
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,45
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,19
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,38

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E_o hoặc E'_o (V)
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+ 1,84
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}^0$	- 0,28
$\text{Co(OH)}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^-$	- 0,73
$\text{Co(OH)}_3 + e \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+ 0,17
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	- 0,41
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}^0$	- 0,74
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}^0$	- 0,91
$\text{CrO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}^0 + 4\text{OH}^-$	- 1,2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}^0$	- 2,914
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+ 0,337
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+ 0,153
$\text{CuI} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + \text{I}^-$	- 0,185
$\text{Cu(CN)}_2^- + e \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + 2\text{CN}^-$	- 0,43
$\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0 + 4\text{NH}_3$	- 0,07
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,87
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	- 0,036
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	- 0,440
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	+ 0,356
$\text{Fe(OH)}_3 + e \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2\text{OH}^-$	- 0,56
$\text{FeS} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	- 0,95
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,828
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,77
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,85
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+ 0,792
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,268
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	- 0,04
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,536

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^0 hoặc E°_0 (V)
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	+ 0,545
$2HCl + 2e \rightleftharpoons I_2 + 2Cl^-$	+ 1,19
$2ICl_2 + 2e \rightleftharpoons 2I_2 + 4Cl^-$	+ 1,06
$2HIO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$	+ 1,45
$IO_3^- + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons HIO + 2H_2O$	+ 1,14
$IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+ 1,19
$IO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	+ 1,08
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	- 2,925
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	- 3,03
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	- 2,37
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+ 1,51
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	- 1,19
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,26
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 2,26
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,69
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	+ 0,99
$2HNO_2 + 6H^+ + e \rightleftharpoons N_2 + 4H_2O$	+ 1,44
$NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+ 0,80
$2NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+ 0,96
$NO_3^- + 6H_2O + 8e \rightleftharpoons NH_3 + 9OH^-$	- 0,12
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	- 0,23
$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni + 6NH_3$	- 0,49
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,229
$O_2 + 4H^+(10^{-7}) + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 0,815
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	+ 0,401
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1,77
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+ 2,07
$O_3 + H_2O + 2e \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$	+ 1,24

Phản ứng trao đổi electron của hệ	E^0 hoặc E^0_{ox} (V)
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,455
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,68
$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+ 1,2
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,72
$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	- 2,93
$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	- 0,48
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+ 0,14
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,09
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,36
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,0
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	- 0,93
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	- 0,91
$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	2,89
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,7628
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	- 2,216

9.5. Thế oxy hóa – khử của dung dịch chất oxy hóa và chất khử liên hợp

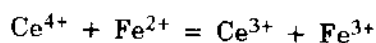
Thế oxy hóa – khử của hỗn hợp một cặp oxy hóa – khử liên hợp, chẳng hạn $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ thay đổi rất ít khi thêm vào hỗn hợp đó lượng nhỏ chất oxy hóa hoặc chất khử khác. Vì vậy, dung dịch loại này thường được gọi là *dung dịch đệm thế*, tương tự như gọi dung dịch của cặp axit bazơ liên hợp là dung dịch đệm pH.

Thí dụ

Tính thế oxy hóa – khử của dung dịch hỗn hợp Fe^{3+} 1M + Fe^{2+} 1M.

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77\text{V} (=E^0)$$

Nếu thêm vào 1 lit dung dịch hỗn hợp đó 0,1 mol Ce^{4+} và axit sunfuric để xảy ra phản ứng:



thì nồng độ Fe^{2+} giảm đi còn nồng độ Fe^{3+} tăng lên:

$$\text{Fe}^{3+} = 1 + 0,1 = 1,1 \text{ mol/l}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ mol/l}$$

và thế của dung dịch sẽ là:

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{1,10}{0,90} = +0,785$$

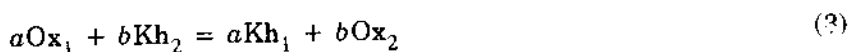
Như vậy, thế của dung dịch chỉ tăng 0,015 V khi nồng độ của Fe^{3+} và Fe^{2+} thay đổi khá nhiều.

9.6. Thế oxi hóa - khử của dung dịch chất oxi hóa và chất khử không liên hợp

Giả sử có hỗn hợp gồm chất oxi hóa Ox_1 của cặp liên hợp Ox_1/Kh_1 và chất khử Kh_2 của một cặp liên hợp khác Ox_2/Kh_2 ta có:



Nhân (1) với a và (2) với b , rồi cộng lại thì ta được phương trình phản ứng giữa Ox_1 và Kh_2 :



Nếu biết nồng độ ban đầu của các chất đó và giả thiết phản ứng xảy ra hoàn toàn, thì ta có thể tính được thế oxi hóa - khử của dung dịch.

Phương trình Nernst đối với hệ thứ nhất:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{b} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Kh}_1]} \quad (4)$$

Phương trình Nernst của hệ thứ hai:

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{a} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Kh}_2]} \quad (5)$$

Sau khi phản ứng xảy ra, trong dung dịch có mặt cả bốn chất Kh_1 , Ox_2 , Ox_1 và Kh_2 nên thế oxi hóa - khử của dung dịch thỏa mãn cả hai phương trình (4) và (5) và ta có thể tính được thế của dung dịch bằng một trong hai phương trình đó. Ta dùng phương trình nào là tùy thuộc vào việc ta tính được nồng độ cân bằng của dạng Ox và Kh của cặp nào trong hai cặp đó. Điều này tùy thuộc vào nồng độ ban đầu của các chất đã cho. Ta xét vài thí dụ.

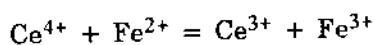
Thí dụ 1

Trường hợp chất Ox_1 dư so với chất khử Kh_2 (hoặc nồng độ đương lượng của Ox_1 lớn hơn nồng độ đương lượng của Kh_2)

Tính thế oxi hóa - khử của dung dịch hỗn hợp $[\text{Ce}^{4+}] = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{M}$ và $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1} \text{M}$.

Biết các thế tiêu chuẩn của hai cặp $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,55 \text{ V}$ và $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ V}$.

Ta biết Ce^{4+} oxi hóa Fe^{2+} hoàn toàn theo phương trình phản ứng:



Theo phương trình phản ứng, ta luôn có:

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{a})$$

Phương trình đó là phương trình biểu diễn sự bảo toàn electron. Đặt N là số Avogadro, thì $N[\text{Ce}^{3+}]$ chính là số electron mà Ce^{4+} nhận khi tham gia phản ứng và $N[\text{Fe}^{3+}]$ là số electron mà Fe^{2+} nhường khi tham gia phản ứng, số electron trao đổi đó bằng nhau:

$$N[\text{Ce}^{3+}] = N[\text{Fe}^{3+}], \text{ nên } [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

Ta luôn có: $[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{3+}] = 1,1 \cdot 10^{-1} \quad (\text{b})$

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1} \quad (\text{c})$$

Vì phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn và nồng độ đương lượng của Ce^{4+} lớn hơn Fe^{2+} , nên trong phản ứng thực tế toàn bộ Fe^{2+} đã bị oxi hóa lên Fe^{3+} , tức là có thể coi $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = 10^{-1}$.

Thay giá trị nồng độ Ce^{3+} vào (b), ta tính được:

$$[\text{Ce}^{4+}] = 1,1 \cdot 10^{-1} - 10^{-1} = 0,1 \cdot 10^{-1} = 10^{-2}$$

Từ đó ta tính được thế của dung dịch dựa vào phương trình Nernst của cặp $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:

$$E = 1,55 + 0,059 \log \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 1,56 \text{ V}$$

Thí dụ 2

Trường hợp chất Ox_1 thiếu so với chất Kh_2 tức là nồng độ đương lượng của $\text{Ox}_1 < \text{Kh}_2$. Tính thế oxi hóa - khử của dung dịch hỗn hợp $\text{Ce}^{4+} 9 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{Fe}^{2+} 10^{-1} \text{ M}$.

Ta có: $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 0,1$
 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ (bảo toàn electron)
 $[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Ce}^{3+}] = 0,09$

Vì Ce^{4+} có nồng độ mol nhỏ hơn của Fe^{2+} (tức là thiếu Ce^{4+}) mà phản ứng xảy ra hoàn toàn nên có thể coi thực tế toàn bộ Ce^{4+} bị khử thành Ce^{3+} , tức là có thể coi $[\text{Ce}^{3+}] = 0,09 = [\text{Fe}^{3+}]$. Do đó:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 - 0,09 = 0,01.$$

Thế của dung dịch bằng:

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{0,09}{0,01} = 0,8 \text{ V}$$

Thí dụ 3.

Trường hợp nồng độ đương lượng của hai chất bằng nhau. Tính thế oxi hóa - khử của dung dịch hỗn hợp $\text{Fe}^{2+} 0,1 \text{ M} + \text{Ce}^{4+} 0,1 \text{ M}$.

Trường hợp này khi phản ứng hoàn toàn thì $[\text{Fe}^{2+}]$ và $[\text{Ce}^{4+}]$ rất nhỏ, nên khó xác định. Ta tính theo phương trình Nernst của cả hai hệ:

$$[\text{Ce}^{4+}] + [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Fe}^{3+}]$$

Đối với trường hợp này, ta luôn có:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] \text{ (Phương trình bảo toàn electron)}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}] = 0,1$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = 0,1$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = 0,1 - [\text{Ce}^{3+}] = 0,1 - [\text{Fe}^{3+}]$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 - [\text{Fe}^{3+}]$$

Do đó: $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$

Phương trình tính thế của dung dịch:

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = 1,55 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$2E = 0,77 + 1,55 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

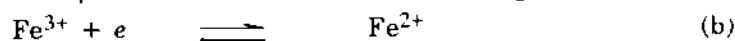
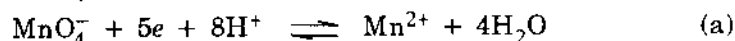
Như trên ta đã tính là: $[\text{Ce}^{3+}] + [\text{Fe}^{3+}]$ và $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ nên thương số sau logarit bằng 1 và vì $\log 1 = 0$, nên:

$$E = \frac{1}{2} (0,77 + 1,55) = 1,16\text{V}$$

Do đó, ta thấy khi nồng độ đương lượng của chất oxi hóa và chất khử bằng nhau thì thế oxi hóa - khử của dung dịch không phụ thuộc vào nồng độ và được xác định bằng thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của cặp liên hợp.

Điều đó đúng cho mọi trường hợp khi hệ số của các chất trong các bán phản ứng của cặp liên hợp đều bằng nhau.

Thí dụ, đối với phản ứng:



Khi nồng độ đương lượng của MnO_4^- và của Fe^{2+} bằng nhau, thì lúc kết thúc phản ứng ta có:

$$\text{Fe}^{3+} = 5[\text{Mn}^{2+}] \text{ (bảo toàn electron)}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 5[\text{MnO}_4^-] \text{ (suy ra từ các phương trình bảo toàn khối lượng)}$$

nên tỉ số sau logarit: $\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^5} = 1$ và thế E chỉ còn phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi pH = 0, tức là $[\text{H}^+] = 1$, thì biểu thức sau logarit bằng 1, ta có công thức tính E trong trường hợp tổng quát:

$$a\text{Ox}_1 + b\text{Kh}_2 = a\text{Kh}_1 + b\text{Ox}_2$$

khi nồng độ đương lượng của Ox_1 và Kh_2 bằng nhau, là:

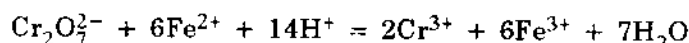
$$E = \frac{aE_{\text{kh}}^0 + bE_{\text{ox}}^0}{a + b}$$

Thí dụ: với hỗn hợp MnO_4^- 0,02M + Fe^{2+} 0,1M (cùng có nồng độ đương lượng là 0,1N) thì thế của dung dịch hỗn hợp khi có pH = 0 là:

$$\frac{0,77 + 5 \times 1,51}{6} = 1,387V$$

Nếu trong phương trình của nửa phản ứng hệ số của chất oxi hóa và khử liên hợp khác nhau thì thế oxi hóa – khử của hỗn hợp sẽ phụ thuộc vào nồng độ.

Thí dụ: Tính thế oxi hóa – khử của hỗn hợp $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và Fe^{2+} có nồng độ đương lượng bằng nhau và pH của dung dịch bằng 0.



Các phương trình bảo toàn khối lượng của crom và sắt là:

$$6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 3[\text{Cr}^{3+}] = n \quad (1)$$

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = n \quad (2)$$

trong đó n là nồng độ đương lượng của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và Fe^{2+}

Phương trình bảo toàn electron của phản ứng:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}] \quad (3)$$

Gọi E là thế oxi hóa – khử của dung dịch, thì E chung cho cả hai cặp:

$$E = 1,36 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (4)$$

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5)$$

Nhân (4) với 6 rồi cộng với phương trình (5), ta có:

$$7E = 1,36 \times 6 + 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]} \quad (6)$$

Từ (1), (2) và (3), suy ra: $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (7)$

Từ (3) và (7), thay: $[\text{Cr}^{3+}] = 1/3[\text{Fe}^{3+}]$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1/6[\text{Fe}^{2+}]$$

vào biểu thức sau logarit của phương trình (6), ta có:

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^{14}}{\frac{6}{3^2} [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{3[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Fe}^{3+}]}$$

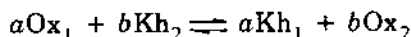
Vì phản ứng giữa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và Fe^{2+} xảy ra hoàn toàn, nên khi cân bằng thì $\text{Fe}^{3+} = n$.

$$\begin{aligned} \text{Do đó: } E &= \frac{1,36 \cdot 6 + 0,77}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{3[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= 1,276 + 0,118 \log [\text{H}^+] + \frac{0,059}{7} \log (1,5 \cdot n) \end{aligned}$$

Những công thức trên đây chỉ áp dụng cho những trường hợp phản ứng giữa chất oxi hóa và chất khử xảy ra hoàn toàn, tức là hằng số cân bằng của phản ứng phải đủ lớn.

9.7. Hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử

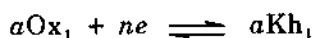
Giả sử có phản ứng giữa chất Ox_1 và Kh_2 theo phương trình sau:



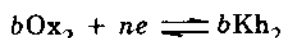
Hằng số cân bằng của phản ứng đó là:

$$K = \frac{[Kh_1]^a [Ox_2]^b}{[Ox_1]^a [Kh_2]^b} \quad (9.4)$$

Chất oxi hóa Ox_1 thuộc cặp oxi hóa - khử liên hợp:



và chất Kh_2 thuộc cặp oxi hóa - khử liên hợp:



Thế cân bằng E chung cho cả hai cặp:

$$E_{ox} = E_{ox}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Kh_1]^a}$$

$$E_{Kh} = E_{Kh}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox_2]^b}{[Kh_2]^b}$$

Khi phản ứng đạt tới cân bằng thì $E_{ox} = E_{Kh}$

$$E_{ox} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Kh_1]^a} = E_{Kh}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox_2]^b}{[Kh_2]^b}$$

hoặc:

$$E_{ox}^0 - E_{Kh}^0 = \frac{0,059}{n} \log \frac{[Kh_1]^a [Ox_2]^b}{[Ox_1]^a [Kh_2]^b}$$

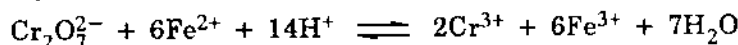
Biểu thức sau logarit của phương trình trên chính là biểu thức của hằng số cân bằng K của phản ứng. Do đó:

$$\log K = \frac{n(E_{ox}^0 - E_{Kh}^0)}{0,059} \quad (9.5)$$

Qua đó ta thấy hằng số cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử không phụ thuộc vào nồng độ các chất mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của chất oxi hóa và chất khử, thể hiện bằng các đại lượng thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn E^0 . Các đại lượng E^0 đó của hai cặp càng khác nhau nhiều thì hằng số cân bằng càng lớn.

Thí dụ

Tính hằng số cân bằng của phản ứng giữa $Cr_2O_7^{2-}$ và Fe^{2+} trong môi trường axit.



Hằng số cân bằng K của phản ứng là:

$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Fe}^{2+}]^6[\text{H}^+]^{14}}$$

$$\log K = \frac{6(1,36 - 0,77)}{0,059} = 60$$

$$K = 10^{60}$$

Giả sử nồng độ ban đầu của Fe^{2+} là 0,12 mol/l và của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ là 0,02 mol/l, tức là hai chất có nồng độ đương lượng bằng nhau và khi kết thúc phản ứng tức là cân bằng được thiết lập thì nồng độ ion $\text{H}^+ = 1\text{mol/l}$. Ta hãy tính tỉ số nồng độ $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ khi cân bằng để thấy được phản ứng trên xảy ra hoàn toàn đến mức nào?

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad \text{và} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

Thay vào biểu thức của K , ta sẽ được:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{3^2}}{[\text{Fe}^{2+}]^6 \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{6}} = \frac{3}{2} [\text{Fe}^{3+}] \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^7$$

Nếu nồng độ ban đầu của $[\text{Fe}^{2+}] = 0,12\text{M}$ thì khi cân bằng có thể coi $[\text{Fe}^{3+}] = 0,12\text{M}$, nên:

$$K = \frac{3}{2} \cdot 0,12 \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^7 = 10^{60}$$

$$= 0,18 \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^7 = 10^{60}$$

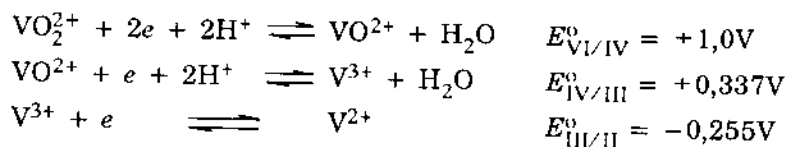
$$\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^7 = 10^{58,9}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{8,41}$$

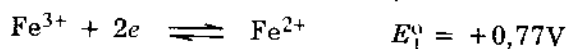
Như vậy, khi cân bằng được thiết lập thì lượng ion Fe^{2+} còn lại chỉ còn khoảng một phần nghìn triệu lượng ion Fe^{2+} ban đầu, tức là phản ứng đã xảy ra hoàn toàn.

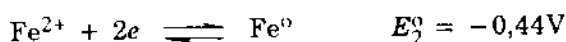
9.8. Chất oxi hóa và chất khử đa bậc

Chất oxi hóa đa bậc là chất có thể bị khử theo nhiều nấc. Thí dụ, vanadi hóa trị VI (VO_2^{2+}) là chất oxi hóa đa bậc, nó có thể bị khử lần lượt xuống hóa trị IV (VO^{2+}), hóa trị (III) (V^{3+}) và hóa trị II (V^{2+}):



Sắt hóa trị (III) cũng là chất oxi hóa đa bậc:

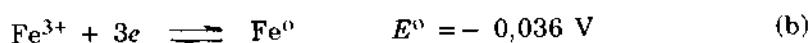
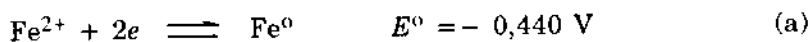




Ngược lại V^{2+} và Fe^0 là các chất khử đa bậc.

Các chất như V^{3+} hoặc Fe^{2+} là chất lưỡng oxi hóa - khử vì chúng là chất oxi hóa trong hệ này ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ hoặc $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$) và là chất khử trong hệ khác ($\text{VO}^{3+}/\text{V}^{3+}$ hoặc $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Đối với những chất oxi hóa và chất khử đa bậc, nếu biết thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn ứng với hai nấc thì có thể tính được thế oxi hóa - khử của nấc thứ ba từ hai nấc trên.

Thí dụ: Biết thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của hai nửa phản ứng:



Hãy tính thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của cặp:



Các phương trình Nernst với (a) và (b) là:

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{d})$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0}^0 + \frac{0,059}{3} \log[\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{e})$$

Nhân (d) với 2 và nhân (e) với 3, ta được:

$$2E = 2.(-0,440) + 0,059 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{g})$$

$$3E = 3.(-0,036) + 0,059 \log[\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{h})$$

Lấy (h) trừ đi (g), ta có:

$$\begin{aligned} E &= 3.(-0,036) - 2.(-0,440) + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 3.(-0,036) - 2.(-0,440) = +0,772\text{V}.$$

Cách tính trên đây được tổng quát hóa bằng quy tắc Luther như sau:

Nếu m , n và p là những bậc oxi hóa nguyên tố của chất oxi hóa hoặc chất khử đa bậc là $m > n > p$, thì:

$$(m - p)E_{(m,p)}^0 = (m - n)E_{(m,n)}^0 + (n - p)E_{(n,p)}^0 \quad (9.6)$$

9.9. Tốc độ của phản ứng oxi hóa - khử

Có trường hợp trong đó có chất oxi hóa và chất khử thuộc hai hệ liên hợp tuy có thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn khác nhau nhưng không phản ứng với nhau hoặc phản ứng với nhau rất chậm. Thí dụ, ở nhiệt độ thường thực tế H_2 không phản ứng với oxi O_2 , mặc dù các thế tiêu chuẩn của các hệ liên hợp $2\text{H}^+/\text{H}_2$ và $\text{O}_2 + 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ khác nhau 1,23 V. Nhưng ngay ở nhiệt độ thường ion Fe^{2+} dễ dàng bị oxi hóa bởi oxi, tuy thế tiêu chuẩn của hai hệ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ chỉ khác nhau 0,46 V. Vì vậy, hiệu thế

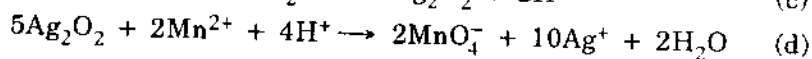
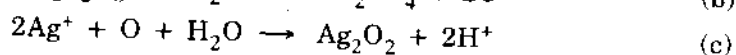
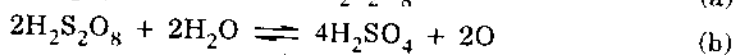
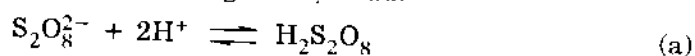
chuẩn của hai cặp liên hợp chỉ cho biết khả năng xảy ra phản ứng, còn phản ứng xảy ra nhanh đến mức nào còn tùy thuộc vào tốc độ của nó.

Tốc độ của các phản ứng oxi hóa – khử phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, nồng độ các chất tham gia phản ứng, chất xúc tác, sự cảm ứng v.v... Trong phần này chúng ta xét đến hai yếu tố quan trọng có ảnh hưởng nhiều đến tốc độ của phản ứng oxi hóa – khử là chất xúc tác và sự cảm ứng.

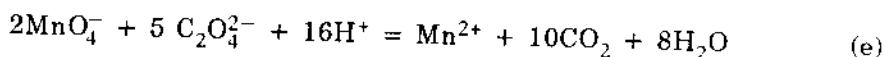
Chất xúc tác

Chất xúc tác là những chất làm thay đổi tốc độ của phản ứng nhưng không bị tiêu hao trong phản ứng vì có lẽ nó tham gia vào các giai đoạn trung gian và lại được tái sinh trong những giai đoạn cuối.

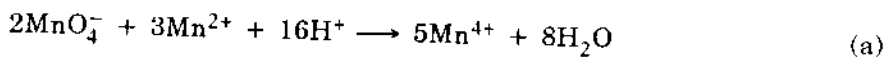
Thí dụ, mặc dù thế tiêu chuẩn của cặp $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-} = +2,0\text{V}$, lớn hơn thế tiêu chuẩn của cặp $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} (+1,51\text{V})$ khá nhiều, song nếu trong dung dịch chỉ có các ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ và Mn^{2+} thì phản ứng giữa chúng rất chậm, thực tế gần như không xảy ra. Nếu thêm vào dung dịch đó một lượng nhỏ muối bạc làm chất xúc tác thì phản ứng sẽ xảy ra rất nhanh. Phản ứng đó xảy ra theo các giai đoạn sau:



Phản ứng giữa oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ và MnO_4^- trong môi trường axit thường được biểu diễn bằng phương trình:



Nhưng thực ra phương trình đó chỉ là phương trình tổng cộng nhiều phản ứng chứ hoàn toàn không nói lên được cơ chế của phản ứng đó. Nếu trong dung dịch ban đầu chỉ có các ion MnO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ và H^+ thì phản ứng giữa chúng xảy ra rất chậm. Nếu thêm vào dung dịch đó một lượng nhỏ muối Mn^{2+} (MnSO_4) thì phản ứng xảy ra rất nhanh vì ion Mn^{2+} đã xúc tác làm tăng tốc độ của phản ứng đó. Phản ứng này xảy ra theo những giai đoạn sau:

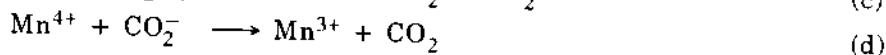
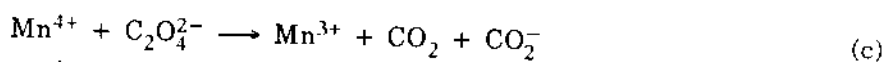


(Phản ứng nhanh)

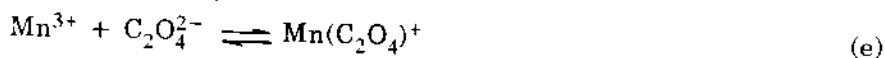


(Phản ứng nhanh, thuận nghịch)

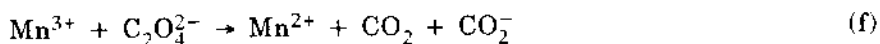
Tiếp theo có lẽ các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} phản ứng với các ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ theo các giai đoạn sau:



(Phản ứng nhanh)



(Phản ứng nhanh, thuận nghịch)



Nếu trong dung dịch ban đầu có ion Mn^{2+} thì ion Mn^{4+} được tạo thành trong (a) sẽ bị khử nhanh xuống Mn^{3+} theo (b), sau đó Mn^{3+} sẽ tạo phức với ion oxalat theo (e) và rồi phức đó bị phân hủy theo (f) và (g).

Trong thực tế các chất xúc tác thường được chọn bằng con đường thực nghiệm theo quy tắc sau:

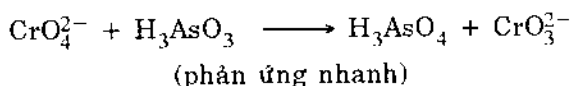
Thế tiêu chuẩn của chất xúc tác phải ở khoảng giữa thế tiêu chuẩn của chất oxi hóa và chất khử, tuy nhiên đó cũng chỉ là điều kiện cần chứ không phải là điều kiện đủ mà ta phải dùng thực nghiệm để nghiên cứu chọn chất xúc tác thích hợp từ những chất thỏa mãn điều kiện cần đó.

Phản ứng cảm ứng

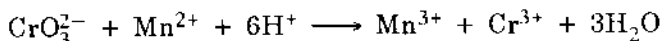
Phản ứng cảm ứng là phản ứng một mình thì xảy ra rất chậm, nhưng tốc độ của nó được tăng lên khi đồng thời có một phản ứng nhanh khác xảy ra.

Nguyên nhân, cơ chế của hiện tượng này chưa được giải thích một cách thống nhất. Tuy vậy, người ta thường cho rằng trong quá trình phản ứng có tạo nên những chất trung gian có tính oxi hóa hoặc khử mạnh hơn các chất ban đầu.

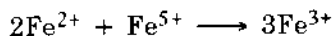
Thí dụ: Cromat CrO_4^{2-} oxi hóa Mn(II) rất chậm, nhưng nếu có đồng thời H_3AsO_3 thì phản ứng giữa CrO_4^{2-} và Mn^{2+} xảy ra khá nhanh, vì phản ứng oxi hóa H_3AsO_3 bằng cromat làm tăng tốc độ phản ứng giữa cromat và Mn^{2+} . Hiện tượng đó được giải thích như sau:



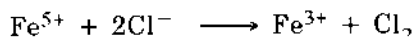
tiếp theo CrO_3^{2-} được tạo thành sẽ oxi hóa Mn(II) thành Mn(III) .



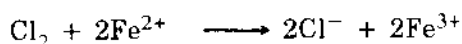
Một trường hợp rất thường gặp trong thực tiễn phân tích là khi định phân sắt (III) bằng pemanganat MnO_4^- , trong môi trường axit HCl thì lượng pemanganat dùng thường lớn hơn so với lượng tương đương với lượng sắt (III). Nguyên nhân của sai số này là tuy axit HCl là loãng và khi có một mình thực tế nó rất khó bị pemanganat oxi hóa, nhưng nếu trong dung dịch đồng thời có cả sắt (III) thì HCl bị oxi hóa bởi pemanganat dưới dạng phản ứng cảm ứng. Nguyên nhân có lẽ là đầu tiên Fe(II) bị pemanganat oxi hóa thành Fe(V) , rồi Fe(V) oxi hóa Fe(II) thành Fe(III) :



và đồng thời cũng oxi hóa Cl^- thành Cl_2



Cl_2 sinh ra lại oxi hóa Fe(II) :

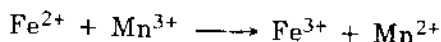


Nếu tất cả lượng Cl_2 đầu còn cả trong dung dịch thì lượng Fe^{3+} sinh ra sẽ tương đương với lượng pemanganat đã tác dụng với Cl^- để tạo nên Cl_2 và như vậy không gây nên sai số. Nhưng vì có một lượng khí clo nào đó đã bay khỏi dung dịch nên đã phải

dùng dư pemanganat. Kinh nghiệm cho thấy là nếu thêm vào dung dịch một lượng nhỏ muối mangan (II) thì sẽ không gây sai số vì Mn(II) sẽ dễ bị Fe(V) oxi hóa hơn:



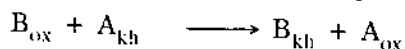
Mn³⁺ sinh ra sẽ oxi hóa Fe²⁺:



Mn³⁺ không bị mất đi như Cl₂ do đó không mắc sai số.

Nhưng khi định phân H₂O₂ bằng pemanganat hoặc định phân sắt (II) bằng Ce(IV) thì có thể dùng HCl làm môi trường axit mà không gây sai số như trên. Do đó, chưa có quy luật chắc chắn để dự đoán các phản ứng cảm ứng nào sẽ xảy ra. Thường có thể dự đoán các phản ứng cảm ứng bằng quy tắc thực nghiệm sau:

- Nếu trong dung dịch có hai chất khử A_{kh} và B_{kh} có thể oxi hóa khác nhau nhiều thì thường B_{kh} bị oxi hóa một phần do hiện tượng cảm ứng. Nhưng nếu phản ứng:



xảy ra nhanh thì sự cảm ứng không gây sai số, vì B_{kh} sẽ được tái sinh lại hoàn toàn. Nếu phản ứng trên chậm hoặc một phần B_{ox} bị thoát ra khỏi dung dịch thì sẽ mắc sai số.

- Nếu một chất oxi hóa bị khử chậm bởi một thuốc thử thì tốc độ phản ứng sẽ tăng lên khi xảy ra đồng thời phản ứng giữa thuốc thử và một chất khác.

Thí dụ ion PO₃³⁻ không làm mất màu dung dịch kali pemanganat trong môi trường axit, nhưng nếu có ion Fe²⁺ trong dung dịch thì PO₃³⁻ sẽ khử MnO₄⁻.

Oxi có trong không khí có khả năng tham gia vào một số phản ứng cảm ứng và đây là nguyên nhân gây ra sai số khi tiến hành phân tích các chất bằng phản ứng oxi hóa - khử. Thí dụ khi định phân Sn²⁺ bằng dung dịch chuẩn kali pemanganat hoặc kali bicromat thì Sn²⁺ bị oxi hóa một phần bởi oxi không khí trong phản ứng cảm ứng. Khi tiến hành phản ứng trung hòa ion HSO₃⁻ bằng dung dịch chuẩn kiềm thì nó rất dễ bị oxi của không khí oxi hóa thành sunfat trong phản ứng cảm ứng.

CHƯƠNG 10

PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXI HÓA - KHỬ

Trong các phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử người ta thường tiến hành phản ứng chuẩn độ là phản ứng trao đổi electron giữa dung dịch chuẩn chứa chất oxi hóa (hoặc khử) với dung dịch phân tích chứa chất khử (hoặc chất oxi hóa). Để nhận ra điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ, người ta cũng dùng các chất chỉ thị.

10.1. Chất chỉ thị oxi hóa - khử

Đối với các phương pháp oxi hóa - khử trong một số trường hợp có thể nhận ra điểm cuối của phản ứng chuẩn độ bằng sự thay đổi màu của dung dịch khi dư một giọt dung dịch chuẩn. Thí dụ, khi chuẩn độ dung dịch các chất khử không màu bằng dung dịch chuẩn pemanganat, thì một giọt dung dịch chuẩn dư ra cũng đủ làm dung dịch có màu hồng. Một trường hợp khác nữa là một trong hai dạng oxi hóa hoặc khử tạo chất màu với một chất khác chẳng hạn iot tạo màu xanh với hồ tinh bột, thì cũng dùng chất đó (hồ tinh bột) làm chất chỉ thị cho phản ứng chuẩn độ iot hoặc dung dịch chất khử bằng dung dịch chuẩn iot. Trong trường hợp này hồ tinh bột không tham gia phản ứng oxi hóa - khử.

Trong đại đa số các trường hợp chất chỉ thị trong phương pháp oxi hóa - khử là những chất oxi hóa hoặc khử mà dạng oxi hóa và dạng khử của nó có màu khác nhau, vì vậy, màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào thế oxi hóa - khử của dung dịch. Mỗi chất chỉ thị oxi hóa - khử cũng có một khoảng đổi màu. Ta hãy xét một chất chỉ thị oxi hóa - khử. Giữa dạng oxi hóa và dạng khử của nó có cân bằng trao đổi electron:



Phương trình Nernst đối với hệ này là:

$$E = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]} \quad (10.1)$$

Giả sử rằng ta phân biệt được màu của một dạng khi nồng độ cân bằng của nó lớn hơn của dạng kia khoảng 10 lần. Do đó khoảng thế đổi màu của chất chỉ thị oxi hóa - khử sẽ là:

$$E = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{10} = E_{\text{Ind}}^0 - \frac{0,059}{n} \text{ V}$$

đến

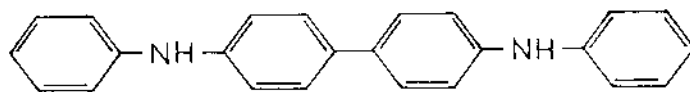
$$E = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \log 10 = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \text{ V} \quad (10.2)$$

Sau đây là một số chất chỉ thị oxi hóa - khử thường được sử dụng.

Diphenylamin: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$

Được sử dụng dưới dạng dung dịch 1% trong axit sunfuric đặc. Chất này có thể tiêu chuẩn $E^0 = +760\text{mV}$ (+0,76 V). Dạng oxi hóa có màu tím, dạng khử không màu.

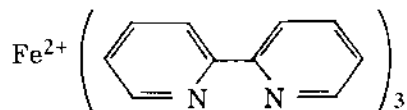
Diphenylbenzidin: Chất chỉ thị có công thức cấu tạo là:



Nó được sử dụng dưới dạng dung dịch 1% trong axit sunfuric đặc. Chất chỉ thị có thể tiêu chuẩn = +0,76 V. Dạng oxi hóa có màu tím. Dạng khử không màu.

Natri diphenylsunfonat: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$. Được sử dụng dưới dạng dung dịch 0,05% trong nước. Thế tiêu chuẩn là +0,84 V. Dạng oxi hóa có màu tím đỏ, dạng khử không có màu.

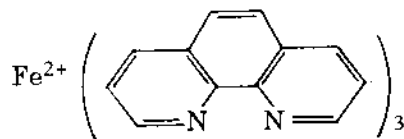
Phức của Fe^{2+} với 2,2' - dipiridin: Công thức cấu tạo là:



Được sử dụng dưới dạng dung dịch HCl loãng. Chất chỉ thị này có thể oxi hóa - khử tiêu chuẩn là +0,97V. Dạng oxi hóa màu xanh nhạt, dạng khử có màu đỏ.

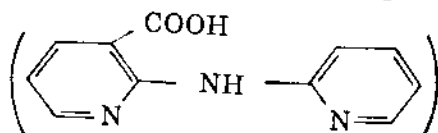
Feroin: Phức của Fe^{2+} với 1,10-phenantrolin:

Chất chỉ thị này có công thức cấu tạo là:



Dung dịch chất chỉ thị được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1,624 gam phenantrolin clohidrat và 0,695 gam FeSO_4 trong 100ml nước. Chất chỉ thị này có E^0 là +1,06 V. Dạng oxi hóa màu xanh nhạt, dạng khử màu đỏ.

Axit phenylantranilic. Chất chỉ thị này có công thức cấu tạo là:



Nó thường được sử dụng dưới dạng dung dịch 0,2% trong nước hoặc 0,1% trong dung dịch Na_2CO_3 0,2%. Thế tiêu chuẩn E^0 là +1,08 V. Dạng oxi hóa có màu tím. Dạng khử không màu.

Để chọn chất chỉ thị cho một phép chuẩn độ người ta thường dùng phương pháp vẽ đường định phân và phương pháp tính sai số chỉ thị tương tự như các phương pháp chọn chất chỉ thị trong chuẩn độ trung hòa, chuẩn độ phức hợp.

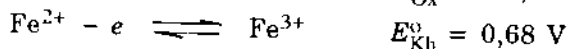
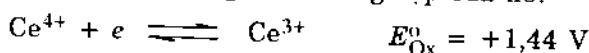
10.2. Đường định phân

Để dễ hiểu, ta hãy lấy một thí dụ cụ thể:

Thiết lập phương trình đường định phân khi chuẩn độ V_0 ml dung dịch Fe^{2+} nồng độ đương lượng N_0 bằng dung dịch chuẩn Ce^{4+} nồng độ đương lượng N . Cho biết các thế tiêu chuẩn của các hệ là:

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,44 \text{ V}; \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,68 \text{ V}$$

Phản ứng trao đổi electron của từng chất trong cặp của nó:



Do đó nồng độ đương lượng của các dung dịch Ce^{4+} và Fe^{2+} đều bằng nồng độ mol của chúng. Phản ứng chuẩn độ là:



Phương trình bảo toàn electron của dung dịch xuất phát từ sản phẩm phản ứng (Ce^{3+} , Fe^{3+}), khi thêm V ml dung dịch Ce^{4+} vào V_0 ml dung dịch Fe^{2+} :

$$[\text{Ce}^{4+}] - \frac{VN}{V_0 + V} = [\text{Fe}^{2+}] - \frac{V_0 N_0}{V_0 + V} \quad (2)$$

$$\frac{VN - N_0 V_0}{V_0 + V} = [\text{Ce}^{4+}] - [\text{Fe}^{2+}] \quad (2')$$

Gọi F là phần Fe^{2+} bị chuẩn độ, tức là $F = \frac{VN}{N_0 V_0}$. Đưa F vào (2') bằng cách nhân hai vế của (2') với $\frac{N_0 V_0}{N_0 V_0}$ ta có:

$$F - 1 = ([\text{Ce}^{4+}] - [\text{Fe}^{2+}]) \frac{V_0 + V}{N_0 V_0} \quad (3)$$

Các nồng độ cân bằng trong phương trình (3) là nồng độ mol sẽ được tính từ các phương trình bảo toàn khối lượng của Fe^{2+} và Ce^{4+} . Từ (3) ta tính được các tỉ số nồng độ của $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ và $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ theo F và thiết lập được phương trình chuẩn độ là phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của thế oxi hóa - khử của dung dịch vào F .

a) Trước điểm tương đương, tức là khi $F < 1$, trong dung dịch còn dư Fe^{2+} , ngoài ra vì phản ứng xảy ra khá hoàn toàn ($K = 10^{12.8}$), nên $[\text{Ce}^{4+}]$ khi đó rất nhỏ, không đáng kể so với $[\text{Fe}^{2+}]$, và phương trình (3) trở thành:

$$F - 1 = -[\text{Fe}^{2+}] \frac{V_0 + V}{N_0 V_0} \quad (4)$$

$$\text{Ta biết rằng } [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = \frac{N_0 V_0}{V_0 + V}$$

$$\text{suy ra: } \frac{V_0 + V}{N_0 V_0} = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{và (4) trở thành: } F - 1 = -[\text{Fe}^{2+}] \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]} \quad (4')$$

Chia tử và mẫu số của vế phải phương trình (4') cho $[\text{Fe}^{2+}]$, ta có:

$$F - 1 = - \frac{1}{\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + 1}$$

$$\text{Từ đó suy ra: } \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{F}{1 - F}$$

Phương trình đường định phân là:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{F}{1 - F} \quad (10.3)$$

$$E = +0,68 + 0,059 \log \frac{F}{1 - F} \quad (10.3')$$

b) Tại điểm tương đương, khi lượng dung dịch Ce^{4+} thêm vào tương đương với lượng Fe^{2+} , hai chất tác dụng vừa đủ với nhau, tức là $F = 1$ và $F - 1 = 0$, ta có:

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{Ngoài ra, ta luôn có: } [\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\text{Do đó, ta suy ra: } \frac{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]} = 1$$

Từ hai phương trình Nernst của hai hệ:

$$E = E_{\text{Ox}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$E = E_{\text{Kh}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Ta suy ra E tại điểm tương đương:

$$2E_{ld} = (E_{Ox}^0 + E_{Kh}^0) + 0,059 \log 1$$

$$E_{ld} = 1/2 (1,44 + 0,68) = 1,06 \text{ V}$$

c) Sau điểm tương đương, tức là khi $F > 1$, ta đã thêm vào những lượng dư dung dịch chuẩn Ce^{4+} , nên ta bỏ qua được $[Fe^{2+}]$ trong (3) và phương trình đó trở thành:

$$F - 1 = [Ce^{4+}] \frac{V_0 + V}{N_0 V_0} \quad (5)$$

Thay $\frac{V_0 + V}{N_0 V_0} = \frac{1}{[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]}$ và $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ vào (5), rồi bỏ qua $[Fe^{2+}]$ vì

quá nhỏ, ta được:

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = F - 1 \quad (6)$$

Do đó phương trình định phân sẽ là:

$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0,059 \log (F - 1) \quad (10.5)$$

$$= 1,44 + 0,059 \log (F - 1) \quad (10.5')$$

Như vậy, trước điểm tương đương ta tính thế oxi hóa - khử của dung dịch bằng phương trình Nernst của cặp liên hợp chứa chất khử, (cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}). Sau điểm tương đương ta tính thế cân bằng theo phương trình Nernst của cặp chứa chất oxi hóa (Ce^{4+}/Ce^{3+}). Tại điểm tương đương thế của dung dịch được xác định bằng phương trình Nernst của cả hai cặp và thế đó là hằng số, chỉ phụ thuộc vào E^0 của hai cặp. Bảng 10.1 cho ta thấy các dữ kiện tính theo các phương trình trên để vẽ đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng Ce^{4+} 0,1 M.

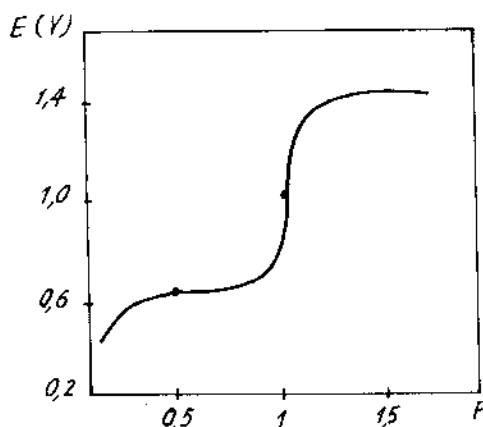
Bảng 10.1 Thế oxi hóa - khử E trong quá trình chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} cùng nồng độ

F	0,1	0,5	0,9	0,99	0,999	1,000	1,001	1,01	1,10	1,50
$E(V)$	0,622	0,68	0,74	0,78	0,86	1,04	1,26	1,32	1,35	1,42

Từ các công thức trên và thí dụ vẽ đường định phân ta có những nhận xét sau:

- Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch chuẩn cũng như chất cần xác định.
- Khi mới bắt đầu chuẩn độ và đặc biệt ở vùng điểm tương đương độ dốc của đường cong rất cao và tại điểm tương đương có bước nhảy thế. Tại vùng xung quanh $F = 0,5$ thế biến thiên rất ít ta có thể dùng dung dịch đệm thế.
- Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào pH. Tuy nhiên, độ axit làm thay đổi dạng của các chất ($Fe(III)$ và $Ce(IV)$) do làm mất khả năng thủy phân hoặc khả năng tạo phức làm thay đổi thế tiêu chuẩn của các hệ.

Cần chú ý là đối với cả hai hệ vừa xét hệ số của chất oxi hóa và chất khử liên hợp trong phương trình trao đổi electron là bằng nhau, nên các phương trình thiết lập để tính thế không phụ thuộc vào nồng độ của các chất, tuy nhiên đối với trường hợp các



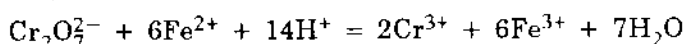
Hình 10.1 Đường định phân dung dịch Fe^{2+} 0,1M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1M.

hệ bất đối xứng thì kết quả sẽ khác đi. Ta hãy tính thế trong quá trình chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch chuẩn $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ trong môi trường axit.

Giả sử ta cần vẽ đường định phân khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2M trong môi trường axit có $[\text{H}^+] = 1\text{M}$. Biết các thế tiêu chuẩn:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,68\text{V}, \quad E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = +1,33\text{V}$$

Phương trình chuẩn độ:



Phương trình bảo toàn electron được viết xuất phát từ các sản phẩm phản ứng là Cr^{3+} và Fe^{3+} khi thêm V ml dung dịch chuẩn $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vào V_0 ml dung dịch Fe^{2+} :

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] - \frac{N_0 V_0}{V_0 + V} &= [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - \frac{NV}{6(V_0 + V)} \\ [\text{Fe}^{2+}] - \frac{N_0 V_0}{V_0 + V} &= 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Fe}^{2+}] \\ F - 1 &= (6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Fe}^{2+}]) \frac{V_0 + V}{N_0 V_0} \end{aligned} \quad (10.6)$$

Phản ứng giữa Fe^{2+} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ xảy ra rất hoàn toàn vì thế tiêu chuẩn của hai cặp khác nhau nhiều ($K = 10^{66,1}$). Do đó, trước điểm tương đương ta bỏ qua được $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ bên cạnh $[\text{Fe}^{2+}]$ trong phương trình (10.6), phương trình đó còn:

$$F - 1 = - [\text{Fe}^{2+}] \left(\frac{V_0 + V}{N_0 V_0} \right) \quad (10.6')$$

Kết hợp phương trình đó với phương trình:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = \frac{N_0 V_0}{V_0 + V}$$

Ta đi đến phương trình đường định phân:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{F}{1 - F} \quad (10.7)$$

Tại điểm tương đương, khi $N_0 V_0 = NV$, ta có:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}] \quad \text{và} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$E_{\text{td}} = \frac{1}{7} (E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0) + 0,059 \log [\text{Cr}^{3+}]$$

trong đó
$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{N_0 V_0}{V_0 + V} = 1/3 [\text{Fe}^{3+}] \quad (10.8)$$

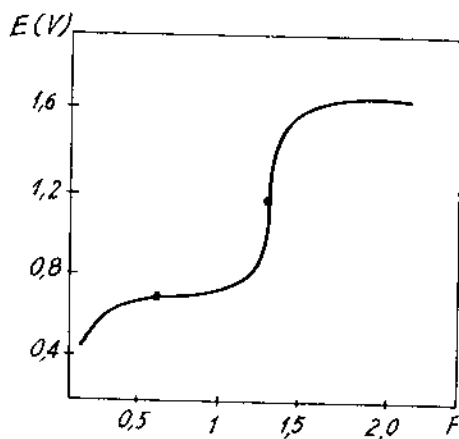
Sau điểm tương đương, khi $F > 1$, ta bỏ qua nồng độ $[\text{Fe}^{2+}]$ trong phương trình (10.6) và tính thế theo phương trình Nernst của hệ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \log(F - 1) + \frac{0,059}{6} \log \frac{1}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

trong đó
$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{1}{3} \frac{N_0 V_0}{V_0 + V} \quad (10.9)$$

Nếu qui ước bước nhảy tại điểm tương đương là hiệu thế ứng với $F - 1 = \pm 0,002$ thì ta tính được hiệu thế đó là 0,522 V.

Như vậy, trong trường hợp khi có ion H^+ tham gia vào phản ứng chuẩn độ và khi hệ số của các chất oxi hóa và khử liên hợp trong phương trình phản ứng chuẩn độ không bằng nhau thì thế oxi hóa - khử của dung dịch tại điểm tương đương và sau điểm tương đương phụ thuộc vào độ axit cũng như vào nồng độ của chất oxi hóa hoặc chất khử.



Hình 10.2. Đường định phân dung dịch Fe^{2+} 0,1N bằng dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2N ở pH=0.

10.3. Sai số chỉ thị

Cũng như trong phương pháp trung hòa để chọn chất chỉ thị trong chuẩn độ oxi hóa - khử người ta còn dùng phương pháp tính sai số chỉ thị và để tính tốt nhất là nên dựa vào phương trình đường định phân vì, như ta đã biết, theo định nghĩa thì sai số tương đối là:

$$S = \frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} = F_c - 1$$

trong đó F_c là F tại điểm cuối, tức là F ứng với thời điểm ta kết thúc chuẩn độ.

Phương pháp chung để tính sai số là: Trước hết tính thế ở điểm tương đương E_{td} . Từ đó so sánh thế điểm cuối với E_{td} xem kết thúc chuẩn độ trước hoặc sau điểm tương đương để chọn phương trình tính F .

Sau đây là thí dụ minh họa:

Thí dụ 1

Tính sai số khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1N trong môi trường axit sunfuric có nồng độ ion H^+ không đổi bằng 1mol/lit và kết thúc chuẩn độ ở thế +0,87V.

Tại điểm tương đương:

$$E_{td} = \frac{5,1,51 + 0,68}{6} = 1,372 \text{ V}$$

Kết thúc chuẩn độ tại thế +0,871 V tức là kết thúc trước điểm tương đương. Ta dùng phương trình Nernst của hệ sắt để tính, tức là áp dụng công thức (10.7):

$$E_c = 0,871 = 0,68 + 0,059 \log \frac{F}{1 - F_c}$$

$$\lg \frac{F_c}{1 - F_c} = 3,237 = \log 1726$$

$$\frac{F_c}{1 - F_c} = 1726; \quad F_c = 0,9994$$

$$S = F_c - 1 = -0,0006 \text{ hoặc } -0,06\%$$

Thí dụ 2

Tính sai số chuẩn độ khi chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} 01M bằng dung dịch Ce^{4+} cùng nồng độ kết thúc ở thế 1,257 V.

$$E_{td} = \frac{1,44 + 0,68}{2} = 1,06 \text{ V}$$

Kết thúc chuẩn độ ở thế +1,257 V tức là kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương. Vì vậy, dùng công thức (10.5) để tính sai số:

$$E_c = 1,257 = 1,44 + 0,059 \log (F_c - 1)$$

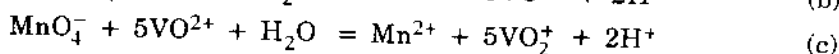
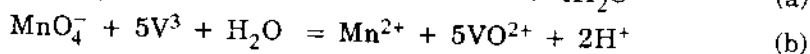
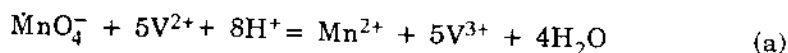
$$\log(F_c - 1) = -3,102 = \log 0,0008$$

$$S = F_c - 1 = +0,0008 \text{ hay } +0,08\%$$

10.4. Chuẩn độ chất đa oxi hóa - khử

Chúng ta hãy xét một thí dụ điển hình về chuẩn độ chất đa oxi hóa - khử: Chuẩn độ dung dịch V^{2+} bằng dung dịch chuẩn pemanganat.

Vì $E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 \gg E_{VO^{2+}/V^{3+}}^0 \gg E_{V^{3+}/V^{2+}}^0$ và $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 \gg E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0$, nên dung dịch V^{2+} sẽ được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$ trong môi trường axit lần lượt theo ba nấc:



Nồng độ đương lượng của vanadi trong từng nấc chuẩn độ bằng nồng độ mol của nó, nồng độ đương lượng của pemanganat bằng 5 lần nồng độ mol của nó. Đặt F là phần lượng ion V^{2+} được chuẩn độ, tức là:

$$F = \frac{5CV}{C_o V_o}$$

Trong đó CV , $C_o V_o$ lần lượt là nồng độ mol thể tích của các dung dịch pemanganat và vanadi.

Để thiết lập phương trình đường định phân ta sử dụng:

- Các phương trình bảo toàn electron xuất phát từ các sản phẩm của từng nấc chuẩn độ trong sự có mặt các chất tham gia phản ứng.

- Các phương trình Nernst của hai hệ liên hợp.

- Các phương trình bảo toàn khối lượng của vanadi và pemanganat.

Đối với nấc thứ nhất (chuẩn độ dung dịch V^{2+} theo phương trình (a)), ta dùng phương trình bảo toàn electron xuất phát từ Mn^{2+} , V^{3+} .

$$5 [MnO_4^-] - \frac{5CV}{V_o + V} = [VO^{2+}] + 2[VO_2^+] + [V^{2+}] - \frac{C_o V_o}{V_o + V} \quad (1)$$

Từ (1), suy ra:

$$\frac{5CV - C_o - V_o}{V_o + V} = 5 [MnO_4^-] + [VO^{2+}] + 2[VO_2^+] - [V^{2+}] \quad (2)$$

Nhân hai vế của (2) với $\frac{V_o + V}{C_o V_o}$ ta được :

$$F - 1 = \frac{V_o + V}{C_o V_o} (5 [MnO_4^-] + [VO^{2+}] + 2[VO_2^+] - [V^{2+}]) \quad (3)$$

Trước điểm tương đương thứ nhất ($F < 1$) trong dung dịch thực tế chỉ xảy ra phản ứng (a), phản ứng đó rất hoàn toàn, nên có thể bỏ qua các giá trị nồng độ $[MnO_4^-]$, $[VO^{2+}]$, $[VO_2^+]$ trong phương trình (3). Thay biểu thức $\frac{V_o + V}{C_o V_o}$ bằng phương trình bảo toàn

khối lượng của V^{2+} đã được giản hóa:

$$\frac{V_0 + V}{C_0 V_0} = \frac{1}{[V^{2+}][V^{3+}]}$$

ta sẽ thiết lập được phương trình định phân trước điểm tương đương thứ nhất:

$$E = E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{F}{1 - F} \quad (10.10)$$

Tại điểm tương đương thứ nhất, $F = 1$, trong dung dịch bắt đầu xảy ra phản ứng (b) đồng thời với phản ứng (a), nên trong phương trình (3) ta chỉ bỏ qua được $[MnO_4^-]$ và $[V^{2+}]$. Từ điều kiện đó, kết hợp với hai phương trình Nernst của hai hệ V^{3+}/V^{2+} ; VO^{2+}/V^{3+} , ta tính được thế ở điểm tương đương thứ nhất:

$$E_{td1} = 0,5 (E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 + E_{VO^{2+}/V^{3+}}^0) = 0,5(-0,255 + 0,337) = 0,041 \quad (10.11)$$

Sau điểm tương đương thứ nhất, trước điểm tương đương thứ hai, tức là $1 < F < 2$, ta viết phương trình bảo toàn electron xuất phát từ Mn^{2+} và VO^{2+} , vì lúc này trong dung dịch thực tế chỉ xảy ra phản ứng (b). Việc thiết lập phương trình đường định phân cũng theo kiểu tương tự như trên:

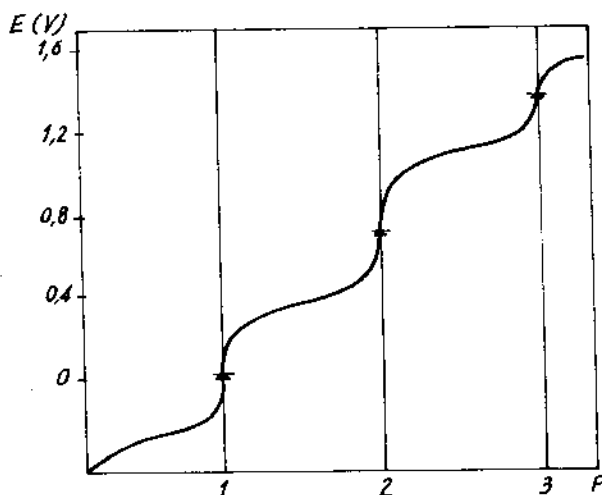
$$E = E_{VO^{2+}/V^{3+}}^0 + 0,059 \log \frac{F - 1}{2 - F} \quad (10.12)$$

Tại điểm tương đương thứ hai, tức là khi $F = 2$:

$$E_{td2} = 0,5(E_{VO^{2+}/V^{3+}}^0 + E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0) = 0,668 \quad (10.13)$$

Sau điểm tương đương thứ hai, khi $2 < F < 3$:

$$E = E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{F - 2}{3 - F} \quad (10.14)$$



Hình 10.3 Đường định phân dung dịch V^{2+} bằng dung dịch chuẩn MnO_4^- cùng nồng độ.

Tại điểm tương đương thứ ba, tức là khi $F = 3$:

$$E_{\text{đ3}} = 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + E_{\text{VO}_2^+/\text{V}^{2+}}^0 + 0,059\lg(1/3) = 1,42 \text{ V} \quad (10.15)$$

Sau điểm tương đương thứ ba:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{F - 3}{3} \quad (10.16)$$

Trên hình 10.3 là đường định phân chuẩn độ dung dịch V^{2+} 0,033M bằng dung dịch chuẩn pemaganat 0,02M.

10.5. Một số ứng dụng phổ biến và diễn hình của phương pháp chuẩn độ oxi hóa - khử

Khi tiến hành xác định một chất nào đó trong các phương pháp oxi hóa - khử thì chất phân tích phải ở dưới dạng một trạng thái oxi hóa hoặc khử xác định có khả năng phản ứng định lượng với một dung dịch chuẩn của chất oxi hóa hoặc chất khử. Thí dụ, để định lượng sắt trong một đối tượng nào đó, khi phân hủy mẫu để chuyển nó thành dung dịch thì nó có thể tồn tại ở trạng thái Fe(II) và Fe(III) .

Để định lượng sắt, người ta phải chuyển toàn bộ lượng sắt có trong dung dịch thành sắt (II) và chuẩn độ sắt (II) đó bằng dung dịch chuẩn chất oxi hóa thích hợp trong những điều kiện thích hợp.

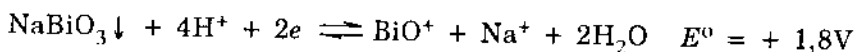
Trong phần này, trước hết chúng ta hãy xét đến các chất oxi hóa và các chất khử hỗ trợ mà người ta thường dùng để điều chế các chất oxi hóa và các chất khử nhằm chuẩn độ chúng. Sau đó xét đến các chất oxi hóa và khử thường được dùng để điều chế các dung dịch chuẩn và các ứng dụng phân tích của chúng.

10.5.1. Các chất oxi hóa hỗ trợ

Để oxi hóa một số ion từ trạng thái có số oxi hóa thấp (thí dụ Cr^{3+} , Mn^{2+}) tới trạng thái có số oxi hóa cao ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-), rồi chuẩn độ chúng bằng các dung dịch chuẩn chất khử, người ta thường dùng một số chất oxi hóa mạnh làm thuốc thử hỗ trợ. Sau đây là một số chất được dùng.

Natri bitmutat

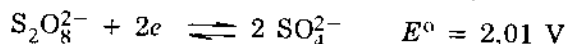
Natri bitmutat là chất oxi hóa rất mạnh:



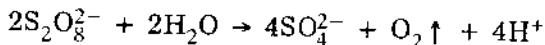
Nó được dùng để oxi hóa Mn(II) lên Mn(VII) , Cr(III) lên Cr(VI) trong môi trường axit khi đun nóng. Thuốc thử dư được tách khỏi dung dịch phân tích bằng cách lọc.

Amoni pesunfat

Amoni pesunfat cũng là một chất oxi hóa rất mạnh:



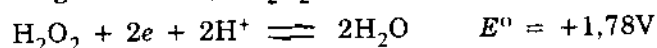
Nó được sử dụng để oxi hóa Ce(III) lên Ce(IV) , $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ và $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ (dùng xúc tác là ion Ag^+). Lượng thuốc pesunfat dư được phân hủy bằng cách đun sôi dung dịch trong thời gian ngắn.



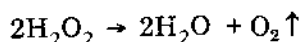
Hidro peoxit

Hidro peoxit cũng là chất oxi hóa mạnh cả trong môi trường axit lẫn trong môi trường kiềm.

Trong môi trường axit nó được sử dụng để hòa tan nhiều chất khử thí dụ hòa tan một số kim loại trong HCl có mặt H_2O_2



Trong môi trường kiềm dư, nó được sử dụng để oxi hóa Mn(II) thành MnO_2 , Cr(III) thành CrO_4^{2-} . Thuốc thử H_2O_2 dư sau khi oxi hóa được phân hủy hoàn toàn bằng cách đun sôi dung dịch trong thời gian ngắn:

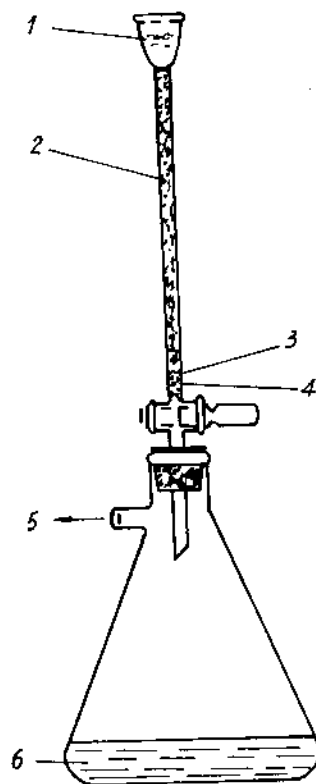
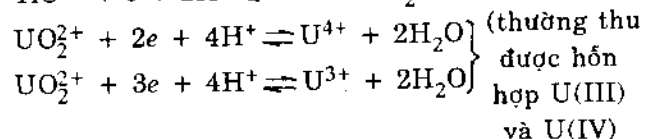
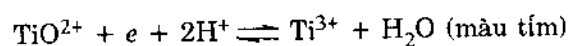
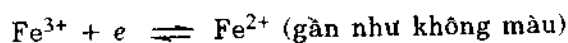
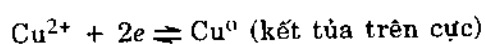
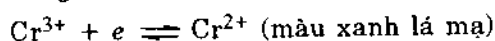


10.5.2. Các chất khử phù trợ - Các loại cột khử

Đa số các dung dịch chuẩn sử dụng trong chuẩn độ oxi hóa - khử là các chất oxi hóa. Vì vậy, để tiến hành phân tích người ta thường điều chỉnh trạng thái oxi hóa của chất cần định phân bằng phản ứng khử. Biện pháp rất hữu hiệu là dùng các cột khử nạp kim loại. Loại cột khử thông dụng nhất là cột khử Jones dùng hỗn hống kẽm và cột khử Walden dùng chất khử là bạc kim loại.

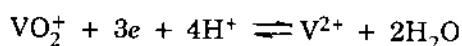
Thế tiêu chuẩn của cặp $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ khá âm ($-0,76\text{V}$), nên Zn kim loại dưới dạng hạt nhỏ khử được nhiều chất oxi hóa khác nhau. Trên hình 10.4 là dạng phổ biến của các loại cột khử kẽm hoặc bạc. Khi đưa dung dịch phân tích lên đầu cột và cho nó chảy qua với tốc độ thích hợp bằng cách điều chỉnh khóa ở phía cuối cột thì phản ứng sẽ xảy ra trên toàn cột và ta hứng được dung dịch phân tích ở bình đặt phía dưới. Để tránh ảnh hưởng của oxi không khí, người ta nối bình với hệ thống hút chân không. Nếu dung dịch phân tích chứa lượng đáng kể axit thì Zn sẽ khử ion H^+ . Để tránh phản ứng đó, người ta dùng hỗn hống kẽm.

Sau đây là các phản ứng khử một số chất oxi hóa bằng cột khử Jones dùng hỗn hống kẽm:



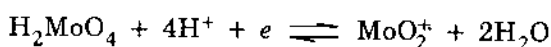
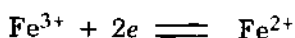
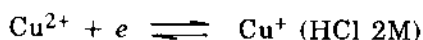
Hình 10.4. Cột khử kim loại:

1- dung dịch phân tích; 2- hạt kim loại hoặc hỗn hống; 3- đĩa chắn có lỗ nhỏ để dung dịch chảy qua được; 4- bình thủy tinh; 5- vòi nước về phía bên hoặc phễu lọc chân không; 6- dung dịch chất khử thu được.

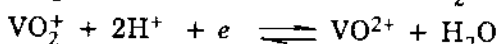
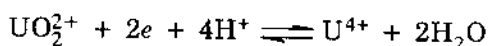


và các phản ứng khử một số chất trên cột thứ Walden dùng các hạt bạc kim loại trong môi trường axit HCl:

Cr^{3+} : không bị khử



TiO^{2+} : không bị khử



10.5.3. Một số ứng dụng của các phương pháp oxi hóa - khử

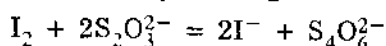
Các chất khử thường được dùng để điều chế dung dịch chuẩn khi xác định các chất oxi hóa.

Dung dịch muối sắt (II)

Để chuẩn bị các dung dịch muối Fe(II), người ta thường dùng muối Mo (Mohr) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Để chống sự thủy phân khi hòa tan ta thêm vào axit sunfuric để nồng độ của nó trong dung dịch chuẩn Fe(II) là 0,5M. Muối Mo không phải là chất gốc, nên khi pha dung dịch cần xác định lại nồng độ của nó trước khi dùng.

Natri thiosunfat

Để chuẩn bị các dung dịch chuẩn dùng tinh thể $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Đây là chất khử được dùng làm dung dịch chuẩn để xác định nhiều chất theo phương pháp iot-thiosunfat. Nó bị iot oxi hóa định lượng theo phản ứng:



Nguyên tắc của ứng dụng là cho chất oxi hóa cần định phân tác dụng với lượng dư ion I^- rồi chuẩn độ lượng I_3^- vừa tạo thành bằng dung dịch chuẩn thiosunfat với chất chỉ thị là hồ tinh bột.

Sau đây là thí dụ điển hình về ứng dụng của phép chuẩn độ theo phương pháp iot-thiosunfat:

Chất định phân	Nửa phản ứng	Điều kiện đặc biệt
IO_4^-	$\text{IO}_4^- + 7e + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 0,5\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_4^- + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	môi trường axit dung dịch trung hòa
IO_3^-	$\text{IO}_3^- + 5e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 0,5\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	axit mạnh
BrO_3^- , ClO_3^-	$\text{XO}_3^- + 6e + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	axit mạnh
Br_2 , Cl_2	$\text{X}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{X}^-$	
NO_2^-	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	
Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightleftharpoons \text{CuI} \downarrow$	

O ₂	$\text{O}_2 + 4\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Mn}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Mn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	môi trường bazơ môi trường axit
O ₃	$\text{O}_3 + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	
Peroxit hữu cơ	$\text{ROOH} + 2e + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	

Các chất oxi hóa thường được dùng để điều chế dung dịch chuẩn khi xác định các chất khử.

Kali pemanganat

Không phải là chất gốc. Là chất oxi hóa mạnh trong môi trường axit. Thường dùng axit sunfuric làm chất tạo môi trường. Cần được bảo quản cẩn thận và xác định lại độ chuẩn ngay trước khi dùng.

Xeri (IV) sunfat

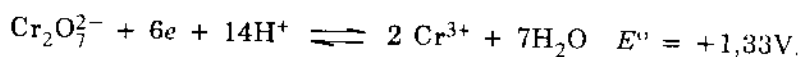
Thường dùng (NH₄)₄Ce(SO₄)₄·2H₂O để pha các dung dịch chuẩn trong môi trường axit sunfuric (khoảng 1M). Khác với dung dịch chuẩn KMnO₄ là dung dịch có màu thường không cần chỉ thị, vì sau điểm tương đương khi dư 1 giọt dung dịch chuẩn KMnO₄ 0,02M có màu hồng rất dễ nhận thấy trong thể tích khoảng 100 ml, còn dung dịch Ce(IV) tuy có màu vàng da cam nhưng không thể dùng màu đó thay chất chỉ thị được vì cường độ màu của 1 giọt dung dịch chuẩn dư rất yếu. Vì vậy, trong phép chuẩn độ dùng Ce(IV) phải dùng chất chỉ thị. Trong đa số các trường hợp người ta thường dùng phức Fe(II) với 1,10-phenantrolin.

Sau đây là một số ví dụ điển hình của phương pháp chuẩn độ dùng pemanganat và xeri(IV):

Chất cần định phân	Nửa phương trình	Điều kiện đặc biệt
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$	khử Sn(IV) bằng Zn
H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	
Fe	$\text{Fe}^{2+} - e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	khử Fe ³⁺ bằng Zn hoặc SnCl ₂ hoặc cột khử Ag
V	$\text{VO}^{2+} - e + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+$	khử bằng hỗn hống Bi hoặc bằng SO ₂
Mo	$\text{Mo}^{3+} - 3e + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	cột khử Zn
W	$\text{W}^{3+} - 3e + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	cột khử Zn hoặc Ce
U	$\text{U}^{4+} - 2e + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_4^{2+} + 8\text{H}^+$	cột khử Zn
Ti	$\text{Ti}^{3+} - e + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$	cột khử Zn
H ₂ C ₂ O ₄	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2e \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb và Ag	-nt-	kết tủa các ion dưới dạng MC ₂ O ₄ . Lọc rửa kết tủa, hòa tan bằng dung dịch H ₂ SO ₄ loãng.
HNO ₂	$\text{HNO}_2 - 2e + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	chuẩn độ ngược lượng dư MnO ₄ ⁻

Kali dicromat:

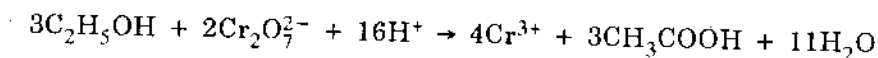
Kali dicromat $K_2Cr_2O_7$ là chất gốc. Có thể cân những lượng chính xác nó để pha các dung dịch chuẩn có nồng độ mong muốn. Dicromat là chất oxi hóa mạnh trong môi trường axit:



Tuy dung dịch dicromat kali có màu đỏ da cam, nhưng một giọt dung dịch chuẩn sau điểm tương đương không đủ để nhận ra sự thay đổi màu vì cường độ màu rất yếu, ngoài ra vì sản phẩm là Cr^{3+} có màu xanh tím càng làm cho sự thay đổi màu không rõ rệt. Vì vậy, khi chuẩn độ bằng dung dịch dicromat ta phải dùng chất chỉ thị. Chất chỉ thị diphenylamin là thích hợp: khi chuẩn độ trực tiếp các chất khử bằng dung dịch dicromat dung dịch sẽ thay đổi màu từ màu xanh lá cây của crom(III) sang màu tím. Khi chuẩn độ sắt (II), ta thường thêm vào dung dịch phân tích một lượng axit photphoric để tạo phức khá bền với ion $Fe(III)$ (phức không màu), nhằm kéo dài bước nhảy thế ở điểm tương đương, nhằm tăng độ chính xác của phép chuẩn độ.

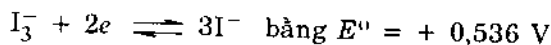
Khi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn dicromat có thể dùng axit HCl làm môi trường mà không sợ gây sai số, vì nồng độ HCl không quá cao thì dicromat không oxi hóa được clorua như ion pemanganat. Phương pháp dùng dicromat cũng có nhiều ứng dụng để chuẩn độ các chất khử như trong phương pháp pemanganat hoặc xeri (IV).

Một ứng dụng đáng nói của phương pháp dicromat là dùng nó để định lượng rượu etylic theo phản ứng:

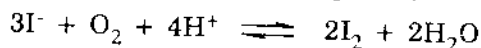


Phương pháp được tiến hành bằng cách cho lượng dung dịch chuẩn dicromat tác dụng với dung dịch phân tích khi đun nóng sau đó chuẩn độ ngược lượng dicromat dư bằng dung dịch chuẩn Fe^{2+} dùng axit diphenylamin sunfonic làm chất chỉ thị.

Iot I_3^- : Để chuẩn độ bằng dung dịch iot, người ta điều chế dung dịch chuẩn bằng cách pha dung dịch I_2 trong lượng dư KI, vì độ tan của I_2 trong nước khá nhỏ. Vì thế tiêu chuẩn của hệ:

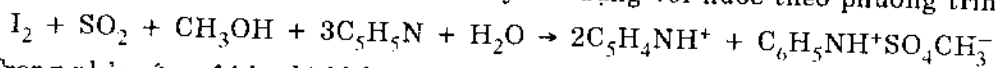


là tương đối thấp nên I_3^- chỉ dùng để xác định các chất khử mạnh. Iot không phải là chất gốc. Ngoài ra, dung dịch I_3^- cũng không có nồng độ ổn định theo thời gian. Một trong các lý do là iot có thể bị thăng hoa và thường dễ bị khử bởi các chất hữu cơ, bởi bụi. Ngoài ra, iodua trong dung dịch chuẩn cũng dễ bị oxi hóa bởi oxi không khí:



Do đó, trước khi dùng dung dịch chuẩn iot cần xác định lại nồng độ của nó bằng một dung dịch chuẩn thiosunfat đã biết chính xác nồng độ.

Một trong những ứng dụng quan trọng của phương pháp iot là xác định hàm lượng của nước. Phương pháp sử dụng thuốc thử gọi là thuốc thử Phiso (Carl Fischer). Thuốc thử này là hỗn hợp gồm iot, pyridin, lưu huỳnh đioxit với tỷ lệ số mol là 1:3:10 được hòa tan trong metanol khan. Thuốc thử này tác dụng với nước theo phương trình:

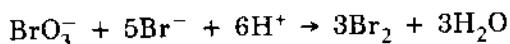


Trong phản ứng đó iot bị khử xuống iodua còn lưu huỳnh đioxit bị oxi hóa tới phức

của ion sunfat và là một trong những chất tham gia phản ứng đó. Trước kia người ta thường nhận ra điểm cuối bằng mắt dựa trên màu nâu của một giọt thuốc thử dư. Nhưng ngày nay người ta thường dùng phản ứng trên trong chuẩn độ điện thế.

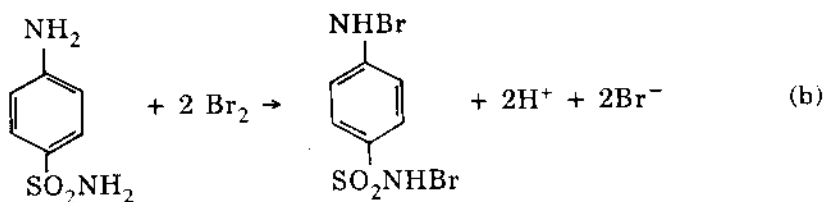
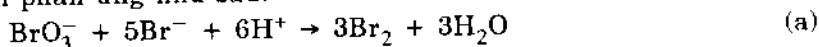
Kali bromat

Kali bromat là chất gốc, nên được dùng để điều chế Br_2 , để xác định một số chất khử đặc biệt các chất hữu cơ.



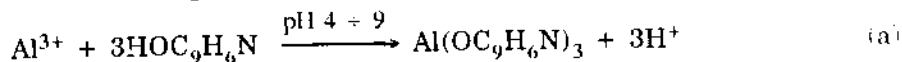
Vì dung dịch chuẩn Br_2 không bền, nên để điều chế Br_2 , người ta thường thêm dung dịch chuẩn bromat vào dung dịch phân tích chứa lượng dư bromua (KBr) trong môi trường axit.

Thí dụ: Dùng phương pháp chuẩn độ bromua-bromat để xác định thuốc kháng sinh chứa sunfanylamit ($\text{NH}_2\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$). Để xác định sunfanylamit người ta cho nó tác dụng với lượng dư Br_2 rồi chuẩn độ lượng brom dư bằng phương pháp iot-thiosunfat. Các phương trình phản ứng như sau:

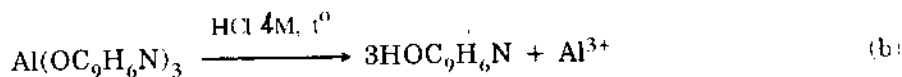


Một ứng dụng nữa của phương pháp bromat-bromua là người ta sử dụng phương pháp này để xác định gián tiếp Al^{3+} . Nguyên tắc của phương pháp là như sau:

Trước hết kết tủa Al^{3+} bằng thuốc thử hữu cơ 8 hidroxiquinolin:



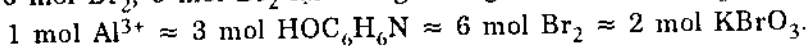
Tiếp theo lọc rửa kết tủa nhôm oxiquinolat đó rồi hòa tan nó bằng dung dịch axit HCl đun nóng:



Cuối cùng chuẩn độ 8 hidroxiquinolin bằng phương pháp bromat-bromua như đã xác định sunfanylamit:



Như vậy, 1 mol Al^{3+} tương đương với 3 mol $\text{HOC}_9\text{H}_6\text{N}$ và 3 mol đó lại tương đương với 6 mol Br_2 , 6 mol Br_2 lại tương đương với 2 mol KBrO_3



CHƯƠNG 11

SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM THEO THỐNG KÊ TOÁN HỌC

11.1. Định nghĩa các khái niệm

Trong phân tích việc đánh giá các kết quả là một trong những bước không thể thiếu được của các quá trình phân tích. Trong bước này việc tính sai số là quan trọng nhất vì nó cho ta biết kết quả phân tích thu được đúng và chính xác tới mức độ nào.

Có thể nói rằng không bao giờ chúng ta có thể tiến hành một phép phân tích mà kết quả thu được lại hoàn toàn không mắc sai số. Điều đó có nghĩa là chúng ta không thể biết được giá trị thực của đại lượng cần xác định. Chúng ta chỉ có thể cố gắng thực hiện phân tích sao cho sai số nhỏ nhất, kết quả thu được cho ta một giá trị chấp nhận được tốt nhất. Bằng phương pháp thống kê toán học ta có thể xác định được giới hạn trong đó chứa giá trị thực của đại lượng cần xác định với mức độ xác suất cho trước.

Giả sử chúng ta tiến hành xác định một đại lượng nào đó n lần bằng một qui trình phân tích duy nhất (ta nói phép xác định được lập lại n lần), cho ta các kết quả tương ứng $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Giá trị trung bình số học $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (11.1)$$

thường khác với giá trị thực μ của đại lượng cần xác định.

Hiệu số giữa giá trị trung bình $\bar{x}$ và giá trị thực μ (hoặc giá trị được chấp nhận đáng tin cậy nhất, vì không bao giờ biết được giá trị thực) được gọi là sai số tuyệt đối, kí hiệu là ε :

$$\varepsilon = \bar{x} - \mu \quad (11.2)$$

Sai số tuyệt đối không cho ta thấy mức độ gần nhau của giá trị xác định được và giá trị thực, tức là không cho ta thấy đúng được độ đúng của phép phân tích. Để biết được độ đúng của phép xác định người ta thường dùng sai số tương đối.

Sai số tương đối S là tỉ số giữa sai số tuyệt đối ε và giá trị thực μ hoặc giá trị trung bình $\bar{x}$:

$$S = \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \quad (11.3)$$

Thông thường sai số tương đối được biểu thị theo phần trăm:

$$S = \frac{\varepsilon \cdot 100}{\mu} = \frac{\varepsilon \cdot 100}{\bar{x}}$$

Thí dụ. Khối lượng của chất A chứa trong một mẫu là 45,2 mg của chất B chứa trong một mẫu tương tự là 215,4 mg. Giá trị xác định được theo cùng một phương pháp hàm lượng của A là 45,8 mg và B là 216,0 mg. Như vậy, sai số tuyệt đối khi xác định A và B đều như nhau bằng +0,6 mg. Nhưng ta thấy ngay là phép xác định B đúng hơn, vì xác định 216 mg mới chỉ sai 0,6 mg trong khi đó khi xác định A thì chỉ với 45,8 mg đã sai số 0,6 mg.

Sai số tương đối sẽ chỉ ra việc xác định B chính xác hơn xác định A.

$$\text{Với A} \quad S\% = (+0,6/45,2) \cdot 100 = 1,3\%$$

$$\text{Với B} \quad S\% = (+0,6/216,4) \cdot 100 = 0,3\%$$

Tùy thuộc vào nguyên nhân gây ra sai số, người ta dùng khái niệm sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

Sai số hệ thống hoặc *sai số xác định* là những sai số do những nguyên nhân cố định gây ra, vì vậy nó luôn có dấu dương hoặc âm. Sai số hệ thống có thể do chính phương pháp không đúng (do các dụng cụ đo khối lượng như cân, các dụng cụ đo thể tích như buret, pipet hoặc bình định mức không đúng thể tích trên vạch chia, do hóa chất không tinh khiết, do xác định nồng độ dung dịch chuẩn sai, do người tiến hành phân tích không có kĩ năng nghề nghiệp, thiếu kinh nghiệm phân tích).

Sai số ngẫu nhiên là những sai số gây nên bởi những nguyên nhân không cố định, không biết trước, thay đổi không theo quy luật, khi dương, khi âm. Thí dụ, do người phân tích một lúc nào đó thiếu tập trung hoặc tiến hành thao tác đôi khi thiếu cẩn thận, sự thay đổi về nhiệt độ, khí quyển nơi làm phân tích...

Ta có thể tìm được sai số hệ thống, từ đó loại trừ được nguyên nhân gây ra sai số đó bằng những biện pháp thích hợp như sửa chữa hiệu chỉnh dụng cụ máy móc, pha lại và kiểm tra lại các dụng cụ chuẩn, điều chế lại hóa chất dùng làm thuốc thử v.v...

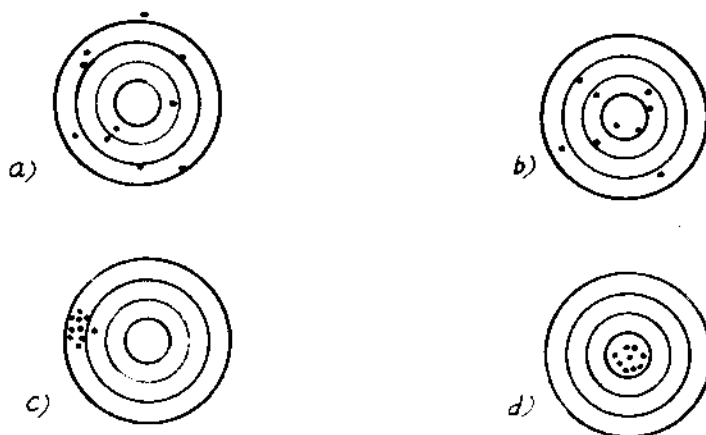
Đối với các sai số ngẫu nhiên ta không thể biết trước để loại trừ các nguyên nhân gây ra nó mà chỉ cố gắng để giảm sai số đó tới mức tối thiểu bằng cách phân tích cẩn thận và tăng số lần phân tích rồi cuối cùng xử lí các số liệu bằng phương pháp thống

kê toán học.

Sai số hệ thống phản ánh *độ đúng* của phương pháp phân tích, sai số ngẫu nhiên phản ánh *độ phân tán* của các kết quả phân tích tức là *độ lệch* giữa các giá trị riêng lẻ và giá trị trung bình, tức là phản ánh *độ lặp lại*.

Hình 11.1 cho ta hình dung về độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích:

- a) độ lặp lại và độ đúng đều thấp;
- b) độ đúng cao, nhưng độ lặp lại thấp;
- c) độ lặp lại cao nhưng độ đúng thấp;
- d) độ đúng cao và độ lặp lại cũng cao.



Hình 11.1. Độ đúng và độ lặp lại của phương pháp phân tích.

Sau đây chúng ta nêu ra những khái niệm toán học có liên quan trực tiếp đến việc xử lý các dữ kiện thực nghiệm theo phương pháp thống kê toán học.

11.2. Các đại lượng trung bình

Trung bình số học

Giả sử tiến hành n lần phân tích được các giá trị của một đại lượng nào đó (có thể dương, âm) $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Giá trị trung bình số học $\bar{x}$, được xác định bằng hệ thức:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad (11.4)$$

Trung bình bình phương

Giả sử tiến hành n lần phân tích lặp, được các giá trị $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Trung bình bình phương là căn bậc 2 tổng bình phương các giá trị đó chia cho n , tức là:

$$\bar{x}_{bp} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{x_1^2}{n}} \quad (11.5)$$

Trung bình nhân

Giả sử sau n lần phân tích ta được các giá trị $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Trung bình nhân là giá trị dương căn bậc n của tích số các giá trị đó, tức là:

$$\bar{x}_{nh} = \sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n} \quad (11.6)$$

Thông thường trung bình nhân được biểu thị dưới dạng logarit thập phân để tiện cho việc tính toán:

$$\log \bar{x}_{nh} = \frac{\log x_1 + \log x_2 + \dots + \log x_n}{n} \quad (11.7)$$

11.3. Các đại lượng đặc trưng cho độ phân tán

Khi tiến hành nhiều phép phân tích, tức là tiến hành lặp lại thí nghiệm, ta thu được một dãy các dữ kiện thực nghiệm. Các khái niệm sau đây đặc trưng cho độ phân tán của các dữ kiện đó.

Độ lệch trung bình

$$d = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (11.8)$$

Phương sai

Phương sai là trung bình cộng của các bình phương những hiệu giữa các giá trị riêng lẻ và các giá trị trung bình, tức là:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (11.9)$$

trong đó, n là số lần thí nghiệm và n có giá trị nhỏ, nhỏ hơn 20. $n - 1$ được gọi là *bậc tự do*. Nếu n lớn hơn 10 thì có thể bỏ qua 1 cạnh n và (11.9) trở thành:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} \quad (11.10)$$

Trong đó S^2 và σ^2 đều được gọi là *phương sai* là những đại lượng rất quan trọng đặc trưng cho độ phân tán dùng để tính sai số ngẫu nhiên.

Độ lệch chuẩn hay sai số bình phương trung bình

Độ lệch tiêu chuẩn hay sai số bình phương trung bình bằng căn bậc 2 của phương sai:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (11.11)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$$

Đây là đại lượng đặc trưng cho độ phân tán và được dùng để chỉ mức độ sai số ngẫu nhiên.

Tổng số $(x_i - \bar{x})^2$ trong các công thức (11.9) và (11.11) thường được tính theo các biểu thức toán học tương đương sau đây:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (11.12)$$

Độ lệch của giá trị trung bình

Phương sai của giá trị trung bình bằng phương sai chia cho số thí nghiệm:

$$S_1^2 = \frac{S^2}{n} \quad (11.13)$$

Do đó độ lệch của giá trị trung bình:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (11.14)$$

Hệ số biến động

Giả sử tiến hành phân tích lặp lại n lần, ta được các giá trị kết quả $x_1, x_2, \dots, x_n$. Từ các biểu thức toán học được trình bày ở trên ta tính được $\bar{x}$ và S . Hệ số biến động v của phương pháp phân tích được xác định bằng hệ thức:

$$v = \frac{S \cdot 100}{\bar{x}} \% \quad (11.15)$$

Như vậy, chúng ta có thể tính hệ số biến động theo độ lệch chuẩn và ngược lại.

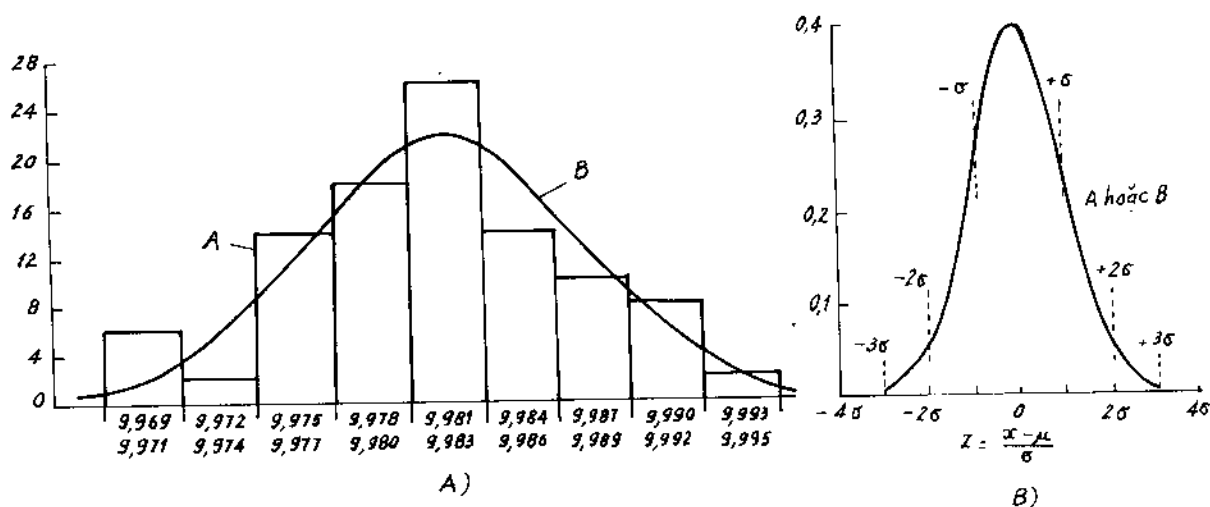
11.4. Các loại phân bố

Phân bố thực nghiệm

Giả sử để kiểm tra thể tích của pipet thể tích 10ml ta tiến hành cân thể tích của pipet. Chúng ta tiến hành 50 lần cân ghi các kết quả vào một bảng. Để thấy được quy luật phân bố các kết quả thực nghiệm đó ta dùng phương pháp đồ thị. Trên trục hoành ta biểu thị giá trị thể tích pipet (bằng cách chia các giá trị khối lượng nước cân được cho khối lượng riêng của nước) còn trên trục tung ghi tần số tức là số phần trăm xuất hiện từng kết quả so với tổng số lần xác định thể tích, ta sẽ được đồ thị biểu thị sự phân bố thực nghiệm. Trên bảng 11.1. ghi tần suất phân bố các kết quả tính được từ các kết quả thu được của 50 lần xác định dung tích pipet. Hình 11.2 là đường phân bố thực nghiệm.

Bảng 11.1. Tần suất phân bố các kết quả thực nghiệm

Khoảng thể tích, ml	Số lần xuất hiện	% xuất hiện
9,969 tới 9,971	3	6
9,962 tới 9,974	1	2
9,975 tới 9,977	7	14
9,978 tới 9,980	9	18
9,981 tới 9,983	13	26
9,984 tới 9,986	7	14
9,987 tới 9,989	5	10
9,990 tới 9,992	4	8
9,993 tới 9,995	1	2



Hình 11.2. Đường phân bố thực nghiệm (A) và đường phân bố chuẩn Gauss (B) .

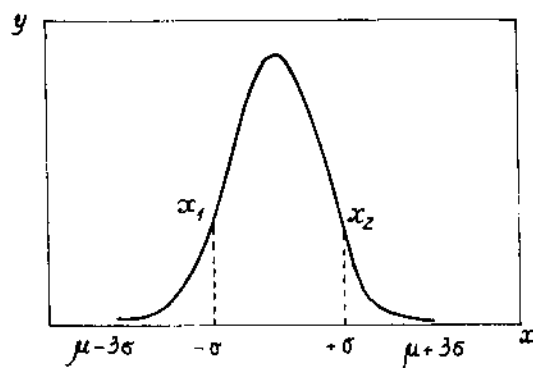
Phân bố chuẩn hay phân bố Gaucho (Gauss)

Thông thường nếu sai số của phép phân tích là sai số ngẫu nhiên thì đồ thị biểu diễn sự phân bố các kết quả thu được như thí dụ trên đây sẽ có dạng đối xứng.

Theo lý thuyết toán học về xác suất thống kê thì trong các loại phân bố quan trọng và phổ biến nhất là phân bố chuẩn hay phân bố Gauss. Các đại lượng ngẫu nhiên trong hóa phân tích thường tuân theo phân bố này.

Cũng theo lý thuyết toán học, n số lần thực nghiệm vô cùng lớn, tức là n tiến tới vô cùng thì hàm phân bố chuẩn sẽ có dạng như sau:

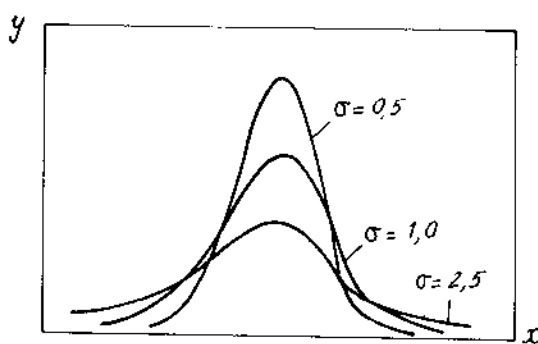
$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-0,5\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (11.16)$$



Hình 11.3. Phân bố chuẩn hay phân bố Gaucho.

trong đó, μ là giá trị thực, x là giá trị thực nghiệm, σ là độ lệch chuẩn, μ và σ là những số thực, được gọi là tham số phân bố, y là hàm số của x chính là tần số của giá trị x hoặc xác suất của x . Hàm phân bố có cực đại ở $x = \mu$ và các điểm uốn ở $x_1 = \mu - \sigma$ và $x_2 = \mu + \sigma$.

Theo phương trình (11.16), giá trị cực đại của y bằng $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$, giá trị đó càng lớn, nếu σ càng nhỏ (hình 11.4), hay nói cách khác, độ lặp lại càng cao, nghĩa là số các giá trị thu được gần giá trị thực càng nhiều. Diện tích của hình tạo bởi đường cong phân bố và trục hoành bằng 1 gồm các giá trị x từ $-\infty$ đến $+\infty$.



Hình 11.4. Dạng của đường phân bố chuẩn phụ thuộc vào độ lệch chuẩn.

Diện tích giới hạn trong khoảng $\pm 2\sigma$ là 0,9546, trong khoảng $\pm 3\sigma$ là 0,9974 nghĩa là chỉ có 0,3% tổng số các giá trị nằm ngoài giới hạn $\pm 3\sigma$. Vì vậy, người ta thường dùng qui tắc 3σ để phân biệt đại lượng ngẫu nhiên (sai số ngẫu nhiên) với các đại lượng hệ thống (sai số hệ thống) hoặc để phát hiện sai số thô.

11.5. Biên giới tin cậy

Nếu sai số ngẫu nhiên tuân theo phân bố chuẩn, thì có thể xác định được biên giới tin cậy, tức là khoảng trong đó chứa giá trị thực μ

$$\mu = \bar{x} \pm 0,67 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất } 50\%$$

$$\mu = \bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất } 95\%$$

$$\mu = \bar{x} \pm 2,58 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \text{ với xác suất } 99\%$$

Tuy nhiên, trong thực tiễn phân tích, số thí nghiệm thường nhỏ, độ lệch chuẩn thường được tính theo công thức (11.11), nên phải dùng các chuẩn khác. Đó là chuẩn student t để tìm biên giới tin cậy

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S} \sqrt{n} \quad (11.17)$$

Giá trị t phụ thuộc vào số bậc tự do $k = n - 1$ và vào xác suất tin cậy P . Số thí nghiệm càng nhỏ, xác suất P càng lớn thì giá trị t càng lớn (xem phụ lục 11.1).

Phụ lục 11.1. Giá trị ứng với độ tin cậy P và số bậc tự do $k = n - 1$

K	P		
	0,09	0,95	0,99
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,3	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
15	1,75	2,13	2,95
20	1,73	2,06	2,79

Từ biểu thức (11.17), ta có:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \quad (11.18)$$

hoặc

$$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon$$

trong đó $\varepsilon = \pm t \cdot S \frac{1}{\sqrt{n}}$ là biên giới tin cậy như vậy giá trị thực μ nằm trong khoảng $\bar{x} - \varepsilon < \mu < \bar{x} + \varepsilon$ với xác suất tin cậy nào đó; ε được biểu thị theo đơn vị tuyệt đối như $\bar{x}$, μ . Nếu biểu thị ε theo đơn vị tương đối (phần trăm) thì ta có:

$$\varepsilon = \pm \frac{t.S.100}{x\sqrt{n}} \quad (11.18')$$

và (11.18) có dạng: $\mu = x \pm \frac{t.S.100}{\bar{X}\sqrt{n}} \quad (11.19)$

11.6. Kiểm tra thống kê các dữ kiện thực nghiệm

Công việc này thường gồm những giai đoạn sau:

Dùng chuẩn Q hoặc chuẩn Dixon để kiểm tra các dữ kiện nghi ngờ, loại bỏ các giá trị mắc sai số thô khi số thí nghiệm n nhỏ hơn 10.

Chuẩn Q được tính theo công thức:

$$Q = \frac{|x - x_{n+1}|}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (11.20)$$

trong đó x_n là giá trị nghi ngờ, x_{n+1} là giá trị lân cận cạnh x_n và $x_{\min}$, $x_{\max}$ tương ứng với giá trị nhỏ nhất, lớn nhất.

Phụ lục 11.2. Giá trị Q ứng với độ tin cậy P và số lần đo n

n	0,9	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Trước hết tính giá trị Q thực nghiệm (Q_{tn}) sau đó so sánh với giá trị Q lý thuyết (Q_{lt}) (xem phụ lục 11.2). Nếu Q_{tn} lớn hơn Q_{lt} cần loại bỏ giá trị x_n và ngược lại. Sau khi kiểm tra các giá trị lớn nhất và bé nhất cần kiểm tra tiếp các giá trị tiếp theo.

Thí dụ

Những kết quả xác định hàm lượng % Fe_2O_3 trong một loại mẫu là: 2,25; 2,19; 2,11; 3,21; 2,38; 2,32. Có nên loại bỏ giá trị nào không?

Trước hết sắp xếp các giá trị theo thứ tự tăng dần, ta thấy giá trị bé nhất là 2,11 và giá trị lớn nhất là 3,21. Kiểm tra giá trị 3,21.

$$Q_{\text{tn}} = \frac{3,21 - 2,38}{3,21 - 2,11} = 0,75$$

Tra phụ lục 11.2 thấy ứng với n bằng 6 và $P = 0,95$ thì $Q_{\text{lt}} = 0,56$. Vì Q_{tn} lớn hơn Q_{lt} , nên cần bỏ giá trị 3,21. Sau đó kiểm tra các giá trị 2,11 và 2,38, ta thấy các Q_{tn} đều nhỏ hơn Q_{lt} nên chúng đều là các giá trị đáng tin cậy. Vì đã bỏ đi một giá trị 2,11 hoặc 2,38 thì $n = 5$ và $x_{\max} = 2,38$.

Chuẩn F (chuẩn Fiso)

Chuẩn này dùng để so sánh độ lặp lại của hai dãy thí nghiệm bằng cách so sánh tỉ số của hai phương sai.

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (11.21)$$

trong đó: S_1^2 là phương sai lớn hơn ứng với số bậc tự do $k_1 = n_1 - 1$.

S_2^2 là phương sai bé hơn ứng với bậc tự do $k_2 = n_2 - 1$. Do đó, F luôn bé hơn 1. Trong phụ lục 11.3 là các giá trị F lý thuyết ứng với xác suất tin cậy $P = 95\%$.

Thí dụ

Theo kết quả của 6 lần phân tích hàm lượng CaCO_3 bằng phương pháp A, ta tính được độ lệch chuẩn của phương pháp này là 4,3 mg. Theo 5 lần phân tích theo phương pháp B ta tính được độ lệch chuẩn là 2,1 mg. Hỏi độ lặp lại của các phương pháp có đồng nhất không?

$$F_{\text{tn}} = \frac{4,3^2}{2,1^2} = 4,19$$

Theo phụ lục 11.3, ứng với k_1 bằng 5, k_2 bằng 4 thì $F_{11} = 6,26$. Với độ lặp lại của hai phương pháp là đồng nhất.

Phụ lục 11.3. Giá trị F ứng với độ tin cậy $P = 0,95$ và các số bậc tự do $k_1 = n_1 - 1$ và $k_2 = n_2 - 1$.

$k_2 \backslash k_1$	1	2	3	4	5	6	8	10	12
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,29	19,11
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,73	8,74
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,91
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,68
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	4,00
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,63	3,57
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,34	3,23
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,13	3,07
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,23	3,22	3,07	2,97	2,31
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,86	2,79
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,76	2,69
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,55	2,48
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,28

Tìm sai số hệ thống

Để tìm sai số hệ thống trước hết ta tìm giá trị thực nghiệm, sau đó so sánh với giá trị t_{11} (phụ lục 11.1) ứng với xác suất 0,85. Nếu t_{11} , tức là $\bar{x}$ và μ khác nhau khá nhiều thì đó là sai số hệ thống gây ra.

Thí dụ. Những kết quả phân tích khối lượng của nguyên tố X là 53,2, 53,6, 54,9 52,3 53,6 và 53,1 mg. Hỏi phương pháp phân tích có mắc sai số hệ thống không nếu giá trị thực của X được coi là 56,5 mg.

Trước hết ta kiểm tra theo chuẩn Q , ta thấy không cần bỏ đi giá trị nào. Sau đó ta tính:

$$1 - \text{Giá trị trung bình số học: } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 53,45$$

$$2 - \text{Độ lệch chuẩn: } S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 1,25$$

$$3 - t_{11} = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S} = 4,7$$

Theo bảng $P = 0,95$, k bằng 5 thì t bằng 2,57. Vậy phương pháp mắc sai số hệ thống.

11.7. Đánh giá kết quả phân tích theo thống kê

Có hai trường hợp. Trường hợp chưa biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn của phương pháp.

Thí dụ

Theo 5 lần phân tích hàm lượng Al_2O_3 ta thu được các kết quả phần trăm Al_2O_3 : 2,25, 2,19, 2,11, 2,38, 2,32. Vậy hàm lượng thực của Al_2O_3 nằm trong giới hạn nào với xác suất 0,95?

Ta thực hiện các bước sau:

1- Kiểm tra theo chuẩn Q : Không bỏ đi giá trị nào.

2- Tính $\bar{x}$: $\bar{x} = 2,25$

3- Tính S :
$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 0,11$$

4- Tra t_{11} ứng với $P = 0,95$ và $n = 5$ thì $t_{11} = 2,78$

5- Tìm biên giới tin cậy: $\varepsilon = \frac{t.S}{\sqrt{n}} = \pm 1,14$

6- Kết luận: Hàm lượng % Al_2O_3 nằm trong khoảng: $2,25 \pm 0,14$ tức là μ nằm trong khoảng $2,11 \div 2,39\%$.

Trường hợp biết hệ số biến động hoặc độ lệch chuẩn.

Thí dụ. Kết quả phân tích 4 lần hàm lượng Mn theo một phương pháp là 0,33; 0,32; 0,33 và 0,34%. Độ biến động của phương pháp là 5%. Xác định hàm lượng mangan với độ tin cậy 0,95.

1- Kiểm tra theo Q : Không bỏ giá trị nào

2- Tính độ lệch chuẩn:
$$S = \frac{v.x}{100} = 0,02$$

3- Tính biên giới tin cậy:
$$\varepsilon = \pm \frac{t.S}{\sqrt{n}} = \pm 0,02\%$$

4- Hàm lượng thực của Mn:

$$\mu = (0,33 \pm 0,02)\%$$

PHẦN THỨ HAI

CÁC PHƯƠNG PHÁP CÔNG CỤ

Cho đến hiện nay nhóm các phương pháp công cụ ngày càng được cải tiến và phát triển vì những đặc tính ưu việt của chúng như nhanh, nhạy, chọn lọc... Cơ sở của loại phương pháp này là những tính chất vật lý có thể sử dụng trong phân tích định tính hoặc định lượng và được gọi chung là những tín hiệu phân tích.

Các tín hiệu này rất phong phú và đa dạng. Ta có thể kể:

- các tín hiệu về phát xạ (dùng trong các phương pháp phổ phát xạ, phát quang...)
- các tín hiệu về hấp thụ bức xạ (dùng trong các phương pháp so màu, đo quang, quang âm, cộng hưởng từ hạt nhân và cộng hưởng spin electron)
- các tín hiệu về tán xạ (dùng trong các phương pháp đo độ đục, quang phổ Raman)
- các tín hiệu về khúc xạ (dùng trong các phương pháp đo khúc xạ, giao thoa)
- các tín hiệu về nhiễu xạ (dùng trong các phương pháp nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ electron)
- các tín hiệu về điện thế, điện tích, dòng điện, điện trở (dùng trong các phương pháp đo điện thế, đo thời điện thế, đo coulomb, phương pháp phổ cực, ampe, đo độ dẫn...)
- các tín hiệu về tỉ lệ khối lượng/điện tích (dùng trong phương pháp khối phổ)
- các tín hiệu về vận tốc phản ứng, về nhiệt, về phóng xạ (dùng trong các phương pháp động học, đo độ dẫn nhiệt, entalpy, phương pháp hoạt hóa và pha loãng đồng vị...).

Do quỹ thời gian hạn chế của chương trình hiện đang được áp dụng cho các trường đại học và cao đẳng, do cơ sở vật chất hiện hữu ở các phòng thí nghiệm tương ứng còn chưa cập nhật, và do khối lượng hạn chế của cuốn sách này, chúng tôi chỉ xin phép được giới thiệu ở đây một số phương pháp quan trọng trong số đã nêu trên với nội dung tóm lược về nguyên tắc của phương pháp, công cụ và một số ứng dụng thực tế.

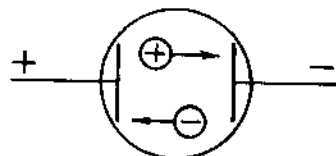
Cụ thể là phần này sẽ gồm 12 chương giới thiệu các phương pháp phân tích quan trọng phổ biến dựa trên các tín hiệu về điện, về quang đối với phân tử, nguyên tử và một số vấn đề cơ bản về chiết và sắc ký.

CHƯƠNG 12

PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ DẪN ĐIỆN

12.1. Đặc điểm của phương pháp đo độ dẫn điện

Phương pháp phân tích đo độ dẫn điện là phương pháp phân tích dựa vào việc đo độ dẫn điện của các dung dịch điện li. Độ dẫn điện của dung dịch điện li gây bởi sự chuyển động của các ion. Khi ta lắp hai điện cực vào dung dịch điện li rồi nối hai điện cực với nguồn điện một chiều, ion dương sẽ chuyển động về phía cực âm của nguồn điện còn ion âm sẽ chuyển động theo chiều ngược lại, về phía cực dương của nguồn điện. Nhờ sự chuyển động này của các ion mà dung dịch điện li dẫn điện. Người ta gọi đó là hiện tượng dẫn điện bằng ion. Để đo khả năng cho dòng điện chạy qua dưới tác dụng của điện trường ngoài, người ta dùng khái niệm độ dẫn điện. Khả năng của một dung dịch điện li cho dòng điện chạy qua rõ ràng là phụ thuộc độ linh động của các ion trong dung dịch, mà độ linh động của các ion lại phụ thuộc kích thước, điện tích, khối lượng khả năng tạo solvat của ion với dung môi. Các yếu tố vừa nêu trên lại phụ thuộc bản chất các ion, hay nói cách khác độ dẫn điện của ion phụ thuộc thành phần các ion có trong dung dịch, đó chính là nguyên tắc chung của phương pháp phân tích đo độ dẫn điện.



Hình 12.1. Sơ đồ dịch chuyển ion và dẫn điện bằng ion.

Đơn vị đo độ dẫn điện là simen, kí hiệu là S: $1\text{S} = 1\text{A/V}$. Simen chính là nghịch đảo của điện trở Ω : $1\text{S} = \Omega^{-1}$. Độ dẫn điện thường được sử dụng trong phương pháp đo trực tiếp cũng như đo gián tiếp trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện.

Độ dẫn điện của dung dịch điện li thường được biểu diễn thành độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng.

12.2. Độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng

12.2.1. Độ dẫn điện riêng

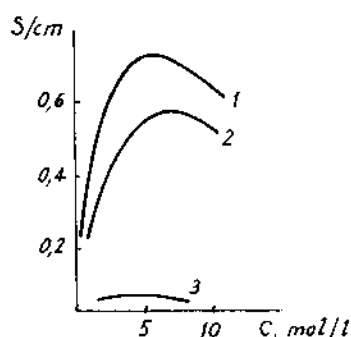
Độ dẫn điện riêng là độ dẫn điện của một lớp dung dịch chất điện li giữa hai mặt đối nhau của một khối lập phương mỗi cạnh 1cm. Độ dẫn điện riêng χ của dung dịch bằng nghịch đảo của điện trở riêng (hay còn gọi là điện trở suất) của dung dịch

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ S/cm} \quad (12.1)$$

Độ dẫn điện riêng được đo bằng đơn vị simen/cm (S/cm).

Trong các dung dịch loãng, độ dẫn điện riêng tăng khi tăng nồng độ chất hòa tan. Khi nồng độ C của dung dịch tăng đến mức độ đủ cao thì độ dẫn điện riêng đạt đến giá trị cực đại sau đó lại giảm. Trên hình 12.2 nêu lên vài thí dụ đặc trưng về sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng vào nồng độ của vài chất điện li.

Từ hình 12.2 ta thấy với các chất điện li yếu thì độ dẫn điện thấp hơn các chất điện li mạnh ở trong cùng khoảng nồng độ. Sở dĩ khi tăng nồng độ chất điện li thì độ dẫn điện tăng vì nồng độ các ion trong dung dịch tăng. Nhưng với các dung dịch có nồng độ quá lớn sẽ xuất hiện các hiệu ứng khác làm giảm độ dẫn điện. Trong các dung dịch có nồng độ lớn, khi tăng nồng độ sẽ tăng lực tương tác giữa các ion và sẽ tạo thành các tập hợp ion, các cặp ion. Ở dung dịch có nồng độ lớn khi tăng nồng độ thì độ nhớt của dung dịch cũng tăng. Tất cả các hiệu ứng vừa nêu trên đưa đến hệ quả là độ dẫn điện của dung dịch bị giảm và là nguyên nhân việc xuất hiện cực đại trên đường cong $\rho - C$.



Hình 12.2. Độ dẫn điện các chất:
1- HCl; 2- KOH; 3- HCH_3COO .

12.2.2. Độ dẫn điện đương lượng

Theo định nghĩa độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của lớp dung dịch chất điện li có bề dày 1 cm, ở giữa hai cực có cùng diện tích đặt song song thế nào cho lớp dung dịch giữa hai điện cực phải chứa 1 mol đương lượng chất điện li hòa tan. Người ta thường ký hiệu độ dẫn điện đương lượng là λ . Giữa λ và độ dẫn điện riêng χ có mối quan hệ:

$$\lambda = \frac{1000 \chi}{C} \text{ hay } \lambda = \chi V, \quad (12.2)$$

trong đó: C - nồng độ chất hòa tan, mol.l^{-1} ;

V- thể tích dung dịch chất điện li tính bằng mililit. V ml dung dịch này phải chứa đúng 1 mol chất hòa tan. Trong phạm vi dung dịch có nồng độ không quá lớn, độ dẫn điện đương lượng λ tăng khi nồng độ giảm và tăng nhiệt độ.

Với các chất điện li mạnh (phân li hoàn toàn) và với dung dịch loãng (nồng độ $10^{-3}M$ hoặc bé hơn) người ta tìm thấy mối liên quan giữa λ và nồng độ được biểu diễn bằng hệ thức:

$$\lambda = \lambda_0 - \alpha\sqrt{C}, \quad (12.3)$$

λ_0 - độ dẫn điện đương lượng giới hạn ứng với độ dẫn điện của dung dịch pha loãng vô hạn;

α - là một hằng số.

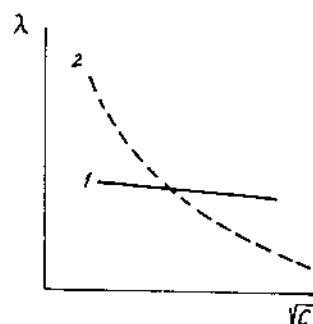
Mối liên hệ này được biểu diễn trên đồ thị ở hình 12.3. Từ hình vẽ cho thấy với sự giảm nồng độ chất điện li tăng lên và đến độ pha loãng vô hạn sẽ tiến đến giá trị giới hạn λ_0 .

Với các dung dịch loãng vô hạn, ta có thể biểu diễn độ dẫn điện đương lượng giới hạn λ_0 bằng tổng độ linh động giới hạn của các ion

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)} \quad (12.4)$$

Phương trình (12.4) được gọi là định luật chuyển động độc lập của các ion. Phương trình (12.4) cũng được gọi là định luật cộng tính của độ dẫn điện pha loãng vô hạn được Konraosơ (Kohnrausch) phát minh năm 1879.

Ở nhiệt độ trong phòng ($25^\circ C$), các ion trong dung dịch nước có độ linh động trong giới hạn $30 \div 70 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Chỉ có các ion H^+ và OH^- mới có độ linh động lớn hơn giới hạn này. ($\lambda_{H^+} = 350$, $\lambda_{OH^-} = 199 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$)



Hình 12.3. Sự phụ thuộc λ với nồng độ:
1- chất điện li mạnh; 2- chất điện li yếu.

Bảng 12.1. Độ dẫn điện đương lượng của một số ion trong dung dịch loãng vô hạn ($25^\circ C$)

Cation	Độ dẫn điện đương lượng λ , $\text{S.cm}^2/\text{mol}$	Anion	Độ dẫn điện đương lượng λ , $\text{S.cm}^2/\text{mol}$
H^+	349,8	OH^-	198,6
Li^+	39	F^-	55
Na^+	50	Cl^-	76
K^+	74	Br^-	78
NH_4^+	73	I^-	77
Ca^{2+}	60	NO_3^-	71
Zn^{2+}	53	CH_3COO^-	41

Độ dẫn điện của dung dịch tăng theo nhiệt độ. Với dung dịch nước, độ dẫn điện dung dịch tăng $2 \div 35\%$ khi nhiệt độ tăng 1° . Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ linh động của các ion có thể biểu diễn bằng phương trình:

$$\lambda_o(t) = \lambda_{o(25^\circ)} [1 + \alpha(t - 25)]. \quad (12.5)$$

α là hệ số phụ thuộc bản chất ion và dung môi.

12.2.3. Chất điện li trong trường dòng cao tần

Các dòng điện có tần số cỡ vài megahec hay hàng chục megahec được gọi là dòng cao tần. Dưới tác dụng của dòng cao tần, trong dung dịch xuất hiện hiệu ứng phân cực phân tử hay hiệu ứng phân cực biến dạng và phân cực định hướng. Trong điện trường, các phân tử có cực có xu hướng hướng các lưỡng cực điện phân tử theo chiều của điện trường, người ta gọi đó là sự phân cực định hướng. Sự phân cực này sẽ tạo một dòng điện trong thời gian ngắn (dòng dịch chuyển). Sự phân cực phân tử (phân cực biến dạng) dẫn đến sự thay đổi thực sự về hằng số điện môi và độ từ thẩm của dung dịch, điều đó mở ra khả năng mới về việc nghiên cứu tính chất của dung dịch khi định phân.

12.3. Các thiết bị của phương pháp đo độ dẫn điện

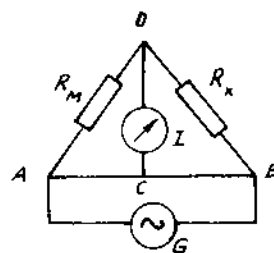
Trong phương pháp phân tích đo độ dẫn điện, về nguyên tắc người ta dùng loại cầu đo điện trở, thí dụ cầu Wheatstone. Điều khác biệt ở đây là người ta không dùng nguồn điện một chiều mà dùng nguồn xoay chiều để cấp năng lượng cho cầu làm việc (để tránh hiệu ứng phân cực làm sai lệch kết quả đo). Theo sơ đồ này điện trở cần đo R_x có thể được tính theo công thức:

$$R_X = R_M \cdot \frac{R_2}{R_1} = R_M \cdot \frac{l_2}{l_1}, \quad (12.6)$$

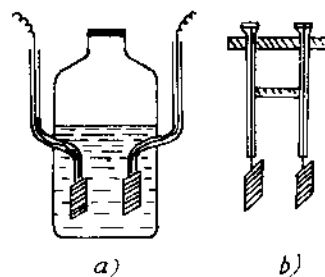
trong đó: l_1, l_2 là chiều dài của hai cánu lon chạy trên biến trở dây căng, các điện trở R_1 và R_2 trên hai phần biến trở dây tỉ lệ với các độ dài l_1 và l_2 tương ứng; R_M là điện trở đã biết theo hộp điện trở (hình 12.4).

Ngày nay đã có các loại máy đo điện trở làm việc theo sơ đồ cầu cân bằng điện tử với các máy chỉ thị đếm số.

Các dung dịch chất điện li cần đo độ dẫn điện thường được chứa trong các bình đo khác nhau: Trong phương pháp đo độ dẫn điện trực tiếp người ta dùng loại bình đo có cấu tạo riêng (hình 12.5a), các điện cực được gắn chặt vào bình đo. Trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện, người ta thường dùng loại điện cực nhúng cho phép tiến hành định phân với một loại bình bất kỳ (hình 12.5b).



Hình 12.4. Cầu Wheatstone.



Hình 12.5. a- bình đo có điện cực cố định; b- điện cực nhúng.

12.4. Các phương pháp phân tích đo độ dẫn điện

12.4.1. Phương pháp đo trực tiếp

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện được sử dụng cho các dung dịch loãng, trong

miền mà độ dẫn điện riêng của dung dịch còn tăng theo nồng độ. Trong thực tế người ta thường xác định nồng độ chung của các ion có trong dung dịch mà không thể phân định nồng độ của từng loại ion. Nồng độ ion trong dung dịch, thường được tính theo đồ thị chuẩn $\chi - C$, độ dẫn điện riêng χ được đo theo nồng độ của một ion nào đó đã chọn. Vì độ linh động của các ion trong thực tế có giá trị gần bằng nhau nên việc đo độ dẫn điện chỉ cho các thông tin về nồng độ chung của ion trong dung dịch. Tính chọn lọc thấp của phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện có hạn chế việc sử dụng phương pháp này các mục đích thực tiễn.

12.4.2. Phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện

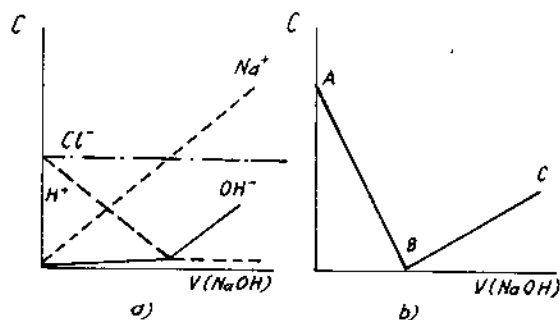
Trái với phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện, phương pháp đo độ dẫn điện được dùng khá phổ biến để xác định điểm tương đương của các quá trình định phân là phương pháp chuẩn (hay định phân) đo độ dẫn điện. Trong phương pháp này, người ta tiến hành đo độ dẫn điện của dung dịch phân tích sau mỗi lần thêm từng phần dung dịch chuẩn vào dung dịch phân tích. Việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân được thực hiện nhờ xây dựng đồ thị hệ tọa độ $\chi - V$ (V - thể tích dung dịch chuẩn thêm vào dung dịch phân tích, χ - độ dẫn điện riêng của dung dịch phân tích đo được sau mỗi lần thêm dung dịch chuẩn).

Phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện thường được dùng cho các phản ứng phân tích mà trong quá trình xảy ra phản ứng có làm thay đổi đáng kể độ dẫn điện của dung dịch, hay có sự thay đổi đột ngột độ dẫn điện (thường là làm tăng đột ngột độ dẫn điện) sau điểm tương đương.

Trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện theo thời gian, người ta cho dung dịch chuẩn liên tục hay từng phần nhỏ vào dung dịch phân tích với việc kiểm soát chặt chẽ thời gian. Đồng thời trên đồ thị của băng giấy trên máy tự ghi liên tục hoặc ghi từng điểm theo hệ tọa độ ta được các chỉ số đo của máy - thời gian. Các chỉ số của máy tỉ lệ với độ dẫn điện. Trong trường hợp này nồng độ chất phân tích tính theo thời gian tiêu tốn cho việc định phân. Bởi vì ở đây tốc độ nhỏ dung dịch định phân là không thay đổi và được biết chính xác, thời gian dùng cho việc định phân tỉ lệ với lượng dung dịch chuẩn tiêu tốn cho quá trình định phân. Ý đồ chuẩn đo độ dẫn điện theo thời gian được ứng dụng để chế tạo các loại máy chuẩn độ tự động và đã được sản xuất hàng loạt. Sau đây là vài trường hợp định phân theo phương pháp đo độ dẫn điện.

1- Phản ứng axit - bazơ

Khi định phân một axit mạnh (thí dụ HCl), bằng bazơ mạnh (thí dụ NaOH) tại một thời điểm bất kì của quá trình định phân trong dung dịch có các ion H^+ , Cl^- , Na^+ , OH^- , còn độ dẫn điện của dung dịch phân tích được xác định bởi nồng độ và độ

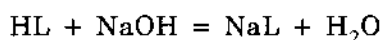


Hình 12.6. a- sự thay đổi nồng độ khi định phân;
b- sự thay đổi độ dẫn điện khi định phân.

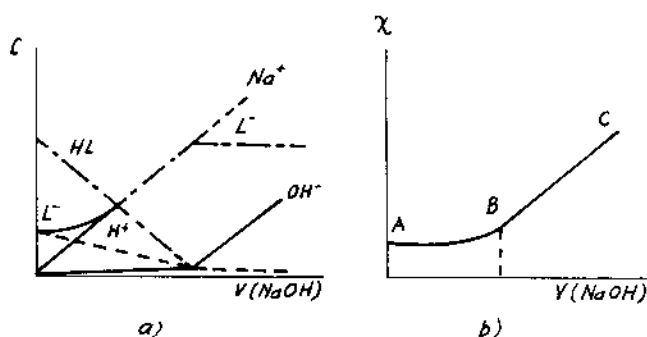
linh động của các ion. Hình 12.6a phản ánh sự thay đổi nồng độ các ion khi định phân. Giá trị C_{Cl^-} thực tế không thay đổi trong suốt quá trình định phân, còn nồng độ Na^+ tăng liên tục. Nồng độ H^+ giảm liên tục đến thực tế bằng không tại điểm tương đương, còn nồng độ ion OH^- thực tế bằng không tại điểm tương đương, sau điểm tương đương lại tăng dần. Vậy độ dẫn điện ở trước điểm tương đương chịu ảnh hưởng của hai khuynh hướng ngược nhau: sự giảm độ dẫn điện do sự giảm $[H^+]$ và sự tăng độ dẫn điện do sự tăng $[Na^+]$. Hiệu quả chung của hai khuynh hướng này được biểu diễn bằng sự giảm độ dẫn điện của dung dịch ứng với nhánh AB (trên hình 12.6b) ở trước điểm tương đương. Sự giảm độ dẫn điện ở trước điểm tương đương do sự giảm $[H^+]$ (ở $25^\circ C$ có độ linh động $350 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) vượt quá độ linh động của ion Na^+ ($50 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$). Sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch tăng (hình 12.6b nhánh BC), vì trong dung dịch cả nồng độ $[Na^+]$ và $[OH^-]$ (có độ linh động $199 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) đều tăng. Tuy nhiên sự tăng độ dẫn điện ở phần BC chậm hơn sự giảm độ dẫn điện ở phần AB do độ linh động ion Na^+ là gần hai lần nhỏ hơn ion H^+ . Điểm tương đương được xác định bằng điểm gãy trên đồ thị $\chi - V$ (hình 12.6b).

Khi định phân axit yếu HL bằng bazơ mạnh (thí dụ NaOH) tình hình sẽ khác hơn trường hợp trên. Hình 12.7 trình bày sự thay đổi nồng độ các ion trong dung dịch cũng như độ dẫn điện riêng của dung dịch trong quá trình định phân.

Quá trình định phân xảy ra theo phản ứng.



Trong quá trình định phân nồng độ của phân tử axit không phân li giảm dần đến thực tế gần bằng không tại điểm tương đương. Lúc bắt đầu quá trình định phân nồng độ L^- thực tế bằng nồng độ H^+ . Trong quá trình định phân nồng độ $[L^-]$ tăng lên, sau điểm tương đương, nồng độ $[L^-]$ thực tế không thay đổi. Trong suốt quá trình định phân $[H^+]$ giảm còn $[Na^+]$ tăng (hình 12.7a).



Hình 12.7. Định phân axit bằng bazơ mạnh: a- sự thay đổi nồng độ khi định phân; b- sự thay đổi độ dẫn điện khi định phân.

Độ dẫn điện riêng của dung dịch hơi tăng ở trước điểm tương đương (hình 12.7b, nhánh AB) vì khi định phân nồng độ các ion Na^+ và L^- đều tăng, còn nồng độ ion H^+ trong dung dịch axit yếu và muối của nó (hỗn hợp đệm) không lớn, nên việc giảm $[H^+]$ trong quá trình định phân không gây sự giảm đột ngột độ dẫn điện của dung dịch như khi định phân axit mạnh bằng kiềm mạnh.

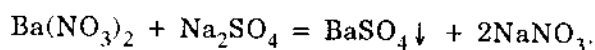
2. Phản ứng tạo kết tủa

Dạng đường định phân của phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện dùng phản ứng tạo

kết tủa phụ thuộc nồng độ, độ linh động và tính tan của kết tủa tạo thành. Tích số tan T_{kt} của sản phẩm phản ứng càng bé, điểm uốn của đường định phân tại điểm tương đương càng rõ. Với dung dịch có nồng độ 0,1M kết quả phân tích sẽ hoàn toàn phù hợp khi tích số tan của các chất có hai ion (hợp chất khó tan có một cation và một anion) nhỏ hơn hoặc bằng 10^{-5} . Với các chất có độ hòa tan lớn hơn, việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân sẽ rất khó khăn vì đường định phân không có điểm uốn. Điểm uốn trên đường định phân cũng sẽ không rõ nếu nồng độ chất phân tích bé. Thí dụ khi phân tích dung dịch có nồng độ $10^{-3}M$ thì điểm uốn trên đường định phân sẽ trở nên không rõ khi hợp chất tạo thành có tích số tan lớn hơn 10^{-9} . Khi đưa vào dung dịch phân tích một dung môi hữu cơ, tính tan của hợp chất khó tan thường giảm đi nên điểm uốn trên đường định phân sẽ trở nên rõ hơn.

Ảnh hưởng độ linh động của các ion được thể hiện ở độ nghiêng của đường định phân trước điểm tương đương. Nếu độ linh động của các ion trong kết tủa lớn hơn độ linh động của các ion trong thuốc kết tủa, độ dẫn điện của dung dịch phân tích trước điểm tương đương sẽ giảm dần. Còn nếu độ linh động của các ion bằng nhau (các ion của hợp chất kết tủa và các ion của thuốc kết tủa) thì độ dẫn điện của dung dịch sẽ không thay đổi khi định phân. Còn nếu độ linh động của các ion trong thuốc kết tủa lớn hơn các ion trong kết tủa thì độ dẫn điện ở trước điểm tương đương sẽ tăng dần. Sau điểm tương đương độ dẫn điện sẽ tăng trong tất cả các trường hợp vì nồng độ các ion trong dung dịch tăng dần tại sau điểm tương đương.

Thí dụ việc định phân dung dịch muối tan của bari bằng dung dịch muối sunfat theo phương trình

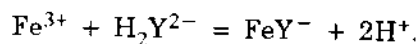


Trước điểm tương đương, độ dẫn điện của dung dịch sẽ hơi giảm xuống vì thay cho $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 63,6$), trong dung dịch xuất hiện một lượng tương đương NaNO_3 ($\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1$) nghĩa là trong dung dịch xuất hiện cation có độ linh động bé hơn (Na^+ thay cho Ba^{2+}). Giọt Na_2SO_4 đầu tiên dư sau điểm tương đương sẽ làm tăng mạnh độ dẫn điện của dung dịch vì sự tăng nồng độ của chất điện li trong dung dịch. Đương nhiên là phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện không hề loại bỏ được nguyên nhân gây sai số vốn có trong phương pháp phân tích dùng phản ứng kết tủa: sai số do hiện tượng hấp phụ của kết tủa tạo thành, hiện tượng chậm kết tủa v.v... là những nguyên nhân gây sự sai lệch điểm tương đương với điểm kết thúc định phân.

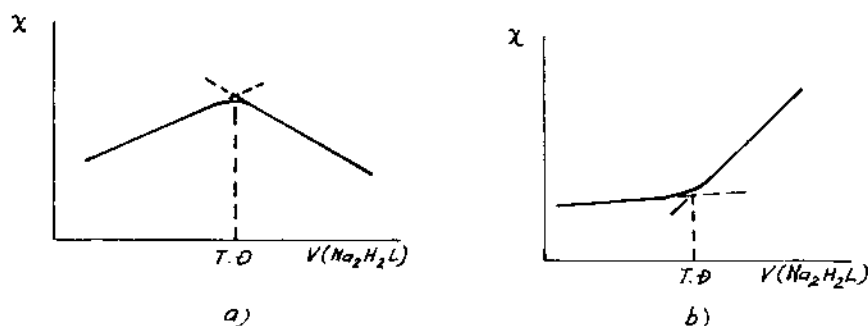
3- Phản ứng tạo phức chất và tạo complexonat

Để phân tích nồng độ các kim loại theo phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện dùng các phản ứng tạo phức chất và complexonat, người ta thường dùng dung dịch các axit, oxiaxit khác nhau (axit oxalic, axit tartaric, axit citric v.v...), các complexon và các ligan khác. Trong trường hợp này, đặc biệt quan trọng có các muối của axit etylenđiamin tetraaxetic (EDTA).

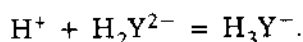
Thí dụ khi định phân Fe^{3+} bằng dung dịch EDTA (Y^{2-}) sẽ xảy ra phản ứng



Do kết quả phản ứng tạo complexonat sắt, làm thoát ra ion H^+ nên độ dẫn điện của dung dịch tăng lên. Sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch sẽ giảm, vì ion H^+ do phản ứng tạo complexonat để thoát ra sẽ lại liên kết với H_2Y^{2-} .



Hình 12.8. a- đường định phân Fe^{3+} bằng EDTA; b- đường định phân Cu^{2+} bằng EDTA khi có dung dịch đệm.



Đường định phân sẽ có dạng như ở hình 12.8a.

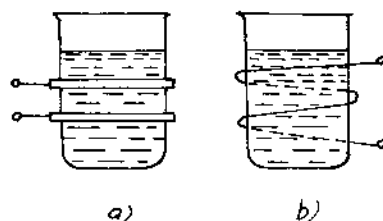
Một dạng khác của đường định phân khi chuẩn các ion kim loại bằng phản ứng tạo complexonat là trường hợp định phân khi có mặt các dung dịch đệm. Trong trường hợp này ion H^+ thoát ra sẽ tác dụng với cấu tử nhận proton trong dung dịch đệm và hầu như không ảnh hưởng đến độ dẫn điện của dung dịch phân tích. Trước điểm tương đương độ dẫn điện chỉ hơi tăng nhẹ chủ yếu do tăng nồng độ Na^+ , còn sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch sẽ tăng nhanh do sự dư dung dịch định phân (hình 12.8.b).

4- Phản ứng oxi hóa - khử

Phản ứng oxi hóa - khử ít được sử dụng trong phương pháp đo độ dẫn điện vì trong phản ứng oxi hóa - khử thường đòi hỏi sự có mặt của nhiều chất điện li. Trong quá trình xảy ra phản ứng oxi hóa - khử, nhiều chất điện li tham gia phản ứng không hợp thức và vì vậy rất khó có sự phụ thuộc độ dẫn điện theo quá trình định phân một cách rõ rệt. Nói chung để có thể áp dụng các phản ứng oxi hóa - khử vào chuẩn đo độ dẫn điện đòi hỏi phải khống chế điều kiện hết sức chặt chẽ, đó chính là lý do tại sao phản ứng oxi hóa - khử ít được sử dụng trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện.

12.4.3. Định phân với dòng cao tần

Thiết bị để định phân với dòng cao tần có khác với các thiết bị định phân theo phương pháp đo với dòng có tần số thấp. Bình định phân với dòng cao tần được đặt giữa các bản của tụ điện hoặc đặt trong lòng cuộn cảm (hình 12.9). Trường hợp đầu người ta gọi là bình điện phân với tụ điện hay điện dung, cũng còn gọi là bình điện phân kiểu C. Còn trường hợp hai ta gọi là bình cảm ứng hay bình kiểu L. Trong bình điện phân với dòng cao tần, các điện cực không tiếp xúc với dung dịch định phân và đó là một



Hình 12.9. Bình điện phân với dòng cao tần: a- kiểu điện dung (kiểu C); b- kiểu điện cảm (kiểu L).

trong các ưu điểm nổi bật của phương pháp. Sự thay đổi trong bình do kết quả của phản ứng định phân sẽ gây ra sự thay đổi trong chế độ hoạt động của máy phát cao tần. Bình định phân cảm ứng kiểu L cũng được mắc vào mạch dao động (đặt vào trong lòng cuộn cảm). Sự thay đổi thành phần dung dịch khi định phân sẽ gây ra sự thay đổi độ cảm ứng của dung dịch và sự thay đổi này có thể được phát hiện nhờ các bộ chỉ thị thích hợp (chỉ số ghi của điện kế, qua bộ vi xử lý và qua các máy đo hiện số). Trong loại bình định phân kiểu C, khi định phân sẽ làm thay đổi độ điện môi và làm thay đổi tần số của máy phát cao tần. Đường định phân theo phương pháp định phân với dòng cao tần được xây dựng theo hệ tọa độ chỉ số máy đo - thể tích dung dịch chuẩn. Nhờ đường định phân này mà người ta xác định được điểm tương đương của quá trình định phân.

12.5. Ứng dụng của phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện rất có hiệu quả khi kiểm tra chất lượng nước cất trong phòng thí nghiệm, nước trong công nghiệp sản xuất dược phẩm, hóa học. Phương pháp cũng được dùng để kiểm tra nước trong quá trình làm sạch nước, đánh giá độ nhiễm bẩn nước thiên nhiên, nước trong kỹ thuật lò hơi. Điều đặc biệt là với các đầu dò và bộ chỉ thị đơn giản, người ta có thể lắp thẳng máy đo vào đường dẫn nước để kiểm tra trực tiếp, kịp thời.

Người ta cũng đã xây dựng các phương pháp xác định lượng nhỏ cacbon trong thép theo phương pháp đo độ dẫn điện. Nội dung phương pháp là đốt cháy mẫu thép trong dòng oxi, hấp thụ khí CO_2 được tạo ra bằng dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ và đo độ dẫn điện của dung dịch. Với phương pháp này người ta có thể xác định hàm lượng cacbon đến $10^{-2} \div 10^{-3}\%$. Hàm lượng cacbon được xác định theo đường chuẩn.

Phương pháp đo độ dẫn điện cũng được áp dụng để kiểm tra chất lượng các loại nước uống và các sản phẩm trong công nghiệp thực phẩm.

Ưu điểm của phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện là có độ chính xác khá cao, thiết bị đơn giản, dễ lắp ghép vào các hệ điều khiển tự động trong các ngành sản xuất thích hợp. Nhưng phương pháp đo trực tiếp có một nhược điểm quan trọng là độ chọn lọc kém, điều đó ảnh hưởng đến phạm vi ứng dụng của phương pháp.

Phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện có phạm vi ứng dụng rộng rãi hơn. Với phương pháp này người ta có thể xác định các dung dịch axit, bazơ mạnh đến nồng độ nhỏ ($10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$). Người ta cũng dễ dàng định phân axit fomic, axit axetic và các axit trung bình khác bằng bazơ mạnh theo phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện. Đường định phân các axit hữu cơ (axit succinic, axit adipic...) khi định phân theo phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện lại có độ uốn rõ hơn khi định phân bằng bazơ mạnh. Có thể định phân các bazơ yếu bằng axit mạnh hoặc axit yếu theo phương pháp đo độ dẫn điện. Thí dụ có thể định phân dung dịch etanolamin bằng axit axetic.

Điều đặc biệt là với phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện người ta có thể phân tích hỗn hợp nhiều cấu tử khi định phân trong môi trường dung môi hữu cơ. Các hỗn hợp dung môi thường dùng là hỗn hợp nước - dioxan; nước - axeton; nước - rượu v.v... Trong các hỗn hợp dung môi này người ta có thể xác định hỗn hợp có 3, 4, 5 cấu tử (thí dụ hỗn hợp $\text{HCl} + \text{HCH}_3\text{COO} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{NaOH} + \text{NaBO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaCH}_3\text{COO}$...).

Các loại phản ứng khác như phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo complexonat cũng

được ứng dụng rộng rãi trong phương pháp chuẩn đo độ dẫn điện để xác định các kim loại và một số anion. Thí dụ, định phân Cl^- bằng AgNO_3 trong dung dịch rượu 90% có thể xác định đến 10 microgam Cl^- .

Việc dùng phản ứng tạo complexonat bằng dung dịch EDTA có thể xác định được nhiều ion kim loại như Fe^{3+} , Cu^{++} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{++} , Cd^{2+} , Ca^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} và nhiều cation kim loại khác. Các cation tạo các complexonat rất bền như Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ... có thể được định phân từ môi trường trung tính hoặc axit yếu. Người ta có thể phân tích bằng cách chuẩn trực tiếp theo phương pháp đo độ dẫn điện một số ion trong hỗn hợp nhiều cấu tử mà không cần tách khi dùng phản ứng tạo complexonat: Như có thể định phân ion Fe^{3+} với sự có mặt các ion Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} và nhiều ion khác.

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện có sai số phân tích khoảng $1 \div 2\%$, trong điều kiện đặc biệt sai số phân tích có thể giảm đến $\pm 0,2\%$.

Sai số chuẩn đo độ dẫn điện thường khoảng $\pm 2 \div 3\%$ khi không ổn nhiệt. Khi có ổn nhiệt có thể giảm được sai số phân tích.

Trong phương pháp chuẩn với nguồn cao tần người ta cũng dùng các phản ứng axit-bazơ, phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo complexonat làm phản ứng định phân. Phương pháp định phân với nguồn cao tần cũng được thực hiện trong môi trường dung dịch nước lẫn dung dịch không nước. Đường định phân trong phương pháp chuẩn độ với nguồn dòng cao tần cũng giống như các trường hợp tương ứng khi định phân với nguồn có tần số thấp. Một ưu điểm đặc biệt của phương pháp chuẩn với dòng cao tần là có thể phân tích các dung dịch có tính ăn mòn mạnh vì ở đây điện cực không cần phải tiếp xúc với dung dịch đo mà có thể đặt ở ngoài đường ống có chất lỏng chảy qua và có thể thu nhận thông tin về dòng chất lỏng chảy qua ống dẫn tại thời điểm bất kì. Dùng phương pháp chuẩn với dòng cao tần người ta có thể xác định các loại dung dịch đục, các nhũ tương, dung dịch các chất màu mà không gặp khó khăn gì.

CHƯƠNG 13

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO ĐIỆN THẾ

13.1. Đặc điểm chung của phương pháp phân tích đo điện thế

Phương pháp phân tích đo điện thế là phương pháp xác định nồng độ các ion dựa vào sự thay đổi thế điện cực khi nhúng vào dung dịch phân tích. Phương pháp ra đời vào cuối thế kỷ 19 sau khi Nernst đưa ra phương trình Nernst mô tả mối liên hệ giữa thế điện cực với hoạt độ các cấu tử (hay nồng độ các cấu tử) của một hệ oxi hóa - khử thuận nghịch:

$$E_x = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{kh}} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{ox}[Ox]}{\gamma_{kh}[Kh]} \quad (13-1)$$

trong đó: E_o - điện thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của hệ;

R - hằng số khí lý tưởng;

T - nhiệt độ tuyệt đối;

F - số Faraday;

n - số điện tử tham gia trong phản ứng điện cực;

a_{ox}, a_{kh} - hoạt độ các dạng oxi hóa và dạng khử;

γ_{ox}, γ_{kh} - hệ số hoạt độ cho dạng oxi hóa và dạng khử;

$[Ox], [Kh]$ - nồng độ các dạng oxi hóa và dạng khử.

Với giả thiết các dung dịch loãng có hệ số hoạt độ của các dạng gần bằng 1 và hoạt độ của các dạng là gần bằng nồng độ, ta có thể viết phương trình Nernst ở dạng nồng

độ:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Kh]} \quad (13-2)$$

Thay các giá trị R , F , và chọn $T = 298,15$ K, đổi logarit Neper thành logarit thập phân, ta có thể viết

$$E_x = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Kh]} \quad (13-3)$$

Đối với các hệ oxi hóa - khử là thanh kim loại (như Ag, Zn, Cd, Hg, Zn, Pb...) nhúng vào dung dịch muối có nồng độ C_{Mc} thì

$$E_x = E_0 + \frac{0,059}{n} \log C_{Mc} \quad (13-4)$$

Nhưng nếu phép đo tiến hành với các dung dịch chứa các ion của cùng một kim loại nhưng ở các mức độ oxi hóa - khử khác nhau thí dụ Me^{+m} và Me^{+n} và $m > n$ ta có thể viết phương trình Nernst dưới dạng

$$E_x = E_0 + \frac{0,059}{m - n} \log \frac{[Me^{+m}]}{[Me^{+n}]} \quad (13-5)$$

Trong trường hợp đầu, người ta dùng điện cực là các thanh kim loại cùng tên với các ion kim loại trong dung dịch; còn trong trường hợp sau người ta dùng điện cực trơ, thường là một kim loại quý như platin (hoặc vàng) nhúng vào dung dịch các ion kim loại. Điện thế của điện cực platin sẽ phụ thuộc tỉ lệ nồng độ các dạng oxi hóa và dạng khử trong dung dịch.

Các phương trình (13.4) (13.5) là cơ sở cho các phương pháp phân tích đo điện thế. Có hai cách ứng dụng các phương trình này trong hóa phân tích.

Cách thứ nhất là đo điện thế điện cực nhúng vào dung dịch nghiên cứu. Thế điện cực này phải thay đổi phụ thuộc thành phần của chất phân tích trong dung dịch. Từ điện thế đo được, người ta sẽ tính nồng độ chất nghiên cứu theo các phương trình thích hợp đã dẫn.

Cách thứ hai là phương pháp chuẩn đo điện thế. Nội dung của phương pháp là nhúng một điện cực có thế điện cực thay đổi theo thành phần dung dịch nghiên cứu, rồi tiến hành định phân chất nghiên cứu trong dung dịch bằng một dung dịch chuẩn nào đó. Trong quá trình định phân nồng độ ion nghiên cứu sẽ thay đổi, đưa đến sự thay đổi điện thế dung dịch theo một trong các phương trình (13.4) hoặc (13.5). Lúc đầu, sự thay đổi điện thế không lớn, chỉ tại gần điểm tương đương, điện thế đo được E_x mới thay đổi đột ngột. Sự thay đổi của E_x trong quá trình định phân được biểu diễn ở dạng đồ thị $E - V$ gọi là đường định phân theo phương pháp đo điện thế (xem hình 13.4).

13.2. Thế điện cực

Việc đo thế điện cực trong quá trình phân tích đo điện thế được thực hiện bằng cách đo sức điện động của một pin galvanic có hai điện cực:

1- điện cực chỉ thị là điện cực mà điện thế của nó trực tiếp hoặc gián tiếp phụ thuộc nồng độ chất nghiên cứu;

2- điện cực so sánh là điện cực thứ hai có điện thế ổn định thường là đã biết giá trị điện thế. Đây là điện cực dùng so sánh để đo thế điện cực của điện cực chỉ thị.

13.2.1. Điện cực chỉ thị

Điện thế điện cực chỉ thị phụ thuộc nồng độ nghiên cứu theo phương trình (13.1). Điện cực chỉ thị phải đáp ứng một số yêu cầu sau đây: Thế điện cực chỉ thị phải lập lại và thiết lập đủ nhanh. Đối với điện cực chỉ thị là thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của kim loại đó thì phải thuận nghịch. Điện cực phải có độ bền hóa học để điện cực không tác dụng với các cấu tử khác trong dung dịch nghiên cứu. Trong phương pháp đo điện thế người ta dùng điện cực kim loại và điện cực màng làm điện cực chỉ thị.

1- *Điện cực kim loại loại một* là điện cực được chế tạo từ bản hoặc dây kim loại, nhúng vào dung dịch muối tan của kim loại đó. Các điện cực kim loại chế tạo từ bạc, thủy ngân, cadimi... là thuận nghịch và có kết quả lập lại. Tuy nhiên, nhiều kim loại như crom, coban, v.v... không cho kết quả lập lại, điện cực nhôm không thuận nghịch do có lớp oxit mỏng trên bề mặt điện cực, các loại điện cực như vừa nêu không thích hợp cho phương pháp đo điện thế. Với nhiều điện cực, độ lập lại sẽ tốt hơn khi dùng hỗn hợp kim loại thay cho kim loại tinh khiết. Đó là điện cực hỗn hợp. Trong các loại điện cực chỉ thị thì loại điện cực để đo điện thế oxi hóa - khử có vị trí đặc biệt. Người ta thường dùng các kim loại quý như Pt, Au, Ir hay graphit làm điện cực chỉ thị để đo điện thế oxi hóa khử. Thế điện cực của loại điện cực này phụ thuộc tỉ lệ nồng độ dạng oxi hóa và dạng khử của cặp oxi hóa - khử.

2- *Điện cực kim loại loại hai*: được chế tạo từ các bản hoặc dây kim loại có phủ bên ngoài một lớp muối ít tan của kim loại đó và được nhúng vào muối chứa anion cùng tên trong lớp phủ. Các điện cực calomel, điện cực bạc clorua là điện cực kim loại loại hai. Điện cực kim loại loại hai cũng thường được dùng làm điện cực so sánh.

3- *Điện cực màng chọn lọc ion*. Điện cực màng chọn lọc ion là một bán pin điện hóa. Trong loại điện cực này, hiệu số điện thế trên mặt ngăn cách của các pha của vật liệu chế tạo điện cực - chất điện li phụ thuộc nồng độ (hay chính xác hơn là hoạt độ) các ion xác định trong dung dịch. Vật liệu chế tạo điện cực là màng chất rắn hoặc là màng chất lỏng có chứa các ion xác định. Khi vật liệu màng tiếp xúc với dung dịch nước các ion có thể chuyển vào dung dịch, hoặc các ion cần xác định có thể chuyển từ dung dịch nước vào màng. Do đó trên bề mặt của màng có điện tích trái dấu với điện tích các ion có trong dung dịch và trên mặt ngăn cách các pha sẽ xuất hiện một hiệu điện thế mà giá trị của hiệu điện thế phụ thuộc hoạt độ các ion trong dung dịch. Như vậy điện cực màng làm việc không phải do phản ứng điện hóa có sự chuyển vận ion mà là do hiệu số điện thế xuất hiện trên bề mặt ngăn cách các pha và sự trao đổi cân bằng giữa màng và dung dịch. Trong loại điện cực màng thông thường, lớp màng ngăn cách dung dịch nghiên cứu với dung dịch phụ ở bên trong màng. Điện cực thủy tinh để đo pH các dung dịch là điển hình của loại điện cực này. Trong những năm gần đây đã xuất hiện nhiều loại điện cực màng chọn lọc ion để xác định hoạt độ (hoặc nồng độ) các ion hoặc để chuẩn độ điện thế. Thí dụ có các loại điện cực để xác định các ion natri, kali, canxi, magie, kẽm, chì, lantan, clo, brom, iot, florua, nitrat, sunfua v.v...

13.2.2. Điện cực so sánh

Yêu cầu của loại điện cực so sánh là phải bền theo thời gian, điện thế phải lập lại

và không thay đổi khi có dòng điện nhỏ chạy qua. Các loại điện cực bạc clorua, điện cực calomel thường được dùng làm điện cực so sánh.

1- Điện cực bạc clorua

Điện cực bạc clorua được chế tạo bằng dây bạc hoặc một bản bạc kim loại có phủ lớp bạc clorua nhúng vào dung dịch KCl. Hoạt độ của ion Ag^+ trong dung dịch này sẽ bằng:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{T_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}},$$

trong đó: T_{AgCl} là tích số hòa tan của hợp chất khó tan AgCl;

a_{Cl^-} là hoạt độ ion Cl^- trong dung dịch KCl.

Thay giá trị a_{Ag^+} vào phương trình Nernst áp dụng cho điện cực bạc clorua ta có:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{T_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \\ E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln T_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (13.6)$$

Hai số hạng đầu của (13.6) chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

$$\text{Đặt } E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln T_{\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 \quad (13.7)$$

Thay (13.7) vào (13.6) ta có:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (13.8)$$

Từ (13.8) ta thấy thế điện cực bạc clorua phụ thuộc hoạt độ ion Cl^- trong dung dịch. Thường người ta hay dùng dung dịch KCl bão hòa làm dung dịch phụ bên trong. Vậy điện thế điện cực loại hai phụ thuộc hoạt độ của anion của hợp chất khó tan phủ lên bề mặt điện cực.

2- Điện cực calomel

Điện cực calomel được chế tạo từ Hg kim loại, calomel (Hg_2Cl_2) và KCl. Điện thế của điện cực này cũng phụ thuộc hoạt độ ion clorua

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (13.9)$$

$$\text{với } E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{nF} \ln T_{\text{AgCl}} \quad (13.10)$$

Từ các phương trình (13.8) và (13.10) ta thấy thế điện cực của Điện cực bạc clorua và calomel chỉ phụ thuộc hoạt độ của ion Cl^- (a_{Cl^-}) và nhiệt độ.

Sự phụ thuộc thế điện cực của các điện cực vào nhiệt độ thường thông qua sự phụ thuộc các điện thế $E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}$ và $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ với nhiệt độ. Thí dụ sự phụ thuộc của $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ theo nhiệt độ được mô tả bằng phương trình:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

Còn sự phụ thuộc của $E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ theo nhiệt độ được biểu diễn bằng phương trình.

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25)$$

Trong phương pháp phân tích đo điện thế thường người ta không cần biết giá trị của điện thế điện cực so sánh mà điều quan trọng là điện thế của chúng phải không thay đổi. Khi cần biết giá trị chính xác thế điện cực của điện cực so sánh, người ta có thể đo chúng khi so sánh với điện cực hidro tiêu chuẩn ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$). Thông thường để giữ thế điện cực của điện cực bạc clorua và calomel không thay đổi người ta thường chuẩn bị các điện cực này ở điều kiện trong dung dịch KCl bão hòa hay dung dịch KCl 3 mol/l.

13.3. Phương pháp đo thế điện cực

13.3.1. Nguyên tắc

Trong thực tế để đo thế điện cực một điện cực chỉ thị nào đó, người ta ghép nó với một điện cực so sánh chọn trước thành một pin galvanic và đo sức điện động của pin galvanic tạo thành.

$$E_x = E_{ss} - E_{ct} + E_{kt} \quad (13.11)$$

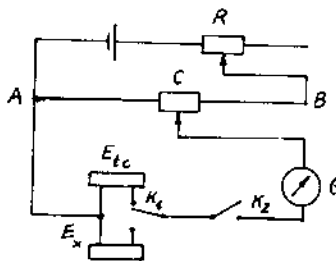
trong đó: E_x là sức điện động của pin cần đo;

E_{ss} là điện thế điện cực so sánh;

E_{kt} là điện thế khuếch tán hay còn gọi là điện thế của hợp chất lỏng.

13.3.2. Thiết bị đo sức điện động của pin galvanic

Về nguyên tắc, việc đo sức điện động của pin galvanic được đo theo nguyên lý cầu dòng một chiều. Sơ đồ cầu dòng một chiều được cho trên hình 13.1. Theo hình 13.1, nhờ biến trở R , người ta có thể cung cấp cho điện trở dây (chia áp tuyến tính) một điện áp cần thiết. Nhờ con chạy C , ta có thể giáng một điện áp cần thiết để bù với sức điện động của điện thế tiêu chuẩn E_{tc} hoặc sức điện động cần đo E_x . Việc đóng E_{tc} hoặc E_x vào mạch đo được thực hiện nhờ bộ chuyển mạch K_1 , còn việc đóng từng thời gian ngắn (bấm nút) được thực hiện nhờ nút bấm K_2 . Khi sức điện động cần đo được bù thì sẽ không có dòng điện chạy qua điện kế G .



Hình 13.1. Sơ đồ thiết bị đo điện thế

Điện áp giáng trên hai đầu dây điện trở dây AB (E_{AB}) theo định luật Ohm sẽ bằng:

$$E_{AB} = IR_{AB} \quad (13.12)$$

trong đó: I là cường độ dòng điện chạy qua mạch;

R_{AB} là điện trở của đoạn dây AB.

Giữa các điểm AC sẽ có điện áp giáng bằng:

$$E_{AC} = IR_{AC} \quad (13.13)$$

Vì điện trở dây AB phụ thuộc tuyến tính theo độ dài nên các điện trở của từng đoạn AB, AC sẽ tỉ lệ với độ dài:

$$R_{AB} = Kl_{AB}; R_{AC} = Kl_{AC} \quad K \text{ là hệ số tỉ lệ}$$

Theo (13.12) và (13.13) ta có:

$$E_{AB} = KI_{AB} \quad (13.14)$$

$$E_{AC} = KI_{AC} \quad (13.15)$$

Từ các phương trình (13.14), (13.15) ta có:

$$E_{AC} = E_{AB} \frac{l_{AC}}{l_{AB}} \quad (13.16)$$

Để đo điện thế E_x theo sơ đồ trên thì E_x và E_{ic} phải lắp xung đối so với nguồn ngoài. Theo đó khi chuyển mạch K_1 đóng cho E_x thì theo (13.16) ta có:

$$E_x = E_{AB} \frac{l_{AC_x}}{l_{AB}} \quad (13.17)$$

Còn khi K_1 đóng cho E_{ic} thì:

$$E_{ic} = E_{AB} \frac{l_{AC_{ic}}}{l_{AB}} \quad (13.18)$$

Khi không có dòng điện chạy qua điện kế G thì từ (13.17) và (13.18) ta tìm thấy:

$$E_x = E_{ic} \frac{l_{AC_x}}{l_{AC_{ic}}}$$

Thiết bị đo điện thế làm việc theo nguyên lý trên đây được gọi là các điện thế kế làm việc theo nguyên lý đo bù trừ. Nhờ các điện thế kế này người ta có thể đo sức điện động có độ chính xác đến 0,1mV. ngày nay đã có các điện thế kế điện tử làm việc theo cùng nguyên lý nhưng với cầu cân bằng điện tử và bộ chỉ thị hiện số cho kết quả chính xác và phép đo được tiến hành tiện lợi hơn nhiều.

13.3.3. Điện thế khuếch tán

Điện thế khuếch tán E_{Kt} là điện thế xuất hiện ở mặt ranh giới của hai dung dịch chất điện li khác nhau hoặc hai dung dịch của cùng một chất điện li nhưng có nồng độ khác nhau. Điện thế khuếch tán xuất hiện do sự phân bố không đều nồng độ cation và anion dọc theo bề mặt ngăn cách của hai dung dịch, do vận tốc khuếch tán của các ion qua mặt ngăn cách khác nhau, hay do gradien nồng độ. Ta thử xét trường hợp các dung dịch của cùng chất điện li nhưng có nồng độ khác nhau. Trong trường hợp đơn giản này, người ta có thể tính gần đúng E_{Kt} khi biết độ linh động và nồng độ của các ion. Tuy nhiên trong trường hợp phân tích vật chất thì nồng độ của các ion chưa biết nên không thể tính E_{Kt} theo lý thuyết.

Tùy thuộc điện tích của ion, độ linh động của chúng, nồng độ của dung dịch, bản chất của dung môi v.v... điện thế khuếch tán có thể thay đổi trong giới hạn rộng, từ

một phần milivon đến hàng chục milivon hay hơn nữa. Trong thực tế, người ta có thể loại trừ ảnh hưởng của điện thế khuếch tán đến phép đo sức điện động bằng biện pháp dùng cầu muối. Trong biện pháp này việc "tiếp xúc điện" giữa điện cực so sánh và điện cực chỉ thị trong pin galvanic không thực hiện trực tiếp mà qua trung gian, nhờ một dung dịch có nồng độ lớn của một chất điện li có độ linh động gần bằng độ linh động các anion, cation có trong hệ đó, được gọi là cầu muối. Cầu muối hay được dùng là dung dịch KCl bão hòa; đôi khi người ta cũng dùng dung dịch muối NH_4NO_3 hoặc KNO_3 làm cầu muối. Khi làm việc với dung môi không nước người ta dùng cầu muối là dung dịch NaI hay KSCN trong rượu.

13.4. Phương pháp đo điện thế trực tiếp

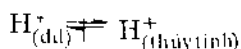
Phương pháp đo điện thế trực tiếp dựa vào việc ứng dụng trực tiếp phương trình Nernst để tính hoạt độ hay nồng độ của ion tham gia phản ứng theo sức điện động của pin galvanic của mạch đo (hay thế điện cực). Trước kia phương pháp được dùng để đo pH dung dịch. Ngày nay với việc xuất hiện các điện cực chọn lọc ion, phương pháp đo điện thế trực tiếp đã trở nên phổ biến hơn với tên gọi: phương pháp đo ion hay còn gọi là phương pháp ionometric.

13.4.1. Đo pH

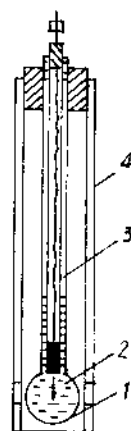
Một số loại điện cực như điện cực hidro, điện cực quinhidron, điện cực antimonin, điện cực thủy tinh... có thể điện cực thay đổi theo nồng độ ion H^+ . Điện cực hidro có cấu trúc công kênh, điều kiện để điện cực làm việc ổn định lại khá phức tạp nên ít có ý nghĩa trong thực tiễn phân tích. Điện cực quinhidron, do nhiều lý do chỉ được sử dụng trong phương pháp chuẩn điện thế các axit bằng bazơ. Để đo pH của các dung dịch, người ta thường dùng điện cực thủy tinh.

Điện cực thủy tinh thường có dạng một bình cầu nhỏ có thành mỏng 1. Trong bình cầu chứa dung dịch HCl (hoặc một dung dịch đệm nào đó)
2. Bên trong bình cầu có đặt điện cực bạc clorua
3. Toàn bộ được đặt trong ống bảo vệ 4.

Trước khi làm việc, người ta phải ngâm rửa điện cực bằng dung dịch HCl 0,1M. Khi đó ion H^+ của dung dịch HCl sẽ trao đổi với ion Na^+ của màng thủy tinh của điện cực và thiết lập một cân bằng nào đó. Với công việc chuẩn bị này, các proton trên mặt điện cực đã thiết lập một cân bằng xác định với dung dịch và có thể dùng điện cực này làm điện cực chỉ thị để đo pH của các dung dịch. Vậy phản ứng điện cực trên điện cực thủy tinh chính là sự trao đổi các ion H^+ giữa bề mặt điện cực và dung dịch.



nghĩa là ở đây không có sự dịch chuyển điện tử mà là sự dịch chuyển ion.



Hình 13.2. Điện cực thủy tinh.

Các ion H^+ trên mặt ngoài của màng sẽ cân bằng với ion H^+ của dung dịch nghiên cứu và trên mặt ngăn cách sẽ xuất hiện điện thế:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(x)}}{a'_{H^+(1)}}$$

trong đó: $a_{H^+(x)}$ là hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch nghiên cứu; $a_{H^+(1)}$ là hoạt độ ion H^+ ở mặt ngoài của màng.

Tương tự, ở mặt ngăn cách phía trong cũng xuất hiện điện thế E_2 :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(2)}}{a'_{H^+(2)}}$$

$a_{H^+(2)}$, $a'_{H^+(2)}$ là hoạt độ ion H^+ ở dung dịch bên trong và bề mặt bên trong của màng thủy tinh.

Vậy điện thế tổng cộng trên bề mặt điện cực thủy tinh sẽ bằng:

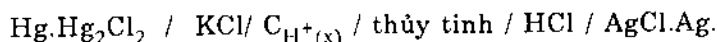
$$E_M = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(x)} \cdot a'_{H^+(2)}}{a'_{H^+(1)} \cdot a_{H^+(2)}} \quad (13.19)$$

Vì các giá trị $a'_{H^+(1)}$, $a_{H^+(2)}$ và $a'_{H^+(2)}$ không đổi nên (13.19) sẽ có dạng:

$$E_M = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)} \quad (13.20)$$

Vậy điện thế của màng thủy tinh E_M đặc trưng cho pH của dung dịch nghiên cứu.

Việc đo pH dung dịch khi dùng điện cực thủy tinh có thể được thực hiện với việc đo sức điện động của hệ:



tức là đo sức điện động của pin galvanic gồm điện cực calomel và điện cực thủy tinh. Sức điện động của pin này bằng

$$E = E_1 - E_2 \quad (13.21)$$

$$\text{Với } E_1 = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(1)} \quad (13.22)$$

$$E_2 = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-(2)} - \ln a_{H^+(u)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)} \quad (12.23)$$

Thay (13.22) và (13.23) vào (13.21) ta sẽ có:

$$\begin{aligned} E &= [E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-(2)}}{a_{Cl^-(1)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(u)}] - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)} \\ &= E_{H^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(x)} \end{aligned}$$

$$\text{hay } E = E_{H^+} + 2,302 \frac{RT}{F} \text{ pH.} \quad (13.24)$$

$$\text{Với } E_{H^+} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-(2)}}{a_{Cl^-(1)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+(u)}$$

$a_{H^+(u)}$ là hoạt độ của ion H^+ trong thủy tinh.

Giá trị E_{11}^0 được gọi là điện thế không đối xứng (điện thế bất đối), chính là hiệu số điện thế giữa hai màng thủy tinh, E_{11}^0 xuất hiện do tính chất của hai mặt của màng thủy tinh không giống nhau. Người ta có thể đo được E_{11}^0 bằng thực nghiệm nếu cả hai phía màng đều tiếp xúc với cùng một loại dung dịch. Giá trị E_{11}^0 cũng phụ thuộc hằng số cân bằng $H_{(dd)}^+ \rightleftharpoons H_{(tt)}^+$ đặc trưng cho loại thủy tinh. Thường người ta không cần xác định giá trị E_{11}^0 . Thông thường khi sử dụng một máy pH-met (máy đo pH) được sản xuất ở nhà máy, việc loại trừ E_{11}^0 được thực hiện nhờ chuẩn máy với dung dịch đệm vì thang pH - met được chia độ trực tiếp theo đơn vị pH.

Một ưu điểm của điện cực thủy tinh là có thể dùng để đo pH trong một phạm vi rộng, cân bằng thiết lập nhanh, có thể xác định pH của các hệ thống có tính oxi - hóa khử. Nhược điểm cơ bản của điện cực thủy tinh là dễ bị vỡ.

Vì cân bằng của điện cực thủy tinh thiết lập nhanh, nên điện cực có tốc độ phản hồi đủ lớn. Vì vậy, ngoài việc dùng để đo pH của các dung dịch, người ta có thể dùng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị cho quá trình định phân theo phương pháp đo điện thế các dung dịch axit-bazơ.

13.4.2. Điện cực chọn lọc ion và phương pháp đo trực tiếp nồng độ ion

Ưu điểm lớn của loại điện cực thủy tinh là xác định nhanh và chọn lọc hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch đã kích thích việc nghiên cứu chế tạo các loại điện cực màng khác có độ nhạy, độ chọn lọc tốt với các ion khác trong dung dịch. Đó là các điện cực chọn lọc ion.

Thế hệ điện cực đầu tiên thuộc loại này cũng là loại điện cực màng thủy tinh có thành phần đặc biệt, loại màng được chế tạo từ các loại thủy tinh chỉ trao đổi với một số ion xác định như Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ ... trong đó chủ yếu người ta dùng loại điện cực nhạy với các ion Na^+ , Li^+ và Ag^+ . Trong loại thủy tinh này có các cation có liên kết không bền và có thể thay thế bằng các ion có trong dung dịch. Thí dụ người ta đưa Al_2O_3 vào thủy tinh với hàm lượng thích hợp, thủy tinh sẽ trao đổi chọn lọc với một số ion kim loại mà không trao đổi ion H^+ .

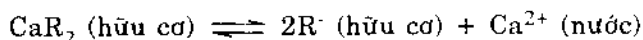
Thí dụ với loại điện cực nhạy với ion Na^+ , ion kim loại Na^+ trong dung dịch sẽ cân bằng với ion natri trong thủy tinh:



Bên cạnh loại điện cực màng chọn lọc vừa nêu trên, người ta còn dùng loại màng chế tạo từ các đa tinh thể của các muối xác định (thí dụ LaL_3) hay từ dạng bột nén của các muối (thí dụ Ag_2S). Các loại màng này có độ chọn lọc cao do cấu trúc nút của mạng lưới chỉ được sắp xếp các ion có điện tích và kích thước xác định. Các loại màng vừa nêu có độ chọn lọc cao với ion F^- và S^{2-} .

Ngày nay người ta còn chế tạo các loại màng là các cấu tử có khả năng trao đổi ion được gắn vào một nền trơ là các polime như cao su silicon, polietilen, polystyrol, colodiông v.v... Nền polime tạo cho màng có độ bền cơ thích hợp. Tính chọn lọc của màng dựa vào các nhựa trao đổi ion gắn vào nền trơ tương ứng. Loại màng chế tạo theo kiểu này có độ chọn lọc với nhiều loại ion khác nhau tùy thuộc các yếu tố cơ hoạt tính trao đổi trong màng. Người ta cũng dùng biện pháp khuếch tán các bột mịn của muối ít tan, các selat (các hợp chất nội phức) vào nền trơ để làm yếu tố hoạt tính trong màng chọn lọc ion. Thí dụ người ta có thể cho khuếch tán $AgCl$, $AgBr$ vào nền trơ để chế tạo các màng trao đổi ion chọn lọc cho các ion Cl^- , Br^- ...

Ngoài loại màng rắn, trong thực tế người ta còn dùng loại màng lỏng là một lớp chất hữu cơ lỏng không hòa lẫn với nước. Trong các loại điện cực này dung dịch so sánh phân cách với dung dịch phân tích bằng một lớp ionit lỏng không hòa lẫn với nước nhưng có phản ứng trao đổi chọn lọc với một ion xác định. Ionit lỏng cũng có thể được tẩm vào một màng xốp chế tạo bằng một loại chất dẻo ưa dung môi. Trên hình 14.3 là sơ đồ một điện cực chọn lọc ion dạng màng lỏng. Ở bên trong người ta đặt một điện cực AgCl 1 nhúng vào dung dịch MCl_2 , M là cation cần xác định. Màng xốp 3 một phía tiếp xúc với dung dịch so sánh của điện cực AgCl , phía kia tiếp xúc với dung dịch phân tích. Chất lỏng chứa trong bình 2 gồm có ionit lỏng hữu cơ có nhóm chức axit, bazơ hoặc tạo phức hòa tan trong dung môi không trộn lẫn với nước. Loại điện cực kiểu này thường được dùng để xác định ion Ca^{++} trong các đối tượng sinh vật (thử chức năng canxi). Trong điện cực này, ionit lỏng là muối canxi của axit ankylphosphoric hòa tan trong diankylphosphat. Dung dịch so sánh ở bên trong tiếp xúc với điện cực 1 là CaCl_2 . Ở một phía của màng trao đổi ion chọn lọc có cân bằng:



Vì nồng độ ion Ca^{2+} trong dung dịch so sánh không đổi nên thế điện cực sẽ chỉ phụ thuộc nồng độ ion Ca^{++} trong dung dịch nghiên cứu. Sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng phương trình:

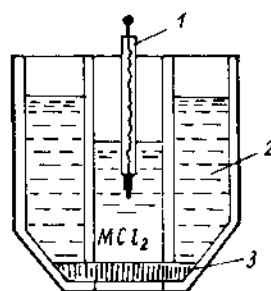
$$E = E_{\text{màng}}^0 - 0,029 \log a_{\text{Ca}^{++}} \quad (13.25)$$

Dựa vào điện cực chọn lọc ion, người ta đã chế tạo được các loại máy đo trực tiếp ion (ionometer) như kiểu pH - met để đo pH. Điện cực chọn lọc ion thường có vận tốc phản hồi đủ nhanh nên có thể dùng vào mục đích chuẩn đo điện thế.

13.5. Phương pháp chuẩn độ điện thế

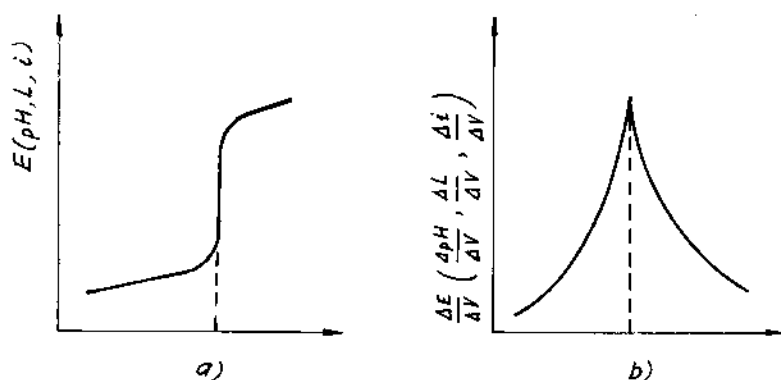
Chuẩn độ điện thế là một phương pháp phân tích mà việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân được thực hiện bằng cách đo điện thế của dung dịch phân tích trong quá trình điện phân. Tại gần điểm tương đương xảy ra sự thay đổi đột ngột của thế điện cực chỉ thị nhờ đó xác định được điểm tương đương. Đương nhiên việc xác định điểm tương đương theo phương pháp chuẩn đo điện thế chỉ được thực hiện khi có ít nhất một cấu tử tham gia phản ứng định phân có tham gia quá trình điện cực. Thí dụ để xác định điểm tương đương của quá trình định phân theo phương pháp axit - bazơ ta dùng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị. Để xác định các halogenua ta dùng điện cực bạc clorua. Các phản ứng dùng cho phương pháp chuẩn điện thế phải có vận tốc đủ lớn, xảy ra cho đến cùng, v.v...

Để tiến hành phương pháp chuẩn điện thế người ta lắp một mạch đo gồm điện cực chỉ thị, dung dịch phân tích - điện cực so sánh. Điện cực so sánh thường dùng là điện cực calomel, điện cực bạc clorua. Để xác định điểm tương đương trong phương pháp



Hình 13.3. Điện cực chọn lọc ion có màng lỏng.

chuẩn đo điện thế, người ta thường dựa vào các số liệu thực nghiệm đo điện thế của dung dịch trong quá trình định phân rồi xây dựng nên đồ thị theo hệ trục tọa độ $E - V$ hoặc $\Delta E/\Delta V - V$. Trường hợp đầu người ta gọi là đường tích phân, còn trong trường hợp hai người ta gọi là đường vi phân. V là thể tích dung dịch định phân.



Hình 13.4. a- đường định phân dạng tích phân; b- đường định phân dạng vi phân.

Trên hình 13.4 trình bày các kiểu đường định phân trong phương pháp chuẩn đo điện thế. Trong phương pháp chuẩn đo điện thế người ta cũng dùng các phản ứng phân tích thông thường là: phản ứng axit-bazơ, phản ứng oxi hóa - khử, phản ứng tạo phức và complexonat, phản ứng tạo kết tủa.

13.5.1. Trường hợp định phân theo phương pháp axit - bazơ

Trong phương pháp chuẩn đo điện thế dùng phản ứng axit-bazơ, điện cực chỉ thị thường dùng là điện cực thủy tinh. (Về bản chất điện cực thủy tinh xin xem ở mục 13.4.1).

Khi định phân các axit bằng dung dịch NaOH người ta có thể dùng điện cực quinhidron làm điện cực chỉ thị. Điện cực quinhidron là điện cực bản platin nhúng vào dung dịch quinhidron là hợp chất gồm hai hợp chất quinon và hidroquinon $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Trong dung dịch quinhidron phân hủy thành cặp oxi hóa - khử theo phương trình tạo thành điện cực có điện thế:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \log(a_Q \cdot a_H^2 / a_{QH_2}) \quad (13.26)$$

a_Q và a_{QH_2} là hoạt độ của dạng quinon và hidroquinon tương ứng.

Vì quinhidron có lượng quinon và hidroquinon tương đương nên có thể xem $a_Q = a_{QH_2}$, và phương trình có dạng:

$$E = E_0 + 0,059 \log a_{H^+}$$

hay

$$E = E_0 - 0,059 \text{ pH}. \quad (13.27)$$

Vì vậy thế điện cực quinhidron là hàm tuyến tính theo pH. Thế điện cực của điện cực quinhidron không ổn định khi $\text{pH} > 8$ vì khi $\text{pH} > 8$ hidroquinon dễ bị oxi không khí oxi hóa thành quinon gây sự sai lệch cho chỉ số điện thế điện cực. Vì vậy điện cực

quinhidron chỉ được sử dụng khi chuẩn axit bằng NaOH mà không được dùng trong trường hợp ngược lại.

Trong quá trình định phân theo phản ứng axit-bazơ điện cực so sánh thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Với phương pháp chuẩn do điện thế, người ta có thể xác định các axit trong một hỗn hợp khi hằng số phân li của chúng khác nhau không ít hơn ba bậc. Thí dụ khi định phân hỗn hợp $\text{HCl} + \text{HCH}_3\text{COO}$. Đường định phân hỗn hợp axit này có hai bước nhảy: bước nhảy thứ nhất ứng với quá trình định phân HCl; bước nhảy thứ hai ứng với quá trình định phân axit axetic. Tương tự người ta có thể định phân các axit phân li nhiều nấc khi chúng có các hằng số phân li khác nhau đủ lớn (thí dụ axit cromic, axit photphoric...). Đặc biệt phương pháp cũng được sử dụng để xác định các hỗn hợp nhiều cấu tử khi dùng dung môi không nước. Thí dụ hỗn hợp axit clohidric và axit monocloaxetic. Với hỗn hợp hai axit này ta khó thực hiện việc phân tích chúng trong môi trường nước, nhưng khi định phân trong môi trường axeton thì đường định phân của chúng có bước nhảy khác nhau đủ rõ cho phép tính được hàm lượng của mỗi axit trong hỗn hợp.

13.5.2. Trường hợp định phân bằng phản ứng oxi hóa - khử

Quá trình định phân có thể được thực hiện với điện cực chỉ thị là kim loại quý nhúng vào dung dịch oxi hóa - khử. Thí dụ điện cực dây Pt. Điện cực chỉ thị cũng có thể là điện cực kim loại loại một thuận nghịch, bền và có tốc độ phản hồi đủ lớn. Điện cực so sánh thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Đường định phân được xây dựng theo hệ tọa độ $E - V$, $\Delta E/\Delta V - V$ hoặc $pM - V$. V là thế tích dung dịch định phân, E điện thế đo được, $pM = \log[M]$ ($[M]$ nồng độ ion kim loại nghiên cứu).

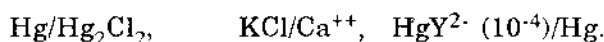
13.5.3. Trường hợp định phân dùng phản ứng tạo kết tủa

Trong phương pháp này người ta dùng điện cực kim loại, điện cực chọn lọc ion làm điện cực chỉ thị. Điện cực so sánh là điện cực calomel hoặc điện cực bạc clorua. Các điện cực này phải nhạy với ion cần xác định hoặc với thuốc kết tủa. Dùng phản ứng kết tủa người ta có thể xác định các cation Ag^+ , Hg_2^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , ... các anion clorua, bromua, ioda, và vài ion khác, có thể xác định các halogenua trong hỗn hợp không cần tách chúng ra khỏi nhau.

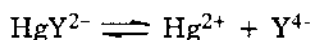
13.5.4. Trường hợp định phân theo phản ứng tạo complexon

Trong phương pháp chuẩn điện thế dùng phản ứng complexon với complexon III, người ta có thể dùng các điện cực kim loại tương ứng làm điện cực chỉ thị. Như khi định phân dung dịch muối đồng người ta dùng điện cực kim loại Cu, khi định phân muối kẽm, người ta dùng điện cực kẽm làm điện cực chỉ thị. Người ta cũng có thể dùng các điện cực chọn lọc làm điện cực chỉ thị.

Để định phân theo phương pháp complexon người ta có thể dùng loại điện cực chỉ thị vạn năng $\text{Hg}/\text{HgY}^{2-}$ hay $\text{Au}(\text{Hg})/\text{HgY}^{2-}$, trong đó $\text{Au}(\text{Hg})$ là hỗn hống vàng. HgY^{2-} là ion thủy ngân complexon. Thí dụ khi định phân ion Ca^{++} ta có thể lắp mạch đo kiểu:



Ion phức bền thủy ngân complexon HgY^{2-} có $\log \beta_{\text{HgY}^{2-}} = 21,8$; (β là hằng số bền của ion phức HgY^{2-}):



Thế điện cực Hg được xác định theo:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,029 \log[\text{Hg}^{2+}] \quad (13.28)$$

hay tính phụ thuộc vào hằng số bền của ion thủy ngân complexon ta có:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,029 \log \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] \cdot \beta_{\text{HgY}^{2-}}} \quad (13.29)$$

$\beta_{\text{HgY}^{2-}}$ là hằng số bền của ion HgY^{2-} .

Khi định phân ion Ca^{++} theo phương pháp chuẩn complexon sẽ tạo thành ion complexonat CaY^{2-} với hằng số bền

$$\beta_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (13.30)$$

Từ (13.29) ta tính $[\text{Y}^{4-}]$ và thay vào phương trình (13.28) ta có:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,029 \log \frac{[\text{HgY}^{2-}] \beta_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{Y}^{4-}] \cdot \beta_{\text{HgY}^{2-}}} + 0,029 \log [\text{Ca}^{2+}] \quad (13.31)$$

Nồng độ các ion HgY^{2-} và CaY^{2-} tại gần điểm tương đương thay đổi không đáng kể do đó tổng số hai số hạng đầu có thể xem như không thay đổi và ta có thể viết:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = \text{const} + 0,029 \log [\text{Ca}^{++}] \quad (13.32)$$

Từ phương trình (13.32) ta thấy thế điện cực $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}$ phụ thuộc nồng độ ion Ca^{++} nghĩa là điện cực nhạy với ion Ca^{++} . Tại gần điểm tương đương có sự thay đổi đột ngột nồng độ ion Ca^{++} do đó đưa đến sự thay đổi đột ngột của điện thế và sẽ có bước nhảy trên đường định phân $E - V$. Nhờ loại điện cực này, người ta có thể xác định bất kỳ ion kim loại nào có thể tạo complexonat bền với ion Y^{4-} có hằng số bền bé hơn $\beta_{\text{HgY}^{2-}}$. Thí dụ các ion Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} v.v... có $\beta_{\text{MeY}^{2-}}$ bé hơn $10^{21,8}$ nên có thể xác định bằng điện cực này theo phương pháp chuẩn do điện thế.

13.6. Ứng dụng của phương pháp đo điện thế

Cả hai phương pháp đo điện thế trực tiếp và chuẩn đo điện thế đều có ứng dụng rộng rãi trong thực tế phân tích.

Phương pháp đo điện thế trực tiếp quan trọng nhất trong thực tế là việc xác định pH của các dung dịch bằng điện cực thủy tinh cũng như việc xác định một số ion khác nhờ điện cực chọn lọc ion. Dựa vào các điện cực chọn lọc ion, người ta đã chế tạo các máy đo nồng độ ion (ionometer) để đo nồng độ các ion trong dung dịch với độ chọn lọc cao. Người ta đã chế tạo được các loại điện cực chọn lọc ion để xác định các ion Cu^{2+} , Ag^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , F_2^- , S^{2-} , O_3^- ... và đã ứng dụng thành công các điện cực này trong các đối tượng công nghiệp và sản phẩm môi trường. Người ta cũng đã thiết kế nhiều bộ cảm biến thích hợp cho việc theo dõi, kiểm tra, điều khiển một số quá trình sản xuất công nghiệp.

Một loại điện cực chọn lọc ion có ý nghĩa thực tiễn quan trọng là điện cực chọn lọc ion canxi, vì ion canxi là ion đóng vai trò quan trọng trong các nghiên cứu về y-sinh lí học, y học điều trị, giúp cho việc bảo vệ sức khỏe, đấu tranh chống lại tật bệnh. Ion canxi có ảnh hưởng đến nhiều hoạt động sống và các quá trình sinh lí (hoạt động của

hệ thần kinh, chức năng của men trong cơ thể v.v...) nên việc xác định nhanh và chính xác hàm lượng ion canxi trong các sản phẩm sinh học là hết sức quan trọng và cần thiết.

Việc ứng dụng đo điện thế của dung dịch phân tích để xác định điểm tương đương trong phân tích thể tích (chuẩn đo điện thế) được ứng dụng hết sức rộng rãi trong các quá trình định phân các axit, bazơ, các muối theo các phương pháp trung hòa, oxi hóa - khử, tạo kết tủa, chuẩn độ phức chất. Phương pháp chuẩn đo điện thế sử dụng các điện cực màng chọn lọc ion: từ điện cực thủy tinh cho đến các loại màng chọn lọc ion đặc thù đã làm tăng độ nhạy, độ chính xác của các phương pháp phân tích thể tích. Đặc biệt, dùng phương pháp chuẩn đo điện thế người ta có thể xác định điểm tương đương của các quá trình định phân các dung dịch đục, dung dịch có màu thẫm. Dùng phương pháp chuẩn đo điện thế người ta còn có thể xác định điểm tương đương các quá trình định phân trong dung môi không nước, là công việc nói chung không thể thực hiện được bằng mắt thường.

Một thành tựu quan trọng của phương pháp chuẩn đo điện thế là nhờ có độ nhạy, độ chọn lọc cao nên có thể định phân được các dung dịch loãng, có thể xác định được các hỗn hợp phức tạp. Cũng nhờ phương pháp chuẩn đo điện thế, người ta có thể tự động hóa được quá trình phân tích.

CHƯƠNG 14

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VON-AMPE

14.1. Cơ sở của phương pháp

14.1.1. Đặc điểm chung

Phương pháp von-ampe là nhóm các phương pháp phân tích dựa vào việc nghiên cứu đường cong von-ampe hay còn gọi là đường cong phân cực, là đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng điện vào điện thế khi tiến hành điện phân dung dịch phân tích. Quá trình điện phân được thực hiện trong một bình điện phân đặc biệt, trong đó có một điện cực có diện tích bề mặt bé hơn diện tích bề mặt của điện cực kia nhiều lần. Điện cực có diện tích bề mặt bé được gọi là vi điện cực. Quá trình khử (hay oxi hóa) các ion chủ yếu xảy ra trên vi điện cực. Để vẽ nên đường cong phân cực, người ta liên tục theo dõi và đo cường độ dòng điện chạy qua mạch khi tăng dần điện thế đặt vào hai cực của bình điện phân và xây dựng đồ thị theo hệ tọa độ $I - E$, I là cường độ dòng điện chạy qua mạch, E là điện thế đặt vào hai cực của bình điện phân. Đường cong mang tên đường cong von-ampe.

Việc ứng dụng đường cong điện phân cực vào mục đích phân tích đã được nhà bác học người Tiệp Khắc Hevrosky tìm ra vào năm 1922. Do phát minh về phương pháp phân tích dựa vào đường cong điện phân cực, năm 1959 Hevrosky được tặng giải thưởng Nobel về hóa học. Phương pháp von-ampe dựa trên quá trình điện phân với điện cực giọt Hg ngày nay thường được gọi là phương pháp cực phổ.

Dùng phương pháp von-ampe người ta có thể xác định được nhiều ion vô cơ, hữu cơ. Quá trình phân tích có thể được thực hiện trong môi trường nước và cả trong môi

trường không nước. Phép phân tích có thể được thực hiện với độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác rất cao.

14.1.2. Quá trình xảy ra trên điện cực giọt thủy ngân

Ta nghiên cứu quá trình điện phân trên catot là điện cực giọt Hg, còn anot là điện cực có diện tích bề mặt lớn thí dụ điện cực calomel. Vì điện cực calomel có diện tích bề mặt lớn hơn diện tích điện cực giọt Hg rất nhiều nên quá trình điện cực chủ yếu xảy ra trên điện cực giọt Hg. Vì điện cực giọt Hg là catot nên người ta gọi đây là phân cực catot. Nếu trong dung dịch không có các chất có khả năng bị khử dưới tác dụng của dòng điện, cường độ dòng điện I sẽ tỉ lệ với điện thế E đặt vào hai cực (định luật Ohm)

$$I = \frac{E}{R} \quad (14.1)$$

trong đó: I là cường độ dòng chạy qua bình điện phân;

E là điện thế giáng vào hai cực;

R là điện trở của bình điện phân.

Từ (14.1) ta thấy cường độ I phụ thuộc tuyến tính với điện thế đặt vào hai cực bình điện phân.

Khi có các chất tham gia phản ứng khử trên điện cực catot Hg trong miền điện thế nghiên cứu, dạng đường cong $I - E$ sẽ thay đổi. Khi điện thế giáng vào hai cực của bình điện phân đạt đến giá trị của ion nghiên cứu trên điện cực giọt Hg, trên điện cực giọt Hg có thể tạo thành hỗn hống:



Điện thế của điện cực giọt Hg khi xảy ra quá trình thuận nghịch (14.2) được tính theo phương trình Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \cdot C_M \cdot \gamma_M}{c_a \cdot \gamma_a} \quad (14.3)$$

trong đó: C_a - nồng độ của hỗn hống;

γ_a - hệ số hoạt độ của hỗn hống;

C_M - nồng độ của ion kim loại bị khử tại lớp dung dịch ở sát bề mặt của điện cực (ở đây không ghi điện tích của ion kim loại để cách viết đơn giản);

γ_M - hệ số hoạt độ của ion M trong dung dịch;

a_{Hg} - hoạt độ của thủy ngân trong hỗn hống;

E_0 - thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực (14.2).

Do kết quả của phản ứng (14.2) mà khi cường độ dòng điện bắt đầu tăng thì nồng độ ion kim loại ở lớp dung dịch sát bề mặt điện cực giảm. Tuy nhiên, do hiện tượng khuếch tán, các ion kim loại ở sâu bên trong dung dịch sẽ tiến đến lớp dung dịch ở sát bề mặt điện cực. Vì vậy cường độ dòng điện sẽ phụ thuộc tốc độ khuếch tán, mà tốc độ khuếch tán ion lại phụ thuộc hiệu số nồng độ C_M^0 ở sâu bên trong dung dịch và nồng độ C_M ở lớp sát bề mặt điện cực.

$$I = K_M(C_N^0 - C_N) \quad (14.4)$$

Trong thành phần dòng điện chạy qua bình điện phân ngoài dòng điện sinh ra do sự khuếch tán ion kim loại đến sát bề mặt điện cực và gây phản ứng điện cực – người ta gọi đó là dòng khuếch tán – còn có thành phần dòng điện sinh ra do sự dịch chuyển các ion đến các điện cực do tác dụng của điện trường dù các ion này không hề tham gia phản ứng điện cực – Người ta gọi dòng điện sinh ra đơn thuần do sự dịch chuyển các ion không tham gia quá trình điện cực là dòng dịch chuyển. Dòng dịch chuyển cản trở việc đo thành phần dòng khuếch tán (đặc trưng cho ion nghiên cứu) nên người ta phải tìm cách loại bỏ dòng dịch chuyển khi phân tích theo phương pháp von-ampe. Để làm giảm và đi đến loại bỏ dòng dịch chuyển, người ta có thể đưa vào dung dịch phân tích một lượng chất điện li trơ (không tham gia phản ứng điện cực) có nồng độ lớn hơn nồng độ ion nghiên cứu nhiều lần. Người ta gọi đây là chất điện li nền. Cation của chất điện li nền sẽ chắn tác dụng của điện trường đối với các ion sẽ làm giảm sự dịch chuyển các ion do điện trường và dòng dịch chuyển thực tế bằng không.

Điện thế để bắt đầu xảy ra quá trình điện phân trước hết phụ thuộc bản chất ion bị khử cũng như thành phần dung dịch nghiên cứu như: nồng độ các ion có mặt trong dung dịch, nồng độ ion H^+ , sự có mặt các chất tạo phức v.v...

Điện thế phân hủy của chất điện li thực tế bằng hiệu đại số của điện thế anot và catot.

$$E = E_a - E_K \quad (14.5)$$

Khi dùng điện cực calomel làm anot thì thế anot E_a thực tế không thay đổi khi có dòng điện nhỏ chạy qua bình điện phân. Thực vậy quá trình anot trên cực calomel chính là sự oxy hóa thủy ngân kim loại thành ion Hg^{2+} và chuyển ion Hg^{++} vào dung dịch:



Nhưng dung dịch của điện cực calomel lại có ion Cl^- với nồng độ không thay đổi (thường là dung dịch KCl bão hòa hoặc dung dịch KCl 3M) nên lập tức sẽ xuất hiện kết tủa calomel.



Nồng độ ion Cl^- trong dung dịch kali clorua bão hòa luôn không thay đổi và do đó nồng độ Hg^+ không đổi và thế điện cực E_a trong suốt quá trình điện phân không đổi, $E_a = \text{const}$. Nếu trong những trường hợp này ta chấp nhận $E_a = 0$ (vì điện tích bề mặt của anot quá lớn so với điện tích catot nên phân cực anot không đáng kể) thì điện thế để bắt đầu sự điện phân là:

$$E = -E_K \text{ hay } E_K = -E.$$

Điện thế này gọi là điện thế thoát kim loại (hay điện thế khử) của ion kim loại trong điều kiện đang xét. Điện thế thoát kim loại phụ thuộc nồng độ ion kim loại bị khử. Nồng độ ion kim loại càng bé thì ion kim loại càng khó bị khử, và điện áp đặt vào bình điện phân để có thể bắt đầu quá trình điện phân phải càng lớn.

Khi tăng điện thế đặt vào catot (điện thế đặt vào bình điện phân) thì nồng độ C_M (phương trình (14.4)) sẽ giảm dần, dù rằng trong quá trình điện phân luôn có các ion kim loại mới ở lớp sâu bên trong dung dịch bổ sung đến lớp sát bề mặt điện cực do hiện tượng khuếch tán. Nhưng sẽ đến lúc ứng với điện thế E nào đó, vận tốc khử ion kim

loại sẽ bằng vận tốc khuếch tán và nồng độ C_M ở lớp dung dịch sát bề mặt điện cực bằng không, $C_M = 0$.

Quá trình điện phân ở đây thường xảy ra với cường độ dòng bé (thường bé hơn $10^{-5}A$), nên nồng độ dung dịch ở sâu bên trong của khối dung dịch thực tế không đổi và bằng C_M^0 . Và cường độ dòng chạy qua bình điện phân lúc bấy giờ đạt giá trị không đổi I_d cho dù có tiếp tục tăng điện thế đặt vào bình điện phân. Ứng dụng (14-4) với $C_M = 0$ ta có:

$$I_d = K_M \cdot C_M^0 \quad (14.8)$$

Dòng I_d tính theo (14.8) được gọi là dòng giới hạn.

Dòng điện này được gọi là dòng khuếch tán. Thay I_d vào (14.4) ta có:

$$I = I_d - K_M C_M$$

$$C_M = \frac{I_d - I}{K_M} \quad (14.9)$$

và

Tương tự, nồng độ kim loại trong hỗn hống được tạo thành theo quá trình (14.2) cũng tỉ lệ với cường độ dòng:

$$C_a = K'_a I = \frac{I}{K_a} \quad (14.10)$$

Thay (14.9), (14.10) vào (14.3) ta có:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Hg} \frac{(I_d - I)\gamma_M K}{K_M I \gamma_a} \quad (14.11)$$

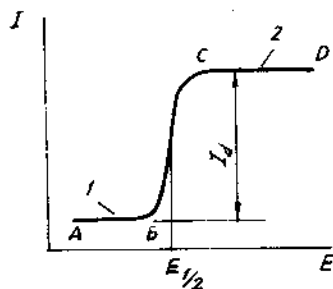
Trong quá trình điện phân xảy ra trong bình phân tích cực phổ, ngoài thành phần I_d (dòng khuếch tán) liên quan đến quá trình khử ion kim loại, còn có các thành phần khác không liên quan đến quá trình điện cực gọi là dòng không Faraday.

Việc tạo thành dòng không Faraday có thể có mấy nguyên nhân:

Khi nhúng điện cực vào dung dịch, trên bề mặt điện cực sẽ xuất hiện lớp điện kép. Lớp điện kép có thể xem như một tụ điện, khi tụ này phóng điện, sẽ tiêu thụ một lượng điện nào đó. Khi tăng điện thế đặt vào hai điện cực, điện dung của tụ này sẽ tăng lên. Dòng phóng điện của tụ tạo nên một thành phần của dòng không Faraday gọi là dòng tụ điện. Ngoài dòng tụ điện, dòng dịch chuyển như đã nêu trên kia cũng là thành phần dòng không Faraday. Trong thực tế phân tích cực phổ, dòng dịch chuyển có thể được loại bỏ nhờ tác dụng của nền cực phổ là dung dịch các chất điện li mạnh, trơ, có nồng độ đủ lớn.

Tất cả các vấn đề vừa mô tả trên đây, giải thích dạng đặc biệt của đường cong $I - E$ (hình 14.1).

Trên hình 14.1, phần AB là phần đầu của đường cong, cường độ dòng ứng với phần này tuy không bằng không nhưng cũng rất bé. Đó là do tác dụng của dòng không Faraday. Người ta gọi đó là dòng dư. Thông thường dòng dư vào cỡ



Hình 14.1. Sóng cực phổ:
1- dòng dư; 2- dòng khuếch tán.

10⁻⁷A. Trong thành phần của dòng dư cũng còn có nguyên nhân là do dung dịch không đủ sạch, tạo nên quá trình khử tạp chất. Tuy nhiên trong thực tế phân tích người ta phải tìm mọi cách giảm bớt ảnh hưởng tạp chất bằng các quá trình làm sạch thích hợp, bằng các biện pháp che với các chất tạo phức v.v...

Phần BC của đường cong dâng lên đột ngột ứng với quá trình xảy ra trên điện cực (khử ion kim loại trên catot) và cường độ dòng sẽ tăng nhanh. Phần CD của đường cong gần như nằm ngang ứng với lúc đạt dòng giới hạn I_d .

Đường cong $I - E$ có dạng sóng nên người ta gọi đó là sóng cực phổ.

14.1.3. Điện thế nửa sóng và phương trình sóng cực phổ

Từ phương trình (14.11)

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}(I_d - I)\gamma_M K_a}{K_M I \gamma_a}$$

ta thấy có một số đại lượng không phụ thuộc các điều kiện thí nghiệm khác trừ nhiệt độ.

Bởi vì hỗn hống tạo thành khi điện phân trên điện cực giọt Hg có nồng độ rất bé nên hoạt độ của thủy ngân trong hỗn hống a_{Hg} thực tế bằng hoạt độ của thủy ngân tinh khiết và là một giá trị không đổi. Hệ số hoạt độ γ_M trong dung dịch có lực ion không đổi thực ion của nền cực phổ cũng không thay đổi. Các đại lượng như hệ số hoạt độ γ_a , các hệ số K_M , K_a cũng không thay đổi với cùng lí do tương tự. Vậy (14.11) có thể viết dưới dạng:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}} \gamma_M K_a}{K_M \gamma_a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (14.12)$$

hay

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (14.13)$$

Với

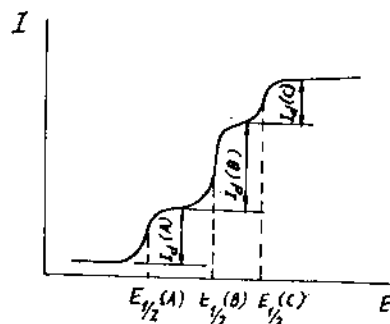
$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}} \gamma_M K_a}{K_M \gamma_a} \quad (14.14)$$

Phương trình (14.13) mô tả mối quan hệ giữa điện thế đặt vào hai cực bình điện phân và cường độ dòng điện chạy qua bình điện phân, người ta gọi đó là phương trình sóng cực phổ. Đại lượng $E_{1/2}$ được gọi là điện thế nửa sóng vì nó là điện thế ứng với lúc cường độ dòng đo được bằng một nửa dòng giới hạn.

Thí dụ $I = I_d$ thì phương trình (14.13) sẽ cho ta:

$$E = E_{1/2}$$

Theo (14.4) rõ ràng $E_{1/2}$ chỉ phụ thuộc nhiệt độ và không phụ thuộc cường độ dòng điện, do đó $E_{1/2}$ không phụ thuộc nồng độ



Hình 14.2. Sóng cực phổ của ba chất A, B, và C.

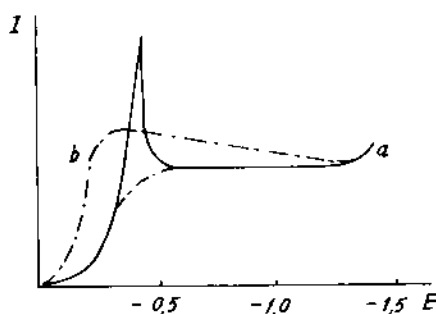
ion bị khử.

Vậy điện thế nửa sóng chỉ phụ thuộc bản chất ion kim loại bị khử và là đặc trưng định tính cho ion kim loại với nền cực phổ đã chọn. Việc xác định điện thế nửa sóng là cơ sở của phương pháp phân tích cực phổ định tính.

Trên hình 14.2 biểu diễn dạng đường cong $I - E$ của hỗn hợp ba chất A, B, C có điện thế nửa sóng đủ khác nhau (với cực phổ cổ điển thì các $E_{1/2}$ phải khác nhau hơn 100 mV).

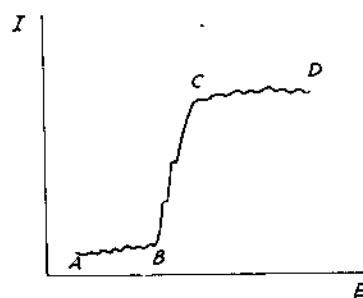
14.1.4. Các cực đại trên sóng cực phổ

Đôi khi dạng đường cong sóng cực phổ bị biến dạng khác với dạng lí tưởng ở hình 14.1, 14.2. Đó là việc xuất hiện các cực đại. Người ta phân biệt hai loại cực đại: cực đại loại một và cực đại loại hai. Việc xuất hiện các cực đại liên quan đến các hiện tượng động lực học khi tạo giọt thủy ngân do hiện tượng hấp phụ của các ion trên bề mặt điện cực. Để giảm các cực đại trên sóng cực phổ, người ta thường đưa vào dung dịch phân tích các chất hoạt động bề mặt như gelatin, aga-aga. v.v... Hình 14.3.a biểu diễn các sóng cực phổ khi xuất hiện các cực đại. Ngoài ra trên đường cong sóng cực phổ người ta còn thấy có hiện tượng nhấp nhô trên đường cong ở phần đầu (AB) và đặc biệt ở phần cuối (CD) của sóng cực phổ. Hiện tượng này có liên quan đến chu kỳ tạo giọt thủy ngân. Hiện tượng nhấp nhô này có gây khó khăn cho việc phân tích các chất ở nồng độ bé (hình 14.3b).



Hình 14.3a. Các cực trị trên sóng cực phổ:

a- cực đại loại một; b- cực đại loại hai.



Hình 14.3b. Dạng sóng cực phổ thực có nhấp nhô.

14.1.5. Phương trình Inkovitch

Người ta đã tìm thấy mối liên quan giữa cường độ dòng giới hạn I_d với nồng độ ion kim loại C_M và các đại lượng khác. Mối quan hệ được mô tả bằng phương trình Inkovitch

$$I_d = 605 Z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_M \quad (14.15)$$

trong đó: Z là điện tích ion kim loại;

D là hệ số khuếch tán có thứ nguyên $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

m là khối lượng giọt thủy ngân chảy ra từ mao quản, g/s;

t là thời gian tạo giọt thủy ngân, s.

Trong các đại lượng có trong biểu thức (14.15), hệ số khuếch tán D khó xác định được bằng thực nghiệm và cũng ít khi tìm thấy trong các sổ tay.

Trong phân tích cực phổ m và t thường được gọi là đặc trưng mao quản, có thể xác định bằng quan sát thực nghiệm.

Trong thực tế vì D , m , t có thể được duy trì không thay đổi trong điều kiện thực nghiệm nên (14.15) có thể viết dưới dạng:

$$I_d = K.C_M \quad (14.16)$$

Từ phương trình (14.16) ta thấy cường độ dòng giới hạn I_d phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ dung dịch chất nghiên cứu và (14.16) là cơ sở cho phân tích cực phổ định lượng.

14.2. Sơ đồ thiết bị phân tích cực phổ

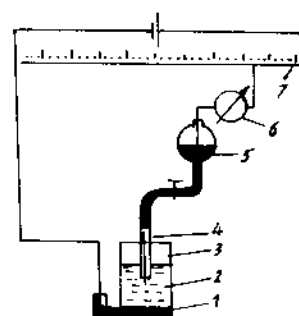
Sơ đồ nguyên lý của thiết bị phân tích cực phổ được trình bày trên hình 14.4. Dung dịch phân tích 2 chứa trong bình điện phân 3 có lớp thủy ngân 1 dùng làm anot. Tuy nhiên, thông thường người ta hay dùng điện cực calomel bão hòa làm anot (điện cực so sánh). Catot thường dùng là điện cực giọt thủy ngân 4 (điện cực chỉ thị) được nối với bình chứa thủy ngân 5. Điện áp của nguồn ngoài đặt vào các cực có thể điều chỉnh liên tục nhờ điện trở dây hay nhờ bộ chia áp 7. Cường độ dòng chạy qua mạch được đo bằng điện kế 6.

Như đã trình bày ở trên kia, điện thế giáng vào bình điện phân thực tế xác định điện thế catot (trên điện cực giọt thủy ngân).

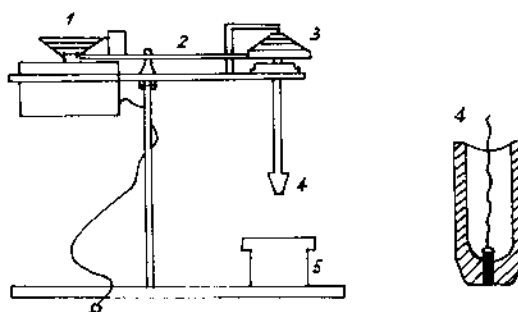
Trong phương pháp von-ampe người ta còn dùng các loại vi điện cực rắn chế tạo từ các kim loại quý (Pt, Au...) hay graphit. Ưu điểm của điện cực rắn là có thể làm việc với điện thế dương hơn điện cực giọt thủy ngân (đến 1,3V). (Điện cực giọt thủy ngân thường chỉ làm việc trong miền từ +0,3V $\rightarrow$ -2V). Làm việc với điện cực rắn không độc như với điện cực thủy ngân. (Hơi thủy ngân rất độc, khi làm việc với điện cực thủy ngân phải tuân theo các quy tắc an toàn riêng).

Tuy nhiên làm việc với điện cực rắn cũng có khó khăn do khó "làm mới" bề mặt điện cực. Điện cực tĩnh ít được dùng do dòng giới hạn thiết lập chậm.

Loại điện cực rắn kiểu vi điện cực Pt quay hoặc rung được dùng phổ biến hơn do cường độ dòng ổn



Hình 14.4. Sơ đồ thiết bị phân tích cực phổ.



Hình 14.5. Điện cực đĩa quay:

1- động cơ; 2- truyền động; 3- bộ đĩa; 4- điện cực; 5- bình điện phân.

định và thiết lập nhanh (vận tốc phản hồi nhanh). Khi làm việc với điện cực này dung dịch được khuấy trộn liên tục, vì vậy các ion được chuyển vận đến bề mặt điện cực không chỉ do hiện tượng khuếch tán mà còn do sự khuấy trộn cơ học. Điều đó làm tăng cường độ dòng giới hạn (10-20 lần) so với dòng khuếch tán. Độ chính xác của các phương pháp phân tích dùng điện cực rắn kém hơn khi dùng điện cực giọt thủy ngân. Tuy nhiên việc dùng điện cực rắn cho phép mở rộng miền điện thế làm việc đến 1,4V so với 0,3V trong phân tích khi dùng điện cực giọt thủy ngân.

Trong phân tích von-ampe điện cực giọt Hg có giá trị thực tế lớn vì có nhiều ưu điểm hơn các loại điện cực rắn. Thí dụ với loại điện cực rắn Pt, quá trình catot xảy ra với quá thế hydro không lớn. Với điện cực Pt, trong dung dịch axit, ở điện thế -0,1V đã thoát ra hydro, trong khi ở điện cực giọt thủy ngân, hiện tượng thoát hydro chỉ xảy ra ở điện thế -2,0V.

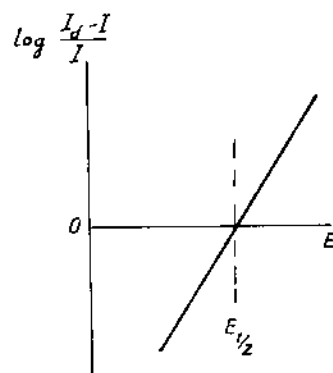
Ngày nay đã có nhiều hãng trên thế giới sản xuất các máy cực phổ đa chức năng cho phép thực hiện nhiều công tác nghiên cứu phức tạp, công việc phân tích lại được thực hiện tự động.

14.3. Các phương pháp von-ampe trực tiếp

14.3.1. Điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ và phân tích cực phổ định tính

Điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ là đặc trưng định tính của chất nghiên cứu, nên để phân tích định tính người ta cần xác định điện thế nửa sóng $E_{1/2}$. Thường người ta xác định điện thế nửa sóng bằng phương pháp đồ thị.

Theo phương trình (14.13) ta thấy $\log \frac{I_d - I}{I}$ phụ thuộc tuyến tính vào E . Do đó ta dựa vào số liệu thực nghiệm thiết lập log $\frac{I_d - I}{I}$ phụ thuộc điện thế E , ta sẽ có đường thẳng cắt trục hoành tại điểm $E = E_{1/2}$, nghĩa là khi $\log \frac{I_d - I}{I} = 0$ (hình 14-6). Dựa vào thế nửa sóng vừa tìm được, ta có thể dựa vào số tay thế nửa sóng (hoặc theo cực phổ đồ chuẩn) ta phán đoán nguyên tố hoặc hợp chất nghiên cứu. Thường thì người ta dùng kết quả này để chọn nền cực phổ cho việc tiến hành phân tích định lượng, tránh được các nguyên tố, hợp chất cản trở. Trong các máy cực phổ hiện đại có phần mềm dành cho việc tính toán điện thế $E_{1/2}$ theo các số liệu thực nghiệm của cực phổ đồ ghi được, nhờ đó người phân tích tránh được các thao tác tính toán như vừa trình bày ở trên.



Hình 14.6. Xác định thế nửa sóng bằng đồ thị.

14.3.2. Phương pháp cực phổ dòng một chiều

Phương pháp cực phổ dòng một chiều hay cực phổ cổ điển, được ứng dụng khá rộng

rãi trong thực tế phân tích định lượng. Cơ sở của phương pháp là phương trình (14.16), dựa vào đó ta xây dựng đồ thị $I = KC$ theo một số dung dịch chuẩn có nồng độ biết chính xác. Trên trục tung ta ghi chiều cao của sóng phân tích (tỉ lệ với dòng giới hạn), trục hoành ghi nồng độ các dung dịch chuẩn.

Theo phương trình (14.16) đồ thị chuẩn phải là đường thẳng đi qua gốc tọa độ. Phương trình này cho kết quả chính xác nếu điều kiện ghi cực phổ chuẩn và mẫu phân tích đồng nhất với nhau. Các điều kiện ghi phổ ở đây là điều kiện làm việc của mao quản, nhiệt độ và môi trường (nền cực phổ). Phân tích theo phương pháp đồ thị chuẩn tuy có hơi phức tạp nhưng cho kết quả chính xác.

Đối với hệ thống đã nghiên cứu kĩ, các điều kiện ghi phổ có thể thực hiện đồng nhất giữa dung dịch chuẩn và dung dịch nghiên cứu, ta có thể dùng phương trình (14.16) để tính nồng độ dung dịch nghiên cứu chỉ cần một dung dịch chuẩn:

$$C_x = C_{ch} \frac{h_x}{h_{ch}} \quad (14.17)$$

trong đó: C_{ch} là nồng độ dung dịch chuẩn;

h_x và h_{ch} là chiều cao sóng cực phổ của dung dịch phân tích và dung dịch chuẩn;

C_x là nồng độ cần xác định.

Trong phân tích cực phổ người ta hay dùng phương pháp thêm. Giả sử dung dịch phân tích có cường độ dòng I_x , ta có:

$$I_x = KC_x \quad (14.18)$$

Ta thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng dung dịch chuẩn có nồng độ C_{ch} , ta lại ghi dòng cực phổ I_{x+ch} ,

$$I_{x+ch} = K(C_x + C_{ch}) \quad (14.19)$$

Từ (14.18) và (14.19) ta có:

$$C_x = C_{ch} \frac{I_x}{I_{x+ch} - I_x} \quad (14.20)$$

Ngày nay, với các máy hiện đại người ta có các chương trình thực hiện phân tích theo các phương pháp đường chuẩn, phương pháp tính và phương pháp thêm. Các phương pháp được thực hiện theo một thủ tục thống nhất và được tự động hóa ở nhiều khâu.

14.3.3. Phương pháp đo vi phân

Đây là một cải tiến phương pháp đo trong cực phổ dòng một chiều nhằm tăng độ chọn lọc của phương pháp phân tích cực phổ. Trong phương pháp đo này thay cho việc đo

theo đường cong $I - E$ người ta dùng đường cong $\frac{dI}{dE} - E$.

Từ phương trình (14.13) ta có:

$$E - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (14.21)$$

Giải (14.21) đối với I

$$I = \frac{I_d}{1 + e^{K(E - E_{1/2})}} \quad \text{với } K = \frac{nF}{RT} \quad (14.22)$$

Lấy vi phân (14.22) theo E ta có:

$$\frac{dI}{dE} = \frac{-I_d K e^{K(E - E_{1/2})}}{[1 + e^{K(E - E_{1/2})}]^2} \quad (14.23)$$

Sự phụ thuộc của $\frac{dI}{dE}$ theo E được biểu diễn như ở hình 14.7. Để tìm vị trí của cực đại

trên đồ thị hình 14.7 ta lấy vi phân $\frac{dI}{dE}$ một lần nữa theo dE ta có:

$$\frac{d^2I}{dE^2} = \frac{K^2 I_d e^{K(E - E_{1/2})}}{[1 + e^{K(E - E_{1/2})}]^3} [e^{K(E - E_{1/2})} - 1] \quad (14.24)$$

Cực trị xảy ra khi $\frac{d^2I}{dE^2} = 0$, tức tại lúc $E = E_{\max} = E_{1/2}$.

Vậy điện thế tương ứng với cực trị của đường cong ở hình 14.7 là điện thế nửa sóng.

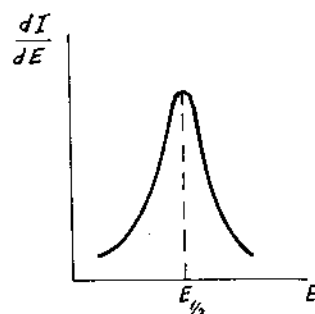
Thay giá trị $E_{\max} = E_{1/2}$ vào (14.23) ta có:

$$\left. \frac{dI}{dE} \right|_{(E = E_{1/2})} = \frac{K I_d}{(1 + 1)^2} = \frac{nF}{4RT} I_d \quad (14.25)$$

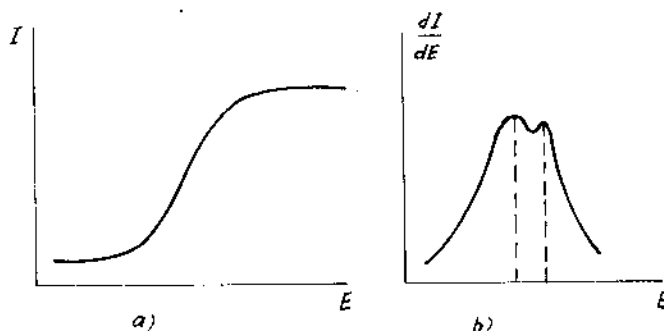
Từ (14.25) ta thấy cực trị của đường cong trên hình (14.7) cũng tỉ lệ với cường độ dòng giới hạn I_d và vì vậy đo $\max dI/dE$ cũng cho phép ta tính ra nồng độ chất nghiên cứu. Vậy giá trị tung độ của cực trị trên đường cong dI/dE có thể dùng để xây dựng đồ thị chuẩn xác định nồng độ chất nghiên cứu.

Ngày nay người ta đã thiết kế các máy cực phổ có bộ phận ghi cực phổ đồ theo dạng dI/dE dựa trên sơ đồ mạch lọc $R - C$ hay mạch logic theo sơ đồ điện tử.

Với phương pháp cực phổ vi phân, ta có thể xác định các hợp chất có điện thế nửa sóng khá gần nhau



Hình 14.7. Cực phổ đồ của phương pháp cực phổ vi phân.



Hình 14.8. Cực phổ đồ của dung dịch $\text{Pt}(\text{NO}_3)$ và TINO_3 trong nền KNO_3 2M: a- đường tích phân; b- đường vi phân.

trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Người ta nói phương pháp cực phổ vi phân có năng suất phân giải cao hơn phương pháp cực phổ thường. Thí dụ hai ion Pb^{2+} và Tl^{+} trong nền KNO_3 2N có các điện thế nửa sóng khác nhau 0,06V.

Trên cực phổ đồ thường, cả hai sóng cực phổ chập nhau nhưng trên đường cong vi phân ta thấy hai sóng cực phổ có hai cực trị phân biệt rõ rệt (hình 14.8 a và b).

Phương pháp cực phổ vi phân cũng cho kết quả chính xác hơn cực phổ thường vì trong phương pháp này ta có thể xác định chính xác vị trí các cực trị, cũng như đo chiều cao các cực đại chính xác hơn khi đo giá trị I_d trong cực phổ thường.

14.3.4. Cực phổ dòng xoay chiều

Để mở rộng khả năng phân tích của phương pháp cực phổ người ta đã có nhiều cải tiến về điện cực chỉ thị, về cách ghi tín hiệu cũng như cách cấp điện thế cho quá trình điện phân. Một trong các cải tiến đó là phương pháp cực phổ dòng xoay chiều.

Thực chất của phương pháp cực phổ dòng xoay chiều là bên cạnh nguồn dòng một chiều để cấp điện thế cho bình điện phân như cực phổ thường, người ta trộn thành phần điện áp xoay chiều có biên độ không lớn (không quá 60mV) để biến điệu nguồn cấp điện thế. Dạng điện áp xoay chiều có thể là: dạng hình sin, dạng chữ nhật, dạng hình thang, tam giác v.v.... Tần số điện áp xoay chiều có thể từ vài hertz đến vài kilohertz. Sự có mặt thành phần dòng xoay chiều trong điện thế đặt vào bình điện phân đã làm thay đổi khả năng phân tích của phương pháp cực phổ. Ở đây ta giới hạn nghiên cứu trường hợp thành phần dòng xoay chiều có dạng hình sin.

Trên hình 14.9 trình bày sự biến thiên điện áp hình sin theo thời gian cũng như cực phổ đồ dòng xoay chiều tương ứng, trên nền cực phổ dòng một chiều.

Dòng điện chạy qua bình điện phân khi đặt điện áp biến điệu bằng dòng xoay chiều hình sin thay đổi theo quy luật:

$$E = E_c + \Delta E_M \sin \omega t, \quad (14.26)$$

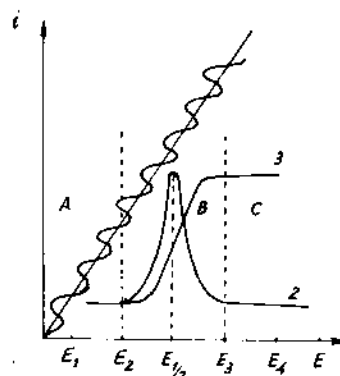
trong đó: E_c : thành phần dòng một chiều;

ΔE_M : biên độ dòng xoay chiều.

Dòng chạy qua bình điện phân có ba thành phần:

- Dòng khuếch tán (dòng Faraday) liên quan đến phản ứng điện cực xảy ra dưới tác dụng của dòng một chiều;
- Dòng điện phóng (dòng tụ điện) do tác dụng của điện áp xoay chiều;
- Dòng được gây ra do sự thay đổi vận tốc của phản ứng điện cực do tác dụng của điện áp hình sin.

Cấu trúc của máy cực phổ dòng xoay chiều phải thế nào cho máy không ghi thành phần một chiều (thí dụ lắp một biến áp ở đầu vào của bộ ghi) mà chỉ ghi hiệu ứng tổng



Hình 14.9.

cộng của các dòng thành phần biến thiên: dòng điện khi tụ điện tích và phóng điện, thành phần dòng Faraday do quá trình oxi hóa - khử của chất có hoạt tính điện cực. Trong thực tế phân tích thành phần dòng Faraday luôn lớn hơn dòng tụ điện do lớp điện kép nhiều, nên chính dòng Faraday xác định sự phụ thuộc của cường độ dòng điện chạy qua với điện thế giáng vào hai cực của bình điện phân.

Chính vì vậy mà trong miền điện thế chất có hoạt tính điện cực (chất tham gia phản ứng điện cực) còn chưa bị khử (miền A trên hình 14.9). Sự thay đổi không đáng kể của điện thế không làm xuất hiện dòng Faraday; cường độ dòng tụ do lớp kép không đáng kể. Trong miền điện thế (giáng vào hai cực) ứng với miền dòng giới hạn của cực phổ dòng một chiều (miền C) thì sự thay đổi không đáng kể của điện thế (do điện áp xoay chiều) cũng không đủ để sản phẩm khử của phản ứng điện cực lại bị oxy hóa, nghĩa là không đủ điều kiện để tạo dòng Faraday biến thiên. Trong miền mà thành phần một chiều của dòng Faraday tăng (miền B), với điều kiện quá trình điện cực xảy ra thuận nghịch và đủ cao so với tốc độ khuếch tán giải tỏa sản phẩm của phản ứng, tần số thay đổi điện thế (do thành phần xoay chiều) sẽ có điều kiện gây tác dụng oxi hóa hoặc khử các chất.

Tại miền này, ở miền điện thế trước điện thế nửa sóng ($E_{1/2}$), dòng ghi được trên máy được quyết định do lượng dạng khử bổ sung do xung điện trước (của thành phần dòng xoay chiều). Còn miền điện thế sau điện thế nửa sóng ($E_{1/2}$), cường độ dòng ghi được lại được quyết định do phần chất hoạt động điện cực được thu hồi do thành phần xoay chiều của dòng Faraday. Từ đó dễ dàng nhận thấy rằng, trong phạm vi điện thế trước điện thế nửa sóng ($E_{1/2}$) phần dạng khử tăng khi tăng điện thế; còn từ sau điện thế nửa sóng, phần hợp chất có hoạt tính điện cực sẽ giảm làm giảm cường độ dòng. Và như vậy dòng điện ghi được trên máy sẽ có cực đại tại điện thế nửa sóng $E_{1/2}$. Trong trường hợp quá trình không thuận nghịch một phần hay hoàn toàn thì quá trình xảy ra có thể phức tạp hơn nhưng nói chung cũng không đưa đến sự thay đổi qui luật, thay đổi cường độ dòng điện ghi được.

Một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến cường độ, điện thế và dạng của pic là mức độ thuận nghịch của phản ứng điện cực của chất phân tích. Với cùng một nồng độ, các pic của phản ứng thuận nghịch có cường độ lớn hơn ở pic không thuận nghịch nhiều (đến 20 lần). Cường độ của pic tỉ lệ với bình phương điện tích của ion tham gia phản ứng điện cực. Cường độ dòng của pic cũng tăng theo biên độ của điện áp xoay chiều E_M trong giới hạn $E_M < RT/nF$. Điện thế của pic trùng với điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ với các phản ứng thuận nghịch. Với các phản ứng không thuận nghịch, điện thế của pic dịch chuyển đáng kể so với điện thế nửa sóng. Độ rộng của pic ở các phản ứng không thuận nghịch rộng hơn ở các phản ứng thuận nghịch.

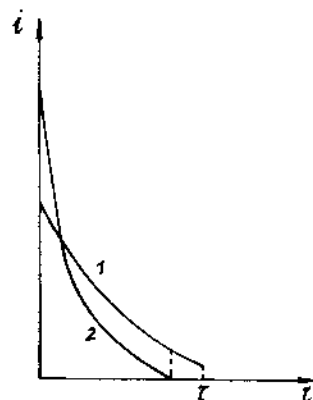
Vậy phương pháp cực phổ dòng xoay chiều cho kết quả tốt với các chất có hóa trị lớn, với các phản ứng thuận nghịch. Trong các trường hợp này cường độ dòng của pic lớn hơn, pic nhọn hơn nên dễ phân định hơn. Phương pháp cực phổ dòng xoay chiều có độ nhạy lớn hơn, độ chọn lọc tốt hơn phương pháp cực phổ thường. Khi chọn lựa pha thích hợp người ta có thể xác định các chất đến nồng độ 10^{-8} mol/l . Thời gian thực hiện có thể giảm do có thể thực hiện việc quét thế nhanh điện áp dòng một chiều.

14.3.5. Cực phổ xung

Trong cực phổ dòng một chiều chính thành phần dòng tụ đã che lấp dòng Faraday

khi giá trị dòng Faraday bé, vì thế chính dòng tụ điện đã hạn chế độ nhạy của phương pháp cực phổ dòng một chiều. Việc tách dòng Faraday khỏi dòng điện chung chạy qua bình điện phân là biện pháp tăng độ nhạy của phương pháp von-ampe. Cực phổ xung là biện pháp nhằm tách dòng Faraday khỏi dòng tụ điện. Đặc điểm của biện pháp này là sẽ phân cực hóa điện cực chỉ thị (cực giọt thủy ngân) bằng các xung điện trong thời gian thích hợp.

Thực nghiệm chứng minh dòng điện nạp và phóng của tụ điện bất kỳ (kể cả điện dung tạo ra do các lớp kép) tăng giảm theo hàm lũy thừa với thời gian; trong khi đó sự tăng giảm của dòng Faraday, khi giáng điện thế vào các điện cực đủ để gây phản ứng điện cực làm giảm nồng độ chất phản ứng điện cực, lại theo hàm bậc hai theo thời gian. Nói cách khác, dòng tụ tắt nhanh hơn dòng Faraday. Điều đó cho phép tách dòng tụ điện do lớp kép tạo ra khỏi dòng Faraday nếu chọn thời điểm ghi cường độ dòng thích hợp, lúc cường độ dòng Faraday còn đủ lớn còn dòng tụ thực tế bằng không (hình 14.10). Dĩ nhiên các quá trình xảy ra với cường độ dòng rất bé, nhưng với các sơ đồ điện tử hiện đại, cho phép khuếch đại các dòng điện bé đến giá trị cần thiết, có thể điều khiển được các máy ghi mà không gây méo tín hiệu, đặc biệt khi đã có các máy tính cá nhân với tốc độ tính toán đủ lớn.



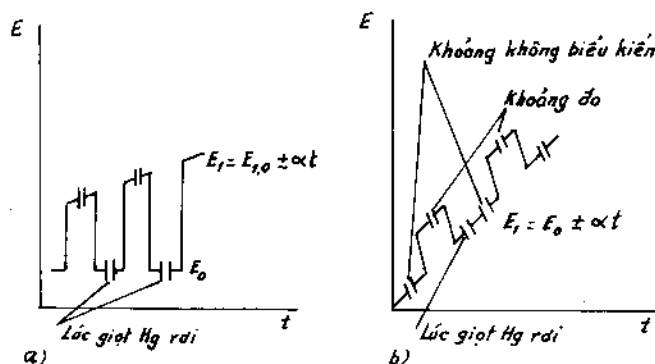
Hình 14.10. Sự phụ thuộc cường độ dòng Faraday (1) và dòng tụ (2) vào thời gian.

Cường độ dòng điện chạy qua bình điện phân tỉ lệ với bề mặt điện cực, mà diện tích bề mặt của điện cực thay đổi từng lúc trong quá trình lớn lên của giọt thủy ngân. Vì vậy cần phải giáng xung điện chỉ một lần vào một thời điểm xác định trong thời gian sống của giọt thủy ngân. Thuận lợi nhất là giáng xung điện vào giọt thủy ngân ở cuối giai đoạn tăng trưởng của giọt thủy ngân, lúc giọt thủy ngân sắp rơi, tại chính thời điểm này diện tích bề mặt của điện cực giọt thủy ngân thay đổi không đáng kể. Thời gian đo cường độ dòng là ở cuối xung điện. Có hai phương pháp cực phổ xung là phương pháp thường và phương pháp xung vi phân.

Trong phương pháp đầu, ở cuối thời gian tồn tại của một giọt, người ta cực hóa giọt thủy ngân bằng xung điện chữ nhật, kéo dài từ 40 ÷ 60 miligiây, chiều cao của mỗi xung được tính bắt đầu từ E_0 . Vậy trong phương pháp này xung điện giáng vào cực được cộng dồn vào và cường độ dòng được đo ở giai đoạn cuối của mỗi xung (hình 14.11).

Trong trường hợp này cực phổ đồ không khác cực phổ thường.

Trong trường hợp sau, điện cực bị phân cực như ở cực phổ thường bằng điện áp thay đổi chậm. Nhưng ở cuối thời gian tồn tại của giọt thủy ngân, người ta giáng một xung điện bổ sung có biên độ không lớn lắm ≈ 50 mV và thời gian ≈ 100 miligiây (hình 14.11b). Việc đo hiệu số cường độ dòng chạy qua bình điện phân trước và sau khi giáng xung điện, tức là đo gia số của cường độ dòng ứng với gia số điện thế do giáng xung điện có biên độ xác định. Vì vậy đường cong sẽ có dạng pic với cực đại ứng với $E = E_{1/2}$ và là đồ thị của dI/dE theo E (theo nguyên tắc của phương pháp cực phổ vi phân).



Hình 14.11a.- Cực phổ xung thường. b- Cực phổ xung vi phân.

Cường độ dòng ở đây ít phụ thuộc vào động học của quá trình điện cực, vì vậy phương pháp này có độ nhạy cao không chỉ với quá trình thuận nghịch mà cả với các quá trình không thuận nghịch. Đó là ưu điểm nổi bật của phương pháp cực phổ xung so với vài phương pháp cực phổ khác thí dụ phương pháp cực phổ dòng xoay chiều. Trong thực tế phân tích người ta hay dùng cực phổ xung vi phân.

Người ta có thể chứng minh cường độ dòng của pic phụ thuộc nồng độ chất khử theo hệ thức:

$$\Delta I_{\max} = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi I_m} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1}} \quad (14.27)$$

với

$$\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \left(\frac{E_2 - E_1}{2} \right); \quad E_2 - E_1 = \Delta E \quad \text{là biên độ xung}$$

Nếu $\frac{\Delta E}{2} < \frac{RT}{nF}$ thì:

$$\Delta I_{\max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} AC (-\Delta E) \sqrt{\frac{D}{\pi I_m}} \quad (14.28)$$

Nếu $\frac{\Delta E}{2} > \frac{RT}{nF}$ thì:

$$\Delta I_{\max} = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi I_m}} \quad (14.29)$$

A: diện tích bề mặt cực.

14.3.6. Phương pháp von-ampe quét thế nhanh

Trong phương pháp cực phổ dòng một chiều việc ghi phổ đòi hỏi nhiều thời gian, đường cong cực phổ đồ lại có dạng xung ở cuối quá trình ghi, điều đó có ảnh hưởng đến việc đo cường độ các dòng phân cực bé. Dạng xung của đường cực phổ đồ là do sự thay đổi diện tích bề mặt điện cực giọt thủy ngân khi giọt lớn lên và khi giọt rơi và diện tích bề mặt điện cực giọt thủy ngân thay đổi theo quy luật $A = \tau^{2/3}$, τ là chu kỳ rơi của giọt

thủy ngân. Người ta có thể tránh dạng xung của dòng điện cũng như rút ngắn thời gian đo nếu thời gian quét thế nằm gọn trong thời gian tồn tại của giọt thủy ngân; tốt nhất là thực hiện việc quét thế ở cuối giai đoạn tồn tại của một giọt thủy ngân, lúc mà diện tích bề mặt của cực hầu không thay đổi. Vì thời gian tương ứng với trạng thái này rất ngắn nên việc quét thế cũng như việc ghi dòng điện phải thực hiện hết sức nhanh để đáp ứng được sự thay đổi cường độ dòng trong quá trình phân cực.

Việc quét thế và ghi nhanh tín hiệu cực phổ đồ gói gọn trong thời gian tồn tại một giọt thủy ngân mở ra điều kiện mới để quan sát quá trình điện cực và ứng dụng vào phân tích. Điều đó cũng mở ra một ngành mới của phương pháp cực phổ đó là phương pháp von-ampe quét thế tuyến tính.

Việc chuyển từ quét thế chậm (vài ba milivon/giây) đến quét thế nhanh (hàng chục đến hàng trăm milivon/giây) đưa đến hiện trạng là chỉ có các chất ở lớp mỏng sát bề mặt điện cực tham gia phản ứng điện cực. Điều đó làm xuất hiện gradient nồng độ lớn ở bề mặt điện cực cũng như toàn bộ các chất ở lớp sát bề mặt điện cực đều tham gia phản ứng. Vì cường độ dòng qua đơn vị bề mặt tỉ lệ nghịch với độ dày của lớp khuếch tán, mà độ dày lớp khuếch tán ở phương pháp von-ampe quét thế tuyến tính thực sự nhỏ hơn ở phương pháp cực phổ thường; nên cường độ dòng ở phương pháp quét thế tuyến tính thực sự lớn hơn ở cực phổ thường với dung dịch có cùng nồng độ. Ngoài ra cũng cần phải nêu lên việc thay đổi dạng của cực phổ đồ: khi xảy ra quá trình điện cực sẽ làm giảm thực sự lượng chất tham gia phản ứng điện cực tại bề mặt điện cực một cách tức thời, nên cường độ dòng sẽ đạt đến cực đại, sau đó giảm nhanh và cực phổ đồ là đường cong có cực đại I_p (hình 14.12). Dương nhiên ở đây ta không thể vận dụng lý thuyết cực phổ cổ điển để giải quyết các vấn đề của phương pháp von-ampe quét thế nhanh.

Tuy nhiên ở đây người ta cũng tìm thấy sự phụ thuộc cường độ của pic vào nồng độ. Trong phương pháp von-ampe quét thế nhanh, chiều cao và vị trí của pic rất quan trọng, giống như chiều cao của sóng cực phổ và điện thế nửa sóng trong phương pháp cực phổ cổ điển. Người ta tìm thấy cường độ $I_{\max}$ của pic phụ thuộc nồng độ theo hệ thức:

$$I_{\max} = KAn^{3/2}D^{1/2}v^{1/2}C, \quad (14.30)$$

trong đó: K là một hằng số phụ thuộc các đặc trưng của quá trình điện hóa;

A là diện tích bề mặt điện cực, cm^2 ;

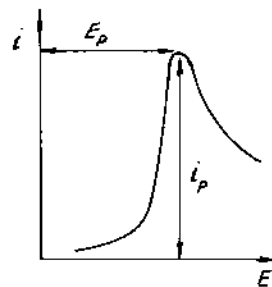
n là số điện tử tham gia phản ứng điện cực;

D là hệ số khuếch tán, $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$;

v là vận tốc thay đổi điện thế giáng vào điện cực.

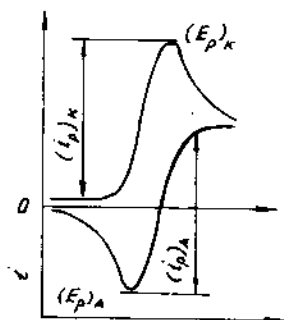
Biểu thức (14.30) đúng với quá trình thuận nghịch cũng như không thuận nghịch.

Một cải tiến quan trọng của phương pháp von-ampe quét thế tuyến tính là phương pháp quét tuần hoàn (hay còn gọi là quét theo chu trình). Nếu trong phương pháp von-ampe quét thế tuyến tính thông thường điện cực bị phân cực bằng một xung duy nhất với điện



Hình 14.12. Đường cong von-ampe khi quét thế tuyến tính.

thế thay đổi tuyến tính thì trong trường hợp quét theo chu trình điện cực được phân cực bằng nhiều xung điện tam giác. Điện thế quét trước tiên quét theo chiều catot, sau đó quét theo chiều anot. Đồ thị thay đổi điện thế theo thời gian có dạng tam giác đều và điện thế điện cực như "đu đưa" giữa giá trị lúc đặt ban đầu và giá trị lúc cuối. Trong trường hợp phản ứng điện cực thuận nghịch, chất bị khử trong quá trình phân cực catot, do sự thay đổi nhanh của điện thế, sản phẩm khử không kịp rời bề mặt điện cực (do khuếch tán) mà lại bị oxy hóa trở lại trong phần hai của chu trình, đó là sự phân cực anot (hình 14.13) dịch chuyển đối với nhau một khoảng xác định.

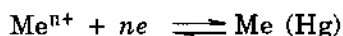


Hình 14.13. Đường cong von-ampe quét tuần hoàn.

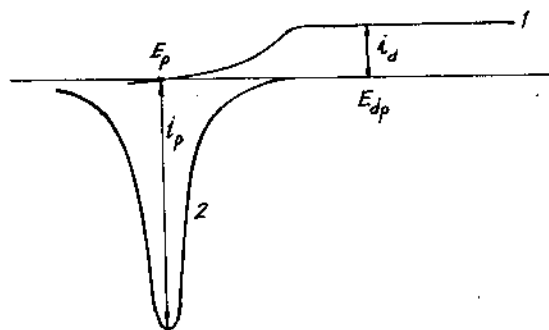
Nếu sản phẩm phản ứng khử không bền thì dòng anot bằng không. Đó cũng là phương pháp tốt để giải thích bản chất của phản ứng điện cực. Khi tiến hành đo quá trình phân cực trên bề mặt điện cực rắn, ta sẽ thu được đường cong phân cực ổn định nếu sản phẩm phản ứng không thay đổi.

14.3.7. Phương pháp von-ampe ngược

Ta biết rằng trong quá trình ion kim loại bị khử trên catot thủy ngân



sẽ tạo thành kim loại hòa tan vào catot thủy ngân thành hỗn hống. Sự khử được xảy ra trên điện cực giọt thủy ngân treo (không phải giọt thủy ngân rơi) khi thế hiệu điện cực tương ứng với dòng giới hạn. Khi đó nồng độ của kim loại trong hỗn hống nhanh chóng lớn hơn nồng độ ion kim loại trong dung dịch ở chung quanh điện cực. Bây giờ nếu cho phân cực tuyến tính anot trên cực giọt thủy ngân treo ở điện thế điện cực ứng với sự xuất hiện dòng oxy hóa hòa tan kim loại trong hỗn hống thủy ngân thì cường độ dòng hòa tan anot sẽ có dạng pic vì điều kiện xuất hiện dòng hòa tan anot giống với sự phát triển của dòng von-ampe khi quét thế nhanh tuyến tính (xem 14.3.6).



Hình 14.14. Đường von-ampe ngược:

1,2- đường cong khử catot và hòa tan anot; i_d - dòng giới hạn; E_{dp} điện thế điện phân tích góp; i_p - cường độ dòng hòa tan; E_p điện thế pic hòa tan.

Nếu khi tiến hành điện phân, ta chọn điều kiện để lượng kim loại bị khử tỉ lệ với nồng độ ion kim loại có trong dung dịch, thì dòng pic sẽ phụ thuộc nồng độ ion nghiên cứu, còn về trị số thì

cường độ của pic sẽ lớn hơn dòng giới hạn khi khử ion kim loại một hai bậc.

Sự tăng hữu ích này của tín hiệu phân tích mở ra khả năng lớn trong việc xác định vi lượng và siêu vi lượng các ion kim loại trong dung dịch.

Tên gọi của phương pháp phản ánh bản chất quá trình thực hiện. Trong quá trình điện phân lúc ban đầu nồng độ ion kim loại nghiên cứu tăng lên do chuyển chất nghiên cứu từ một thể tích lớn dung dịch chất điện li vào thể tích nhỏ của hỗn hống kim loại. Vì vậy phương pháp này còn gọi là phương pháp cực phổ tích góp. Phương pháp này không chỉ thực hiện trên cực giọt thủy ngân treo mà còn có thể thực hiện trên các loại điện cực rắn. Phương pháp mang tên chung là phương pháp von-ampe ngược.

Vậy phương pháp von-ampe ngược có hai giai đoạn:

- Điện phân làm giàu sơ bộ ở điện thế âm hơn điện thế khử ion kim loại tương ứng;
- Sau đó hòa tan điện hóa trong quá trình phân cực tuyến tính ở điện thế dương hơn.

Ta thu được tín hiệu phân tích dưới dạng pic hòa tan anot kim loại tích góp trong pha thứ hai của quá trình xác định.

Điện cực làm việc thường là điện cực giọt thủy ngân treo, cũng có thể là điện cực rắn như điện cực dây Pt, hoặc màng thủy ngân trên nền trơ thích hợp.

Với quá trình điện cực thuận nghịch và điện cực làm việc là cực giọt thủy ngân treo, người ta có thể tính cường độ dòng và điện thế pic theo:

$$I_{\text{pic}} = -K'm^{3/2}D^{1/2}rv^{1/2}C\tau; \quad E_{\text{pic}} = E_{1/2} + 1,1 \frac{RT}{nF} \quad (14.31)$$

trong đó: I_{pic} - cường độ của dòng pic hòa tan anot kim loại tích góp, A;

K' - hằng số;

C - nồng độ chất nghiên cứu, mol/m³;

r - bán kính giọt, m;

v - vận tốc quét thế anot, V/s;

τ - thời gian điện phân tích góp, s;

E -điện thế của pic, V;

$E_{1/2}$ - điện thế nửa sóng của chất xác định, V;

D - hệ số khuếch tán, m²/s;

m - là tham số mà giá trị và thứ nguyên của nó được xác định theo điều kiện tiến hành điện phân tích góp.

Còn khi điện cực làm việc là điện cực màng thủy ngân thì

$$I_{\text{pic}} = -K''mn^2A.v.C.\tau; \quad E_{\text{pic}} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\delta nFLv}{DRT} \quad (14.32)$$

trong đó: A - diện tích của màng, m²;

L - độ dày của màng, m;

δ - độ dày của lớp khuếch tán trong màng, m;

n - là điện tích ion kim loại.

Chất cần xác định có thể được tích góp không chỉ dưới dạng dung dịch trong hỗn hống thủy ngân mà còn có thể được tập trung dưới dạng kết tủa kim loại rắn hoặc dưới

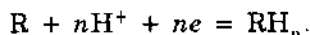
dạng hợp chất ít tan trên bề mặt điện cực rắn. Ngày nay, để làm điện cực người ta hay dùng graphit biến tính không xốp (cacbon thủy tinh), graphit hòa luyện, graphit tẩm polime để chống xốp.

Phương pháp von-ampe ngược được sử dụng để phân tích các dung dịch có nồng độ rất loãng ($10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ hoặc thấp hơn). Đây là phương pháp nhạy nhất trong các phương pháp phân tích điện hóa. Độ nhạy của phương pháp này có thể so với phương pháp phân tích kích hoạt.

Điều cần chú ý là càng kéo dài thời gian điện phân tích góp thì lượng kim loại chuyển từ dung dịch vào giọt thủy ngân càng lớn, độ nhạy phân tích càng tăng. Thí dụ khi phân tích dung dịch có nồng độ đến $10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$, thời gian điện phân tích góp có thể kéo dài đến 1 giờ.

14.3.8. Phân tích hợp chất hữu cơ

Đối tượng phân tích của phương pháp von-ampe không chỉ là các chất vô cơ mà có thể là các chất hữu cơ có khả năng biến đổi điện hóa học. Phản ứng điện cực của các hợp chất hữu cơ thường được xem là có sự tham gia của ion hidro.



Quá trình phân tích thường được tiến hành trong dung dịch đệm có đệm dung đủ lớn.

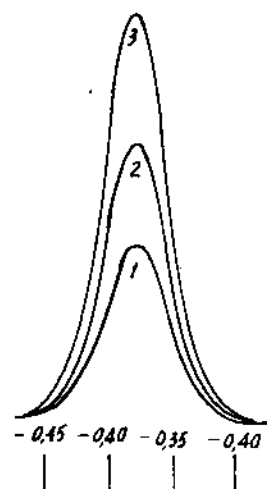
Các nhóm hữu cơ hay được phân tích bằng phương pháp von-ampe có thể là CHO, $-C \equiv N$, $-NO_2$, $-O-O-$, $-S-S-$ và nhiều chất khác. Trong điều kiện phân tích von-ampe nhiều hợp chất hữu cơ như các andehit, xeton, hợp chất azo, hợp chất nitro, các peoxit hữu cơ có thể xảy ra các phản ứng điện cực. Các axit hữu cơ (axit malic, fumaric v.v...) và các este bị oxi hóa trên điện cực Pt.

14.4. Phương pháp chuẩn ampe

Phương pháp chuẩn ampe là phương pháp phân tích thể tích mà việc xác định điểm tương đương dựa vào việc kiểm tra dòng giới hạn của một cấu tử có tham gia phản ứng điện cực trên thiết bị của phương pháp phân tích cực phổ. Trong quá trình chuẩn ampe, sau khi thêm từng phần dung dịch chuẩn ta đo cường độ ở điện thế ứng với điện thế dòng giới hạn của ion tương ứng. Theo số liệu thu được ta lập đồ thị hệ tọa độ: cường độ dòng – thể tích dung dịch chuẩn, việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân thực hiện bằng phương pháp đồ thị. Trong phương pháp này người ta thường dùng điện cực Pt quay, điện cực graphit và các loại điện cực rắn làm điện cực chỉ thị.

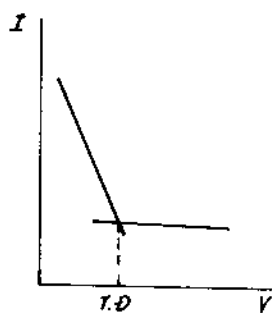
14.4.1. Đường định phân chuẩn ampe

Dạng đường định phân chuẩn ampe phụ thuộc vào thành phần của phản ứng tham gia phản ứng điện cực như chất xác định, dung dịch chuẩn và sản phẩm phản ứng. Thí dụ nếu khi định phân bạc bằng ioda, ta dùng quá trình khử bạc trên điện cực quay platin, đường định phân sẽ có dạng như hình 14.16. Nếu trong khi định phân ta lại dùng quá trình oxi hóa ion I^- trên anot, đường định phân sẽ có dạng như ở hình 14.17. Trong trường hợp đầu, khi định phân thì cường độ dòng giảm vì nồng độ ion Ag^+ bị giảm do

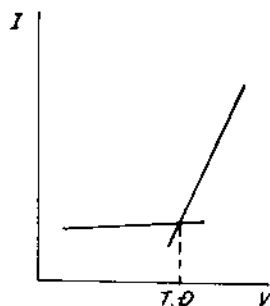


Hình 14.15. Đường cong hòa tan anot của dung dịch Pb^{2+} ở các nồng độ khác nhau:

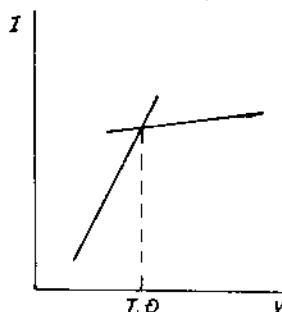
- 1: nồng độ 50 mg/l;
- 2: nồng độ 100 mg/l;
- 3: nồng độ 150 mg/l.



Hình 14.16. Chuẩn ampe khi
khử Ag trên catot.



Hình 14.17. Chuẩn ampe Ag^+ khi
oxi hóa I^- trên anot.



Hình 14.18. Chuẩn ampe axit
asenic bằng kali iodua.

tạo kết tủa AgI , sau khi đạt điểm tương đương thì cường độ dòng không thay đổi. Trong trường hợp sau, khi ta dùng quá trình oxi hóa ion iodua trên anot, nồng độ ion iodua sau khi đạt điểm tương đương sẽ tăng lên nên cường độ dòng sẽ tăng lên sau điểm tương đương.

14.4.2. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn ampe

Trong phương pháp chuẩn ampe người ta hay dùng các phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo phức chất và phản ứng oxi hóa khử làm phản ứng định phân. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn ampe cũng phải đáp ứng các yêu cầu: phản ứng phải thực tế hoàn toàn, vận tốc phản ứng phải đủ nhanh... như đối với mọi phương pháp phân tích thể tích khác. Nhiều ion như Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ... có thể định phân bằng dung dịch muối chỉ ở điện thế $-0,4\text{V}$ dựa vào quá trình khử ion Pb^{2+} trên cực giọt thủy ngân. Sự oxi hóa ion ferroxianua $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ trên điện cực quay Pt ở điện thế $0,7 + 1,0\text{V}$ được dùng để xác định các cation Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} theo phương pháp chuẩn ampe. Trong phương pháp chuẩn ampe người ta cũng dùng phản ứng tạo kết tủa với các thuốc thử hữu cơ như: 8-oxiquinolin, cupheron, dimethylglyoxim... theo dòng khử các cation kim loại hoặc theo dòng khử (oxi hóa) các hợp chất hữu cơ.

Nếu trong dung dịch có hai ion có khả năng tạo hợp chất khó tan với chất định phân mà nếu tích số hòa tan của chúng đủ khác nhau, tính chất điện hóa của hệ thống cho phép thu được các đường định phân có hai điểm uốn; thì ta có thể chuẩn ampe mỗi thành phần mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Thí dụ ta có thể chuẩn ampe hỗn hợp Cu^{2+} và Ni^{2+} bằng axit rubeanic.

Người ta cũng dùng phản ứng tạo complexonat kim loại bằng axit etilen diamintetra axetic (EDTA) để chuẩn các ion kim loại khác nhau. Nhờ phản ứng này, ta có thể xác định hàng chục ion kim loại như: Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{++} , Cd^{2+} ... là những ion có khả năng khử điện hóa trong điều kiện phân tích. Nhờ phản ứng tạo các complexonat, khi thay đổi pH của dung dịch, có thể tạo điều kiện xác định từng ion trong hỗn hợp mà không cần tách chúng ra khỏi nhau theo phương pháp chuẩn ampe. Thí dụ, khi xác định các ion Pb^{++} và Zn^{2+} trong hỗn hợp theo phương pháp chuẩn ampe ở pH = 1,0÷2 ta xác định được Pb^{++} ; ở pH = 4,7÷5 ta xác định được ion Zn^{2+} . Người ta cũng

tìm được các phương pháp chuẩn ampe các ion kim loại dựa vào quá trình oxi hóa anion EDTA trên anot là vi điện cực platin.

Người ta cũng dùng các phản ứng oxi hóa - khử trong phương pháp chuẩn ampe. Người ta có thể dùng các chất oxi hóa như $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$, $KBrO_3$, I_2 ... làm chất chuẩn để xác định các chất khử. Các chất khử như $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$ cũng được dùng để pha chế các dung dịch chuẩn khi định phân các chất oxi hóa. Một vài chất hữu cơ như cloramin B, axit ascorbic cũng được dùng vào mục đích chuẩn ampe.

Nếu trong dung dịch có hai chất oxi hóa hay hai chất khử có điện thế oxi hóa - khử khác nhau đủ lớn, ta có thể xác định chúng trong hỗn hợp theo phương pháp chuẩn ampe mà không cần tách.

14.4.3. Định phân với hai điện cực chỉ thị

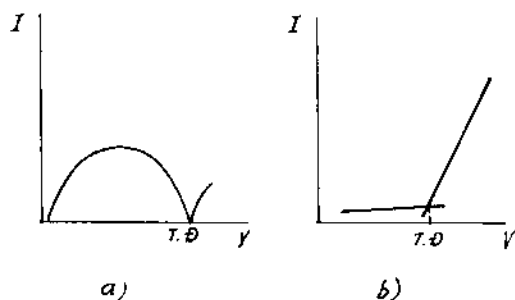
Trong những năm gần đây, người ta thường dùng phương pháp chuẩn ampe với hai điện cực chỉ thị. Đôi khi người ta gọi phương pháp này là phương pháp định phân đến "điểm chết". Trong phương pháp này người ta đưa vào dung dịch phân tích hai điện cực platin (hoặc hai điện cực trơ khác) và đặt vào hai cực một điện thế một chiều không lớn (khoảng 10^{-2} V), người ta đo cường độ dòng trong quá trình định phân. Trước khi bắt đầu định phân, giữa các cực có một dòng rất bé hoặc không có dòng vì không có cặp oxi hóa - khử khi điện thế giữa các cực quá bé. Khi ta nhỏ dung dịch chuẩn vào dung dịch phân tích sẽ làm xuất hiện trong dung dịch hai cặp oxi hóa - khử. Ở trước điểm tương đương, trong dung dịch có một lượng đáng kể các cấu tử của cặp oxi hóa - khử tạo thành từ chất cần phân tích. Còn sau điểm tương đương, trong dung dịch lại giàu các cấu tử của cặp do chất chuẩn tạo thành. Dạng của đường định phân phụ thuộc chủ yếu vào các cặp oxi hóa - khử thuận nghịch này. Nếu cả hai cặp oxi hóa - khử thuận nghịch, thí dụ định phân $Fe(II)$ bằng muối $Ce(IV)$.



thì đường định phân sẽ có dạng như ở hình 14.19a.

Khi ta thêm vào dung dịch phân tích một lượng dung dịch Ce^{4+} đầu tiên trong dung dịch sẽ xuất hiện cặp oxi hóa - khử Fe^{3+}/Fe^{2+} , trong mạch sẽ xuất hiện dòng do sự khử Fe^{3+} trên catot và sự oxi hóa Fe^{2+} trên anot. Do tính thuận nghịch cao của hệ thống mà phản ứng điện cực có thể xảy ra ngay khi có điện thế nhỏ nhất giáng trên điện cực. Cường độ dòng sẽ tăng cho đến khi gần nửa lượng chất nghiên cứu là Fe^{2+} đã tham gia phản ứng, sau đó cường độ dòng lại giảm đến gần bằng không tại điểm tương đương. Sau điểm tương đương, trên catot lại xảy ra quá trình khử ion Ce^{4+} , còn trên anot lại xảy ra quá trình oxi hóa ion Ce^{3+} và dòng điện chạy qua mạch lại xuất hiện.

Nếu hệ thống được tạo thành từ



Hình 14.19. Chuẩn ampe với hai điện cực chỉ thị:
a- cả hai cặp oxi hóa - khử thuận nghịch; b- chất phân tích không thuận nghịch, chất chuẩn thuận nghịch

chất phân tích là cặp oxi hóa - khử thuận nghịch thí dụ Fe^{2+} , còn chất chuẩn là bất thuận nghịch, thí dụ KMnO_4 thì đường định phân ở trước điểm tương đương sẽ có dạng như ở hình 14-19a vì cả hai trường hợp ở trước điểm tương đương đều là hệ thống thuận nghịch. Tuy nhiên sau điểm tương đương thì dòng sẽ không tăng vì không có sự oxi hóa ion Mn^{2+} trên anot.

Nếu ta tiến hành định phân chất phân tích không phải là cặp oxi hóa - khử thuận nghịch bằng dung dịch chuẩn là cặp oxi hóa - khử thuận nghịch, thì trước điểm tương đương sẽ không có dòng, sau điểm tương đương cường độ dòng sẽ tăng nhanh. Đường định phân có dạng như ở hình 14-19b.

Thí dụ trường hợp định phân dung dịch KMnO_4 bằng muối Mo hoặc định phân dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch iot.

Phương pháp định phân với hai điện cực chỉ thị đủ nhạy và đủ chính xác. Phương pháp được sử dụng để phân tích các dung dịch có nồng độ đến $10^{-5} \text{ mol } l^{-1}$ hoặc bé hơn một cách thuận lợi. Về mặt thiết bị phương pháp chuẩn ampe có hai điện cực chỉ thị đơn giản hơn phương pháp dùng một điện cực chỉ thị. Khi định phân theo phương pháp hai điện cực chỉ thị, ta không cần xây dựng đường định phân vì điểm tương đương được xác định theo sự ngừng đột ngột hoặc xuất hiện dòng điện.

14.5. Ứng dụng của phương pháp von-ampe

Ngày nay phương pháp von - ampe đã được sử dụng rộng rãi trong quá trình phân tích nhiều hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ. Phương pháp thích hợp cho việc phân tích nhiều ion kim loại như Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Sn, Zn, Fe, Bi, U, V và nhiều kim loại khác trong các đối tượng: đất, đá, quặng, kim loại, hợp kim là các đối tượng tự nhiên và sản phẩm công nghiệp. Đây là phương pháp có độ chính xác, độ nhạy, độ chọn lọc và độ tin cậy cao. Khi các hợp chất có điện thế nửa sóng khác nhau đủ lớn (thường thì khi $\Delta E_{1/2} \geq 100 \text{ mV}$) ta có thể đồng thời xác định nhiều hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Ngày nay người ta đã thiết kế và chế tạo các máy phân tích von-ampe nhiều chức năng có thể xác định đồng thời 8 hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Việc xuất hiện các máy tính cá nhân có vận tốc tính toán đủ lớn đã cho phép tự động hóa được quá trình phân tích các chất theo phương pháp von-ampe. Việc xuất hiện các máy tính cá nhân với các bộ vi xử lý mạnh, vận tốc tính toán lớn cũng đã giúp việc ghi các quá trình nhanh, như trong phương pháp von - ampe quét thế nhanh, thực hiện được dễ dàng, tin cậy. Phương pháp von-ampe cũng được ứng dụng để xác định các hợp chất vô cơ, hữu cơ trong các sản phẩm sinh học quan trọng như máu, mỡ, các sản phẩm sữa, nước uống v.v...

Phương pháp chuẩn ampe được ứng dụng để xác định các ion kim loại, các anion, các hợp chất hữu cơ trong nhiều sản phẩm tự nhiên, trong các sản phẩm công nghiệp như sản phẩm của các ngành luyện kim, hóa chất. Dùng phương pháp chuẩn ampe ta có thể xác định đa số các chất có trong bảng tuần hoàn khi dùng các phản ứng định phân khác nhau (phản ứng kết tủa, tạo phức chất, oxi hóa - khử). Việc dùng các thuốc thử hữu cơ trong phương pháp chuẩn ampe cho những thành tựu rất đáng chú ý về tính chọn lọc, độ nhạy. Dùng phương pháp chuẩn ampe có thể xác định nhanh các chất ở nồng độ bé ($10^{-5} \text{ mol } l^{-1}$ hoặc bé hơn).

Phương pháp cực phổ cổ điển bình thường có sai số phân tích khoảng $\pm 2\%$ ở các dung dịch nồng độ $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ và có sai số khoảng $\pm 5\%$ ở các dung dịch có nồng độ loãng hơn.

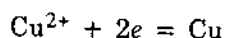
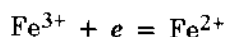
Phương pháp chuẩn ampe cho kết quả có độ chính xác và độ nhạy khá cao, thiết bị lại không phức tạp, đặc biệt khi định phân với hai điện cực chỉ thị.

CHƯƠNG 15

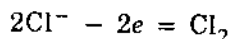
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN VÀ ĐO ĐIỆN LƯỢNG

15.1. Định luật về sự điện phân

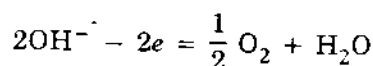
Điện phân là quá trình phân hủy các chất dưới tác dụng của dòng điện một chiều. Trên catot (nối với cực âm của nguồn điện) sẽ xảy ra sự khử; thí dụ:



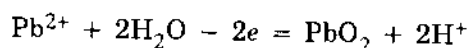
Trên anot (nối với cực dương của nguồn điện) sẽ có sự oxi hóa, thí dụ:



Khi điện phân các muối sunfat, photphat và vài muối khác, trên anot thường không xảy ra sự oxi hóa sunfat hay photphat mà là sự oxi hóa ion OH^-



Trên anot không chỉ xảy ra sự oxi hóa anion mà có thể có sự oxi hóa cation kim loại như ion Pb^{2+} để thành chì dioxit.



Định luật cơ bản về sự điện phân mang tên Faraday:

- 1- Khối lượng các chất thoát ra trên điện cực tỉ lệ với lượng điện chạy qua dung dịch.
- 2- Khi lượng điện chạy qua dung dịch như nhau thì trên điện cực sẽ thoát ra lượng vật chất tương đương:

Có thể biểu diễn định luật bằng công thức:

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{ItM}{96500} \quad (15.1)$$

trong đó:

m - khối lượng vật chất thoát ra trên điện cực;

Q - lượng điện chạy qua dung dịch;

M - khối lượng mol đương lượng của các chất;

96500 là số Faraday, là lượng điện cần thiết để có thể làm thoát ra một mol đương lượng;

I - cường độ dòng;

t - thời gian điện phân.

Đặc trưng quan trọng của quá trình điện phân là hiệu suất dòng bằng tỉ lệ giữa lượng chất thực tế thoát ra trên điện cực và lượng chất cần phải thoát ra trên điện cực tính theo định luật Faraday với phương trình (15.1). Hiệu suất dòng điện θ theo định nghĩa được tính theo hệ thức:

$$\theta = \frac{q_i}{\Sigma q_i};$$

trong đó: θ - hiệu suất dòng của phản ứng điện cực;

q_i là lượng điện tiêu thụ cho một phản ứng điện cực đã xét;

Σq_i là lượng điện chung chạy qua mạch.

Thường thì $\theta < 1$. Muốn có θ càng gần với 1 ta phải chọn điều kiện để không xảy ra các phản ứng phụ cũng như hạn chế đến mức thấp nhất hiệu ứng nhiệt của dòng điện (theo định luật Ohm).

15.2. Điện thế phân hủy và quá thế

Theo định nghĩa, điện thế phân hủy là sức điện động bé nhất của nguồn ngoài cần đặt vào hai cực của bình điện phân để sự điện phân xảy ra liên tục trong một số điều kiện nào đó.

Điện thế phân hủy phải lớn hơn sức điện động của pin galvanic thuận nghịch do hệ thống cực bình điện phân tạo ra. Điện thế dư này gây ra do nhiều nguyên nhân. Một trong các nguyên nhân là do điện trở R của bình điện phân

Theo định luật Ohm ta có:

$$I = \frac{E'_{ch} - E_N}{R}$$

hay

$$E'_{ch} = IR + E_N$$

trong đó: I - cường độ dòng, A;

E'_{ch} - điện thế chung đặt vào hai cực bình điện phân, V;

E_N – sức điện động của pin galvanic tính theo phương trình Nernst, V.

Tuy nhiên để sự điện phân xảy ra liên tục thì ta cần đặt vào điện cực của bình điện phân điện thế $E_{ch} > E'_{ch}$ vừa tính. Sự gia tăng điện thế đặt vào hai cực để quá trình điện phân xảy ra liên tục được gọi là quá thế:

$$E_{ch} = E_N + IR + \eta \quad (15.2)$$

trong đó: E_{ch} – giá trị thực của sức điện động của nguồn ngoài đặt vào hai cực để sự điện phân xảy ra liên tục;

η – quá thế.

Quá thế phụ thuộc bản chất của điện cực, các thành phần của phản ứng điện cực, trạng thái bề mặt của điện cực, điều kiện tiến hành điện phân (mật độ dòng, nhiệt độ). Người ta tìm thấy rằng điện cực có bề mặt nhẵn bóng có quá thế lớn hơn các điện cực có bề mặt nhám, ráp; quá thế khi thoát kim loại bé hơn khi thoát khí. Mật độ dòng điện tăng quá thế tăng, nhiệt độ tăng thì quá thế giảm v.v..

Nguyên nhân cơ bản của quá thế là tính không thuận nghịch của quá trình trên các điện cực khi tiến hành điện phân. Trong trường hợp sản phẩm điện phân là chất khí, có hiệu ứng phụ là sự làm chậm do tạo phân tử khí. Điện thế đặt vào hai cực khi tiến hành điện phân bằng hiệu số điện thế anot và catot.

$$E_{ch} = E'_a - E'_k + IR$$

hay

$$E_{ch} = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + IR \quad (15.3)$$

trong đó: E_a - điện thế anot;

E_k - điện thế catot;

η_a, η_k quá thế anot và quá thế catot.

Các điện thế E_a, E_k là thế điện cực anot và thế điện cực catot. Ta có thể tính E_a theo phương trình Nernst. Dựa vào (15.3) ta có thể tính E_{ch} của một quá trình điện phân. Thí dụ ta tính E_{ch} khi điện phân dung dịch CdSO_4 10^{-6}M ở nồng độ $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Biết $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,4 \text{ V}$; $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$. Các quá thế $\eta_a = 0,4 \text{ V}$; $\eta_k = 0$. Ta có E_{ch} của quá trình được tính như sau:

$$\begin{aligned} \text{Tính} \quad E_k &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Cd}^{2+}] \\ &= -0,4 + 0,059 \log 10^{-6} = -0,57 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\text{Vậy} \quad E_a = 1,23 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E_{ch} &= (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) \\ &= (1,23\text{V} + 0,4\text{V}) - (-0,57 + 0) = 2,20\text{V} \end{aligned}$$

Vậy để thực hiện quá trình điện phân CdSO_4 trong điều kiện đã nêu, ta phải đặt vào hai cực bình điện phân một điện thế lớn hơn 2,20V.

Trên đây chúng ta vừa trình bày phương pháp tính điện thế phân hủy để các sản phẩm phản ứng bắt đầu thoát ra trên điện cực nối chung. Khi sản phẩm thoát ra trên

điện cực là các kim loại người ta gọi đó là thế thoát kim loại. Trong quá trình điện phân, một tham số mà người ta hết sức chú ý là thế thoát hydro trên các điện cực trong quá trình điện phân. Thế thoát hydro rõ ràng phụ thuộc thế điện cực hydro và quá thế hydro trên điện cực kim loại đó.

Thế điện cực hydro được tính theo hệ thức

$$E_{2H^+/H_2} = E_0 + 0,059 \log[H^+]$$

còn quá thế hydro có phụ thuộc pH của dung dịch phân tích trên từng loại điện cực.

Thí dụ ta có thể tính thế điện cực hydro ở môi trường trung tính (pH = 7)

$$E_{2H^+/H_2} = 0 + 0,059 \log 10^{-7} = -0,413 \text{ V.}$$

ở môi trường 1M NaOH sẽ là:

$$E_{2H^+/H_2} = 0 + 0,059 \log 10^{-14} = -0,826 \text{ V.}$$

Quá thế hydro trên các điện cực cũng phụ thuộc pH của dung dịch.

Bảng 15.1 trình bày sự phụ thuộc quá thế hydro trên một số điện cực theo vài giá trị pH của dung dịch

Bảng 15.1. Sự phụ thuộc của quá thế hydro theo pH dung dịch

Điện cực	Quá thế hydro, V		
	Dung dịch axit	pH = 7	pH = 14
Pt	0,0	0,4	0,8
Ni	0,21	0,61	1,01
Cu	0,25	0,65	1,05
Bi	0,388	0,788	1,188
Pd	0,48	0,88	1,28
Sn	0,54	0,94	1,34
Pb	0,65	1,05	1,45
Zn	0,70	1,10	1,50
Hg	0,78	1,10	1,58

15.3. Phương pháp phân tích bằng quá trình điện phân

15.3.1. Sơ đồ thiết bị điện phân

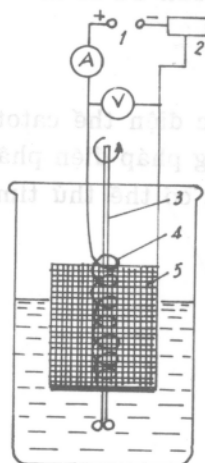
Việc tạo các kết tủa bằng các quá trình xảy ra trên các điện cực của thiết bị điện phân thường được sử dụng vào việc tách và phân tích các chất theo phương pháp đo khối lượng. Trong quá trình phân tích, chất phân tích được tách định lượng từ dung dịch phân tích nhờ phản ứng điện kết tủa trên các điện cực. Theo khối lượng của kim loại hoặc oxit kim loại tách ra ta xác định được hàm lượng nguyên tố cần phân tích có trong mẫu nghiên cứu. Sơ đồ thiết bị điện phân được trình bày trên hình 15.1.

Để có được nguồn điện một chiều cung cấp cho bình điện phân, người ta có thể dùng bộ nắn dòng xoay chiều hay một acquy 1 có điện dung đủ lớn. Điện trở con chạy 2 cho phép ta giảm điện thế cần thiết cho bình điện phân, điện áp giảm vào bình điện phân được đo bằng von kế V, cường độ dòng chạy qua mạch được đo bằng đồng hồ đo dòng A. Kim loại được thoát ra ở catot 5 (nếu là sản phẩm phân cực catot). Catot 5 là

điện cực lưới platin, còn anot là điện cực dây xoắn hoặc điện cực bản platin. Khi cho thoát oxit kim loại thì cần phải thay đổi vị trí của điện cực: điện cực lưới sẽ là anot còn điện cực xoắn là catot. Trong quá trình điện phân, phải khuấy dung dịch bằng máy khuấy cơ học hoặc máy khuấy từ 3.

Phân tích điện khối lượng có thể xem là một trong các dạng phân tích khối lượng. Ở dạng phân tích này các điện trở đóng vai trò như thuốc thử. Kết tủa kim loại hoặc oxit kim loại thu được bằng phương pháp điện kết tủa là dạng kết tủa và dạng cân.

Yêu cầu quan trọng nhất đối với dạng kết tủa là phải có độ hòa tan bé và tinh khiết. Đối với phương pháp phân tích điện khối lượng các yêu cầu này được thực hiện một cách lí tưởng, bởi vì đa số các kim loại và oxit kim loại thực tế không tan trong nước; còn khi tách kim loại hay oxit kim loại bằng phương pháp điện phân hầu như không có hiện tượng cộng kết hoặc có thể ngăn ngừa cộng kết bằng cách chọn điều kiện điện phân. Kết tủa kim loại hay oxit kim loại thu được rất dễ rửa và dễ cân.



Hình 15.1. Sơ đồ bình điện phân.

15.3.2. Tách bằng phương pháp điện phân

Nếu cần phải phân tích dung dịch có chứa hỗn hợp nhiều ion mà không muốn tách chúng ra khỏi nhau bằng một quá trình tách khác, ta có thể tiến hành tách chúng bằng quá trình điện phân với sự khống chế chặt chẽ điện thế giáng vào hai cực của bình điện phân. Để làm được việc đó ta cần đưa vào sơ đồ một điện cực phụ có điện thế không đổi (thí dụ điện cực calomel) và sơ đồ được điều khiển nhờ một cấu trúc điện tử, cấu trúc này liên quan đến trạng thái làm việc của điện cực phụ. Để làm được việc đó ngày nay người ta dùng một thiết bị là potentiationstat.

Để đi đến kết luận có thể tách được hay không tách được hai kim loại ra khỏi nhau bằng phương pháp điện phân, ta có thể dựa vào cách tính sau đây.

Giả sử cần tách hai kim loại Cu và Zn ra khỏi nhau từ dung dịch các muối sunfat nồng độ 0,1M. Điện thế tiêu chuẩn $E_{\text{O}} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,345\text{V}$, $E_{\text{O}} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,764\text{V}$. Để biết các điện thế cần khống chế nhằm đạt được yêu cầu tách hai kim loại, ta có thể tính toán dựa vào phương trình Nernst.

Để có thể tách Cu khỏi dung dịch bằng phương pháp điện kết tủa ta cần có thể catot:

$$E_{\text{O}} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,345 + \frac{0,058}{2} \log 0,1 = 0,316\text{V}$$

Và để tách Zn ta cần có thể catot:

$$E_{\text{O}} \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,764 + \frac{0,058}{2} \log 0,1 = -0,793\text{V}$$

Việc tách Cu được xem là hoàn toàn nếu nồng độ ion Cu^{2+} còn lại trong dung dịch là $10^{-6} \text{ mol. l}^{-1}$ hoặc bé hơn. Dựa vào đó ta có thể tính điện thế catot cần thiết để tách hoàn toàn Cu sẽ là

$$E_{\text{O}, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 + \frac{0,058}{2} \log 10^{-6} = 0,171 \text{ V.}$$

tức lúc điện thế catot chưa đủ để Zn kết tủa lên điện cực. Vậy vấn đề có thể dùng phương pháp điện phân để tách Cu khỏi dung dịch có Zn^{2+} đã được khẳng định.

Ta có thể thử tìm nồng độ ion Cu^{2+} còn lại khi bắt đầu kết tủa Zn kim loại trên catot:

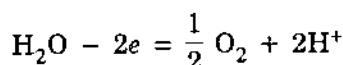
$$- 0,793 = 0,345 + \frac{0,058}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{từ đó} \quad \lg [\text{Cu}^{2+}] = \frac{- 0,793 - 0,345}{0,029} = - 39 \text{ nghĩa là}$$

$$[\text{Cu}^{++}] = 10^{-39} \text{ mol/l}$$

Điều đó khẳng định đã tách được hai kim loại ra khỏi nhau.

Mặt khác trên anot sẽ thoát ra oxi theo phản ứng



Thế điện cực anot ở $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol. l}^{-1}$ có thể tính theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,058 \log 1 = 1,23 \text{ V.}$$

Quá thế oxi trên điện cực platin trơn với mật độ dòng $0,001 \text{ A/cm}^2$ là $0,78\text{V}$ và quá thế sẽ tăng khi tăng mật độ dòng. Điện thế anot có tính cả quá thế sẽ là:

$$1,23 + 0,78 = 2,01\text{V.}$$

Hiệu số điện thế để có thể tách hoàn toàn Cu có thể tính theo phương trình 15.3:

$$E_{\text{ch}} = 2,010 - 0,171 = 1,840 \text{ V}$$

Ta cũng có thể tính điện thế bắt đầu thoát hidro trên catot. Vì sau quá trình điện phân trên điện cực platin sẽ có Cu kim loại bám vào, theo sổ tay hóa lí ta có thể tìm thấy quá thế hidro trên điện cực Cu ở $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol l}^{-1}$ là $- 0,94\text{V}$. Ta có thể tính điện thế thoát hidro theo (15.3) sẽ là:

$$E_{\text{ch}} = 2,01 - (- 0,94) = 2,95 \text{ V.}$$

Do đó trong điều kiện kết tủa định lượng Cu ($E \approx 1,8 + 2,0\text{V}$) việc thoát hidro sẽ không xảy ra.

Để ngăn ngừa việc thoát hidro trên catot do sự thay đổi ngẫu nhiên điện thế, đặc biệt ở cuối quá trình điện phân hay do nguyên nhân nào đó, người ta đưa vào dung dịch phân tích khí điện phân tách Cu, một ít axit nitric. Trên catot NO_3^- có thể bị khử đến NO_2^- ($E_{\text{O}, \text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = + 0,94\text{V}$) hay NH_4^+ ($E_{\text{O}, \text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+} = 0,87\text{V}$). Sự khử ion NO_3^- sẽ xảy ra ở điện thế:

$$E_{\text{ch}} = 2,01 - 0,90 = 1,1\text{V}$$

Do đó khi trong dung dịch có NO_3^- , trên catot sẽ không thoát ra hidro. Các chất

đưa vào dung dịch để ngăn ngừa các quá trình điện cực không mong muốn, được gọi là chất khử cực. Trong trường hợp xác định Cu, ion NO_3^- là chất khử cực chống thoát hidro trên catot.

Các kết quả tính toán tương tự cũng chứng minh rằng việc tách các kim loại bằng phương pháp điện phân có thể thực hiện được nếu hiệu các điện thế tiêu chuẩn khác nhau cỡ $0,20 \div 0,30$ V trở lên. Tiêu chuẩn này cho phép dựa vào điện thế tiêu chuẩn để phán đoán khả năng tách các kim loại khỏi nhau với một cặp kim loại bất kì nào đó. Thí dụ, ta có thể tách Ag ($E_{\text{OAg}^+/\text{Ag}} = 0,794\text{V}$) khi có mặt Bi ($E_{\text{O Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0,23$ V); Cu ($E_{\text{O Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345$ V) và nhiều kim loại khác. Nhưng không thể thực hiện việc tách Ag khỏi Hg ($E_{\text{OHg}_2^{2+}/\text{Hg}} = 0,850\text{V}$). Ta có thể tách Cu khi có mặt Zn ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{V}$), Cd ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403\text{V}$) và Pb ($E_{\text{OPb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126$ V). Nhưng nếu để tách Cu khỏi Bi, ta phải kiểm tra chặt chẽ thế catot khi tiến hành điện phân.

Sự thay đổi pH hay việc đưa vào dung dịch chất tạo phức sẽ gây ảnh hưởng lớn đến thế điện cực. Việc ứng dụng các yếu tố này sẽ giúp ta mở rộng khả năng tách và phân li các chất bằng phương pháp điện phân. Thí dụ khi điện phân Co và các kim loại có $E_0 < 0$, việc thoát hidro từ môi trường axit sẽ cản trở việc tách. Khi giảm độ axit của dung dịch khả năng thoát hidro trên catot sẽ giảm đi và về nguyên tắc có thể thực hiện điện phân tách được nhiều kim loại. Ta thử tìm với giá trị nào của pH, ta có thể điện phân tách niken. Việc kết tủa hoàn toàn niken sẽ đạt được khi

$$E = E_{\text{ONi}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \log 10^{-6} = -0,288 + 0,029 \log 10^{-6} = -0,402 \text{ V}$$

Để với điện thế này không thoát hidro trên catot thì pH của dung dịch phải là:

$$-0,402 = 0 + 0,058 \log [\text{H}^+]$$

và $\log [\text{H}^+] = -7$

nghĩa là với pH > 7 thì hidro không thoát ra trên điện cực và ta có thể thực hiện việc tách định lượng niken bằng phương pháp điện phân. Tuy nhiên thực tế việc điện phân niken được thực hiện trong dung dịch phức amoniac. Nhưng việc tạo phức amoniac lại làm thế điện cực của niken chuyển về phía âm hơn. Để ngăn ngừa việc thoát hidro, ta lại phải tiếp tục tăng pH của dung dịch. Điện thế tiêu chuẩn niken trong dung dịch amoniac sẽ bằng:

$$E_{\text{ONi(NH}_3)_6^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{ONi}^{2+}/\text{Ni}} - 0,029 \lg \beta_{\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}}; \beta_{\text{Ni(NH}_3)_6} = 10^{8,01} \\ = -0,228 - 0,029 \cdot 8,01 = -0,460 \text{ V}$$

Điện thế để tách hoàn toàn niken từ dung dịch amoniac sẽ dịch chuyển về miền âm hơn và:

$$E_{\text{Ni(NH}_3)_6^{2+}/\text{Ni}} = -0,460 \text{ V} + 0,029 \log 10^{-6} = -0,634 \text{ V}$$

Từ đó ta tìm được nồng độ ion hidro tại đó không thoát hidro ở catot khi điện phân sẽ là

$$\log [\text{H}^+] = \frac{-0,634}{0,059} = -11 \text{ hay ở pH} \geq 11.$$

Trong dung dịch NH_4OH 1M pH sẽ là 11,5. Do đó với dung dịch phân tích có nồng

độ NH_4OH 1M thì việc điện phân niken sẽ không có hidro thoát ra và sẽ thực hiện tốt việc tách niken bằng phương pháp điện phân.

Vậy sự thay đổi thế điện cực khi có chất tạo phức là một biện pháp để điều khiển phản ứng điện cực có hiệu quả. Việc điều chỉnh cẩn thận pH của dung dịch cũng như chọn chất tạo phức, nồng độ chất tạo phức thích hợp sẽ cho phép tạo điều kiện để tách các kim loại có điện thế tiêu chuẩn tương đối gần nhau. Thí dụ với hỗn hợp có 4 ion Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} trong dung dịch tetratrat trung tính với điện thế $-0,20\text{V}$; $-0,40\text{V}$ và $-0,60\text{V}$ ta có thể cho thoát ra liên tiếp trên catot và cân các kim loại Cu, Bi, Pb. Sau đó axit hóa dung dịch để phá hủy phức của Sn rồi mới điện phân Sn.

Khi tiến hành tách một kim loại từ dung dịch, thường người ta có thể dùng loại thiết bị đơn giản, không cần phải duy trì điện thế một cách chặt chẽ. Khi cần người ta có thể dùng chất tạo phức để liên kết với ion cản trở thành phức bền, phức không bị khử điện hóa trong điều kiện phân tích. Phương pháp điện phân khối lượng thường dùng để xác định Cu từ dung dịch axit sunfuric có mặt lượng nhỏ axit nitric, xác định Ag và Cd từ dung dịch xianua, niken từ dung dịch amoniac v.v...

15.3.3. Điện phân với catot thủy ngân

Nét đặc biệt của quá trình điện phân với catot thủy ngân là có quá thế hidro lớn và có thể tạo hỗn hống với nhiều kim loại. Quá thế hidro trên điện cực thủy ngân vượt quá 1V, vì vậy khi điện phân với catot có thể làm thoát ra nhiều kim loại mà khi điện phân với điện cực platin hoặc điện cực khác không thể thực hiện được.

Khi điện phân trên catot thủy ngân sẽ cho thoát ra các kim loại Bi, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt và nhiều kim loại khác, tất cả hơn 20 nguyên tố. Các kim loại như Al, V, U, Ti và vài kim loại khác không thoát ra trên điện cực thủy ngân. Vậy khi điện phân với catot thủy ngân, ta có thể tách lượng lớn Fe, Cr, Cu khỏi V, Ti và một số nguyên tố khác. Điều đó cho phép làm đơn giản và phân tích nhanh một số đối tượng khoáng vật, quặng hợp kim v.v...

15.3.4. Phương pháp nội điện phân

Trong phương pháp nội điện phân không cần dùng nguồn điện ngoài. Ở đây người ta dùng cách cho kim loại có điện thế điện cực dương thoát ra từ dung dịch muối của nó bằng kim loại có thế điện cực âm hơn. Một bản kim loại ít quý dùng làm anot được nối với catot platin. Kim loại quý hơn (có thế điện cực dương hơn) so với kim loại làm anot sẽ bám vào cực platin. Khi hàm lượng kim loại phân tích bé, việc kết tủa kim loại trên với catot platin không có gì phức tạp. Nhưng khi nồng độ chất nghiên cứu lớn, bên cạnh việc kết tủa trên catot, cũng có thể có kim loại thoát ra trên anot. Để loại trừ hiện tượng này người ta có thể phủ anot bằng một màng mỏng colodion hoặc ngăn cách anot và catot bằng một màng xốp.

Một thành tựu quan trọng của phương pháp nội điện phân là có thể thực hiện việc tách rất tinh vi, vì trên catot platin chỉ cho thoát ra kim loại "quý hơn" kim loại làm anot.

Thí dụ nếu dùng Pb làm anot thì trên catot platin chỉ thoát ra các kim loại có điện thế tiêu chuẩn âm hơn điện thế tiêu chuẩn cặp Pb^{2+}/Pb ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{V}$). Bằng cách thay đổi anot, người ta có thể tách các kim loại có điện thế tiêu chuẩn gần nhau. Một ưu điểm khác của phương pháp là thiết bị dùng cho việc tách hết sức đơn giản, có

thể thực hiện ở bất kỳ phòng thí nghiệm nào.

Sau khi tách được kim loại, người ta có thể cân catot platin để tính hàm lượng kim loại nghiên cứu. Nếu khối lượng kết tủa quá bé, việc cân kết tủa không đủ chính xác, ta có thể hòa tan kim loại bằng dung môi thích hợp, sau đó phân tích kim loại trong dung dịch bằng các phương pháp thích hợp. Vậy ta có thể dùng phương pháp nội điện phân như một biện pháp vừa để tách vừa để làm giàu. Vì sau khi tách trên catot platin ta có thể hòa tan kim loại đã tách bằng một thể tích nhỏ dung môi.

15.4. Phương pháp đo điện lượng

Phân tích đo điện lượng là phương pháp phân tích dựa vào việc đo lượng điện tiêu tốn cho phản ứng điện hóa (khử hay oxy hóa) với điều kiện để hiệu suất dòng đạt 100%.

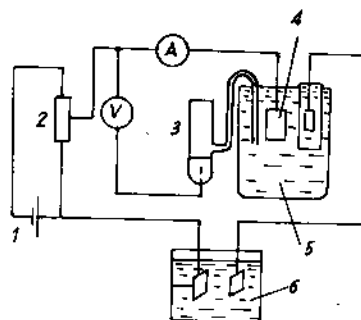
Có hai phương pháp phân tích đo điện lượng: phương pháp trực tiếp và phương pháp chuẩn đo điện lượng. Trong phương pháp phân tích đo điện lượng trực tiếp chất phân tích trực tiếp bị biến đổi điện hóa trong bình phân tích đo điện lượng. Trong phương pháp chuẩn đo điện lượng, chất phân tích tác dụng trực tiếp với thuốc thử định phân, thuốc thử định phân lại được sản sinh ra từ bình đo điện lượng khi điện phân một dung dịch đặc biệt đã chọn.

15.4.1. Phân tích đo điện lượng với việc kiểm tra điện thế

Phương pháp đo điện lượng kiểm tra điện thế hay phương pháp potentiationstat được sử dụng rộng rãi trong phương pháp đo điện lượng trực tiếp. Sơ đồ thiết bị phương pháp đo điện lượng với việc kiểm tra điện thế được trình bày trên hình 15.2.

Điện thế từ bình acquy 1 được đặt vào điện cực 4 của bình điện phân qua phân áp 2. Điện thế điện cực được đo bằng milivonmet hay điện thế kế. Cường độ dòng điện được đo bằng đồng hồ đo ampe. Lượng điện tiêu tốn cho quá trình được đo bằng máy đo culong 6. Trong các loại thiết bị hiện đại, nguồn điện được cung cấp từ nguồn ổn áp bằng thiết bị điện tử, đó là các potentiationstat là một loại thiết bị chuyên dụng, có thể đặt các điện thế chính xác đến $\pm 10\text{mV}$ trong phạm vi $- 2,5\text{ V}$ đến $+ 2,5\text{ V}$. Điện thế của điện cực làm việc được giáng nhờ đường cong phân cực $I - V$ trong miền đạt được dòng giới hạn.

Điện cực làm việc trong bình phân tích đo điện lượng thường là điện cực bằng platin hoặc thủy ngân. Đôi khi người ta cũng dùng cực vàng, cực bạc, cực graphit làm cực làm việc. Điện cực phụ được chế tạo bằng cùng loại chất liệu. Điện cực làm việc và điện cực phụ phải cách biệt nhau, chúng được tiếp xúc điện với nhau qua màng xốp. Điện cực so sánh 3 thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Lượng điện tiêu tốn cho các phản ứng điện hóa có thể được đo bằng bộ phân tích dòng, bằng máy đo culong hay bằng tính toán.



Hình 15.2. Sơ đồ thiết bị đo điện lượng khi kiểm tra điện thế.

Máy đo culong được mắc nối tiếp vào hệ thống và cường độ dòng chạy qua máy đo cũng chính là cường độ dòng chạy qua dung dịch phân tích. Do đó trong một khoảng thời gian xác định, lượng điện chạy qua máy đo cũng chính là lượng điện qua dung dịch phân tích. Trong các máy đo điện lượng, người ta thường dùng một phản ứng điện hóa học đã biết và có hiệu suất dòng 100%. Do đó việc đo điện lượng qua máy chính là đo sản phẩm của phản ứng điện hóa nói trên trong thời gian dòng chạy qua.

Có nhiều kiểu máy đo điện lượng. Có máy đo điện lượng dựa vào đo thể tích khí thoát ra do phản ứng điện hóa trên điện cực gọi là máy đo điện lượng kiểu khí. Có loại máy đo điện lượng lại dùng cách đo khối lượng chất rắn thoát ra trên điện cực. Thí dụ có loại máy đo điện lượng dựa vào khối lượng Cu thoát ra khi điện phân dung dịch CuSO_4 , có loại lại dùng cách đo khối lượng Ag trong quá trình điện phân dung dịch AgNO_3 v.v..

Đôi khi thao tác cân các kim loại thoát ra ở catot (thí dụ Cu hay Ag) được thay bằng quá trình hòa tan anot nhờ dòng một chiều. Khi biết thời gian hòa tan và cường độ dòng, theo công thức (15.1) người ta tính được kim loại thoát ra. Phương pháp vừa mới đề xuất tuy không hoàn toàn tốt, nhưng tiết kiệm được thời gian mà kết quả cũng không bị sai lệch.

Khi phân tích đo điện lượng trực tiếp, thí dụ Sn(IV) hay Fe(III), trong bình phân tích sẽ xảy ra phản ứng khử $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ và $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$. Khi nồng độ ion bị khử giảm thì cường độ dòng chạy qua mạch giảm. Sự giảm cường độ dòng tuân theo quy luật:

$$I_t = I_0 e^{-Kt} \quad (15.4)$$

trong đó:

I_t – cường độ dòng tại thời điểm t ;

I_0 – cường độ dòng ban đầu;

K – hằng số phụ thuộc hệ số khuếch tán, diện tích bề mặt của cực và một số yếu tố khác.

Dựa vào phương trình (15.4) ta có thể tính lượng điện Q tiêu tốn cho quá trình biến đổi điện hóa chất nghiên cứu và:

$$Q = \int_0^{\infty} I_t dt \quad (15.5)$$

Theo (15.4) ta có:

$$Q = \int_0^{\infty} I_t dt = I_0 \int_0^{\infty} e^{-Kt} dt = \frac{I_0}{K} \quad (15.6)$$

Ta có thể xác định K bằng đồ thị.

Lấy logarit (15.4) ta có:

$$\ln I_t = \ln I_0 - Kt$$

hay

$$\log I_t = \log I_0 - \frac{Kt}{2,303} \quad (15.7)$$

Đồ thị (15.7) chính là đường thẳng có hệ số góc $K/2,303$.

Đường thẳng này sẽ cắt trục tung tại điểm $\log I_0$. Trong thực tế ít khi quá trình kéo dài quá 30 phút.

Khối lượng chất xác định được tính theo công thức:

$$m = \frac{Q}{96500} \cdot M \quad (15.8)$$

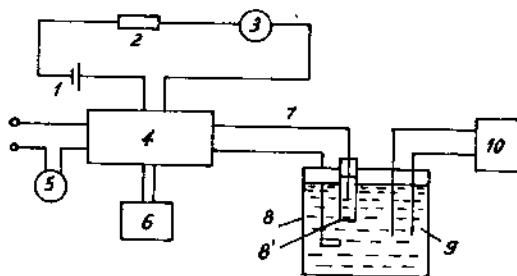
Trong vài trường hợp, ta có thể gặp khó khăn nếu quá trình có dòng dư lớn. Trường hợp này ta phải hiệu chỉnh dòng dư dựa vào cường độ và thời gian điện phân.

Như vậy lượng chất phân tích được tính theo (15.8) dựa vào đại lượng Q đã tính được bằng ngoại suy I_0 và K theo (15.7).

15.4.2. Phân tích đo điện lượng khi kiểm tra dòng

Trong phương pháp đo điện lượng khi kiểm tra dòng (phương pháp chuẩn đo điện lượng), người ta dùng thiết bị để duy trì cường độ dòng không đổi. Trong phương pháp này, do thuốc thử định phân được sinh ra một lượng chính xác tương đương với lượng chất nghiên cứu, nên nếu biết chính xác lượng điện tiêu tốn để sản sinh ra thuốc thử định phân, ta có thể tính hàm lượng chất nghiên cứu.

Sơ đồ khối của thiết bị chuẩn đo điện lượng được trình bày trên hình 15.3. Nhờ bộ điều khiển 4 người ta cung cấp dòng có nguồn điện áp ổn định 1 (là acquy hay bộ nắn dòng) qua điện trở 2 và đồng hồ đo ampe 3. Cường độ dòng không thay đổi chạy qua mạch sản sinh thuốc thử định phân được kiểm tra bằng điện thế kế 6 khi cho giảm áp trên bộ điện trở mẫu. Việc bấm đồng hồ đo giây 5 cũng đồng thời đóng mạch bộ sản sinh thuốc thử định phân nhờ bộ điều khiển (đóng các cực 8, 8' của bộ sinh thuốc thử định phân). Điểm kết thúc phản ứng được xác định nhờ điện cực chỉ thị 9 và máy đo điện thế 10. Thuốc thử định phân

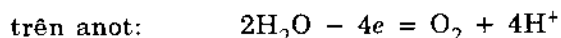
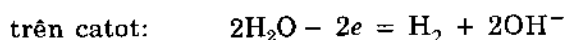


Hình 15.3 Sơ đồ khối của thiết bị chuẩn đo điện lượng.

được sinh ra do kết quả điện phân trên điện cực 8 (điện cực làm việc của bộ sinh thuốc thử). Điện cực thứ hai của sơ đồ máy sinh thuốc thử định phân được gọi là điện cực phụ 8'. Điện cực phụ thường được cách li với dung dịch phân tích bằng cách đặt trong một ống có đáy bằng thủy tinh xốp vì sản phẩm sinh ra trên điện cực phụ thường cản trở quá trình phân tích đo điện lượng. Điện cực chỉ thị có thể là hai điện cực bạch kim, nếu ta dùng phương pháp chỉ thị là đo ampe, hoặc điện cực bạch kim – calomel nếu ta dùng phương pháp chỉ thị điện thế v.v... Người ta cũng có thể dùng phản ứng màu để nhận biết điểm tương đương. Khi đó việc nhận biết điểm tương đương có thể bằng phương pháp quang phổ đo quang, hoặc phương pháp nhìn bằng mắt.

Ngoài kiểu thiết bị vừa mô tả, đôi khi người ta còn dùng loại thiết bị có bộ sinh thuốc thử định phân riêng ở bên ngoài. Trong loại máy này, thuốc thử định phân được

sinh ra ở một ngăn riêng bên ngoài, sau đó được đưa vào bình phân tích để đo tác dụng với chất phân tích. Kiểu thiết bị này hiếm được sử dụng nhưng đôi khi rất cần. Thí dụ, khi cần xác định axit nhờ lượng ion OH^- sinh ra khi điện phân H_2O :



Để tránh việc đưa sản phẩm H^+ sinh ra trên anot của bình điện phân vào dung dịch phân tích, người ta dùng thiết bị sinh OH^- từ ngăn riêng ở bên ngoài.

Phương pháp chuẩn đo điện lượng có ưu điểm so với các phương pháp chuẩn khác. Ưu điểm rõ nhất là không cần pha chế sẵn các dung dịch chuẩn có nồng độ biết trước. Ở đây thuốc thử định phân được sinh ra trực tiếp bằng phương pháp điện hóa có mặt chất cần phân tích với lượng vừa đủ cho phép định phân đã chọn. Điều đó cho phép ta có thể định phân các chất ít bền hoặc dễ bay hơi như Cl_2 , Br_2 hay các hợp chất Cu(I) , Cr(II) và có thể phân tích các chất có lượng cân bé, do ta có thể điều khiển dòng chỉ đủ để sinh những lượng nhỏ thuốc thử định phân. Với phương pháp chuẩn đo điện lượng, ta có thể xác định hầu hết các nguyên tố và có thể dễ dàng tự động hóa quá trình định phân.

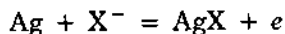
15.5. Ứng dụng của phương pháp điện phân và đo điện lượng

Phương pháp điện phân là phương pháp phân tích có độ chính xác cao; sai số của phép phân tích không quá $0,1 \div 0,28\%$. Một ưu điểm quan trọng của phương pháp là trong nhiều trường hợp, có thể tiến hành định phân nhiều nguyên tố trong cùng một hỗn hợp mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Thiết bị phân tích lại khá đơn giản. Hạn chế của phương pháp là số nguyên tố phân tích bằng điện phân không nhiều, hàm lượng chất nghiên cứu phải đủ lớn, thời gian phân tích thường kéo dài.

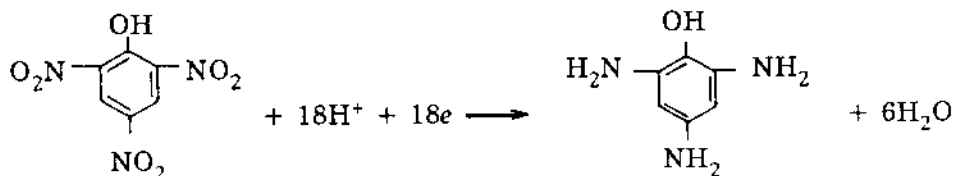
Hướng phát triển của phương pháp điện phân khối lượng là tìm điều kiện để có thể tách và xác định các nguyên tố trong hỗn hợp phức tạp mà không cần tách. Tìm cách hoàn thiện phương pháp nội điện phân cũng là hướng để mở rộng phạm vi ứng dụng phương pháp điện phân vào các mục đích thực tế.

Phương pháp đo điện lượng được sử dụng khá rộng rãi. Đã có nhiều phương pháp phân tích các nguyên tố Sb, As, Bi, Cd, Cu ... theo phương pháp đo điện lượng trực tiếp. Đã có các phương pháp xác định vài nguyên tố khi chúng có mặt đồng thời thí dụ phương pháp phân tích lượng nhỏ Cd khi có mặt đồng, đây vốn là một vấn đề phân tích khá phức tạp.

Phân tích các halogenua là một điển hình về xác định những chất vốn không tham gia phản ứng điện cực bằng phương pháp đo điện lượng. Các ion halogenua X^- được kết tủa bằng ion Ag^+ được sản sinh ra ngay trên điện cực bạc:



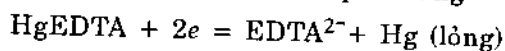
Phương pháp đo điện lượng cũng được sử dụng để xác định có kết quả một loạt các hợp chất hữu cơ (axit picric, quinon, clobenzen, các phenol, các chất màu azo, các hợp chất nitro): Thí dụ axit picric bị khử trên catot thủy ngân thành triphenol:



Phương pháp đo điện lượng cũng được ứng dụng để phân tích pha, phân tích các hợp chất cơ kim, nghiên cứu sự ăn mòn và nhiều vấn đề khác.

Trong phương pháp chuẩn đo điện lượng người ta có thể dùng nhiều loại phản ứng khác nhau: phản ứng axit - bazơ, phản ứng oxi hóa - khử, phản ứng tạo phức chất v.v.. Người ta có thể định phân chính xác các axit mạnh cũng như yếu bằng ion hydroxyl được sinh ra từ sự khử nước trên catot platin. Các ion khử như Fe(II), Sn(II), Sb(III), As(III) v.v... có thể được chuẩn thí dụ bằng ion pemanganat được sản sinh ra do sự oxi hóa MnSO_4 trên anot platin. Khi hòa tan crom trên anot trong môi trường axit sunfuric sẽ sinh ra ion bicromat, ion bicromat vừa mới sinh ra có thể dùng để định phân các chất khử. Brom tự do sinh ra trên anot platin trong môi trường axit clohidric do sự oxi hóa KBr có thể dùng để định phân các hợp chất như hidrazin, tiouxianat, phenol, các hợp chất cơ kim, As(III), Sb(III), Fe(II), Tl(I) và nhiều chất khử khác. Ở đây lượng Br_2 sinh ra sẽ tác dụng ngay với các chất cần phân tích nên không bị thất thoát như ở các phương pháp chuẩn thường, khiến cho kết quả phân tích có độ chính xác cao.

Nhiều cation có thể chuẩn trực tiếp bằng etilendiamintetraaxetic được sinh ra từ sự khử complexonat thủy ngân hay cadimi theo phản ứng



Phương pháp phân tích đo điện lượng cho phép xác định lượng nhỏ các chất phân tích với độ chính xác cao (sai số 0,05 – 0,1%). Phương pháp đo điện lượng cũng có độ chọn lọc tốt. Tính chọn lọc của phương pháp có được do sự chọn lọc điện thế điện cực làm việc, việc duy trì điện thế không đổi trong thời gian điện phân. Trong phương pháp này ta không cần chuẩn máy đo, cũng không cần xây dựng đồ thị chuẩn theo nồng độ dung dịch chuẩn. Với ý nghĩa đó, có thể xem phương pháp đo điện lượng trực tiếp là phương pháp tuyệt vời.

Với phương pháp phân tích chuẩn đo điện lượng người ta có thể phân tích các chất đến nồng độ $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, độ nhạy này vượt xa độ nhạy của nhiều phương pháp chuẩn độ khác với độ chính xác cao ($0,1 \pm 0,05\%$).

CHƯƠNG 16

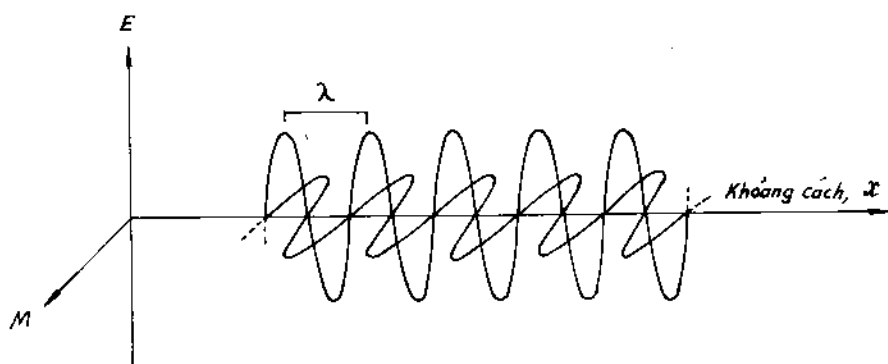
MỞ ĐẦU VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO QUANG

Theo nguyên tắc chung, để xác định một chất bất kì, ta có thể tìm cách đo một tín hiệu bất kì có quan hệ trực tiếp hoặc gián tiếp với chất đó. Phương pháp phân tích đo quang có nhiệm vụ nghiên cứu cách xác định các chất dựa trên việc đo đặc những tín hiệu bức xạ điện từ và tác dụng tương hỗ của bức xạ này với chất nghiên cứu.

Các phương pháp phân tích đo quang cổ điển chỉ mới dựa trên quan hệ của những ánh sáng khả kiến - VIS (tức là vùng bức xạ nhạy cảm với mắt người có bước sóng $400 \div 700$ nm) với chất nghiên cứu nên vẫn thường được gọi là phương pháp so màu. Ngày nay, phương pháp phân tích đo quang đã được dùng để khảo sát cả một vùng bức xạ điện từ rộng lớn từ tử ngoại (có vùng bước sóng từ 10nm) đến hồng ngoại (10^{-2} cm), và có thể tới các vùng có bước sóng bé hơn nữa (như ở các phương pháp phổ tia X và tia γ) hoặc các vùng có bước sóng lớn hơn nữa (như ở các phương pháp cộng hưởng spin-electron - miền sóng vi ba - và cộng hưởng từ hạt nhân).

16.1. Đặc tính của bức xạ điện từ

Như đã biết, ánh sáng có thể được mô tả theo tính chất sóng và theo tính chất hạt. Khi mô tả *tính chất sóng* của ánh sáng ta thường dùng các thuật ngữ *bước sóng* và *tần số*. Bức xạ điện từ mô tả theo tính chất sóng có thể được hình dung như một tổ hợp của một trường dao động điện E và một từ trường M vuông góc với nhau và chuyển động với một vận tốc không đổi ở một môi trường nhất định. Trong chân không thì vận tốc này chính là vận tốc của ánh sáng. Có thể hình dung tính chất sóng của ánh sáng



Hình 16.1. Tính chất sóng của ánh sáng.

như hình 16.1.

Bước sóng λ là khoảng cách giữa hai đỉnh sóng kề nhau. Bước sóng có thể được biểu diễn bằng số centimet, nhưng với các bước sóng bé người ta hay dùng đơn vị nanomet, nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ hay 10^{-7} cm) hoặc đơn vị angstrom, Å ($1 \text{ Å} = 1/10 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$).

Tần số ν là số lần đếm được đỉnh sóng đi qua một khoảng không gian nhất định trong một đơn vị thời gian khi quan sát viên ngồi ở một vị trí nào đó. Đơn vị của tần số là héc (Hz) biểu thị số pic đi qua mỗi giây. Giữa bước sóng và tần số có mối quan hệ sau đây:

$$\text{bước sóng } \lambda \text{ (cm/pic)} \times \text{tần số } \nu \text{ (pic/s)} = \text{vận tốc (cm/s)}$$

Như vậy bước sóng và tần số tỉ lệ nghịch nhau.

Ngoài bước sóng λ và tần số ν người ta còn dùng một đơn vị khác là số sóng. Đây là số nghịch đảo của bước sóng ($1/\lambda$) được biểu diễn bằng đơn vị nghịch đảo của centimet (cm^{-1}). Như vậy số sóng tỉ lệ thuận với tần số và được ký hiệu là $\bar{\nu}$.

Tính chất hạt của ánh sáng được mô tả dưới dạng những đơn vị năng lượng mang tên *photon*. Năng lượng của một photon gắn liền với một sóng điện từ tỉ lệ thuận với tần số của sóng. Nếu ký hiệu năng lượng là E thì ta có hệ thức:

$$E = h\nu$$

trong đó h là hằng số tỉ lệ (hằng số Planck) có giá trị bằng $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ hoặc $6,63 \cdot 10^{-27} \text{ ec.s}$.

Như vậy năng lượng được biểu thị bằng số jun hoặc ec đối với mỗi photon. Mỗi mol photon được gọi là một Einstein có năng lượng bằng $Nh\nu$ trong đó N là số Avogadro. đương nhiên cách biểu thị này phải dựa trên giả thiết là mọi photon đều phải có cùng tần số và các photon này được gọi là "đơn sắc" (vì chúng có cùng bước sóng nên mới có cùng tần số).

Tương tác của bức xạ điện từ với một chất có thể được thể hiện một cách đại cương ở hai quá trình: quá trình hấp thụ, trong trường hợp bức xạ điện từ tới từ nguồn bị chất nghiên cứu hấp thụ và cường độ bức xạ sẽ bị giảm đi, và quá trình phát xạ, trong trường hợp chất nghiên cứu cũng phát ra bức xạ điện từ và vì vậy sẽ làm tăng cường độ bức

xạ phát ra từ nguồn.

Quá trình hấp thụ thường xảy ra khi phân tử chất nghiên cứu ở trạng thái năng lượng điện tử thấp nhất (trạng thái cơ bản) nên có khả năng hấp thụ năng lượng của bức xạ điện từ. Còn khi chất nghiên cứu lại chứa những phân tử ở trạng thái kích thích thì những phân tử này có thể trở lại trạng thái cơ bản và khi đó sẽ phát ra bức xạ điện từ khiến cho cường độ bức xạ điện từ tăng lên trong quá trình phát xạ.

16.2. Phổ điện từ

Phổ điện từ bao gồm khoảng lớn các bước sóng từ $< 0,05\text{\AA}$ (bức xạ tia X) đến $> 300\text{ mm}$ (sóng vô tuyến). Trong phạm vi ứng dụng phổ biến ở các phòng thí nghiệm người ta thường chỉ nghiên cứu phổ điện từ bắt đầu từ miền tử ngoại gần (có bước sóng trong khoảng $180 \div 350\text{ nm}$) qua miền khả kiến (có bước sóng trong khoảng $350 \div 770\text{ nm}$) đến miền hồng ngoại gần ($770 \div 2500\text{ nm}$). Chỉ trong những trường hợp cá biệt và tùy khả năng thực tế về cơ sở vật chất cũng như tùy yêu cầu khoa học mà người ta mới có thể áp dụng các phương pháp phổ ở các miền tia γ , tia X hoặc ở các miền vi ba và sóng vô tuyến. Dưới đây (bảng 16.1) giới thiệu cụ thể về các miền phổ điện từ.

Bảng 16.1. Các miền phổ điện từ

Miền phổ	Khoảng bước sóng, λ	Khoảng tần số, $\nu(\text{Hz})$	Khoảng số sóng hay năng lượng
Tia γ	$< 0,05\text{\AA}$	$> 6 \times 10^{19}$	$> 2,5 \times 10^5\text{ eV}$
Tia X	$0,05 \div 100\text{\AA}$	$3,0 \times 10^{16} \div 6,0 \times 10^{19}$	$124 \div 2,5 \times 10^5\text{ eV}$
Tử ngoại xa	$10 \div 180\text{ nm}$	$1,7 \times 10^{15} \div 3,0 \times 10^{16}$	$7 \div 124\text{ eV}$
Tử ngoại gần	$180 \div 350\text{ nm}$	$8,6 \times 10^{14} \div 1,7 \times 10^{15}$	$3,6 \div 7\text{ eV}$
Khả kiến	$350 \div 770\text{ nm}$	$3,9 \times 10^{14} \div 8,6 \times 10^{14}$	$1,6 \div 3,6\text{ eV}$
Hồng ngoại gần	$770 \div 2500\text{ nm}$	$1,2 \times 10^{14} \div 3,9 \times 10^{14}$	$12900 \div 4000\text{ cm}^{-1}$
Hồng ngoại giữa	$2,5 \div 50\text{ }\mu\text{m}$	$6,0 \times 10^{12} \div 1,2 \times 10^{14}$	$4000 \div 200\text{ cm}^{-1}$
Hồng ngoại xa	$50 \div 1000\text{ }\mu\text{m}$	$3,0 \times 10^{11} \div 6,0 \times 10^{12}$	$200 \div 10\text{ cm}^{-1}$
Vi ba	$1 \div 300\text{ mm}$	$1,0 \times 10^9 \div 3,0 \times 10^{11}$	
Sóng vô tuyến	$> 300\text{ mm}$	$< 1 \times 10^9$	

Về nguyên tắc thì việc phân tích ở miền phổ nào cũng có quá trình thực hiện tương tự nhau nhưng các phương pháp thực nghiệm thì có thể khác nhau rất nhiều và nội dung thông tin thu được cũng rất khác nhau.

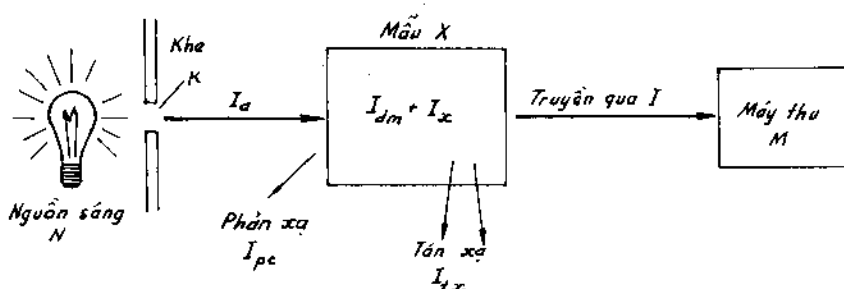
16.3. Sơ đồ đại cương của các thiết bị đo quang

Có thể hình dung một cách khái quát sơ đồ của các thiết bị đo quang như sau: (hình 16.2).

Nguồn sáng N có cường độ bức xạ I_0 được truyền qua khe sáng K đi tới mẫu X . Sau khi qua mẫu một phần bức xạ sẽ bị dung môi hấp thụ (I_{dm}), một phần bị chất nghiên cứu X hấp thụ (I_x), một phần bị phản chiếu (I_{pc}) và một phần bị tán xạ đi (I_{tx}). Phần còn lại (I) sẽ đi tới máy thu M và được xử lý tín hiệu.

Như vậy cường độ bức xạ ban đầu I_0 phải bằng tổng các cường độ bức xạ đã nêu trên:

$$I_0 = I_{dm} + I_x + I_{pc} + I_{tx} + I \quad (16.1)$$

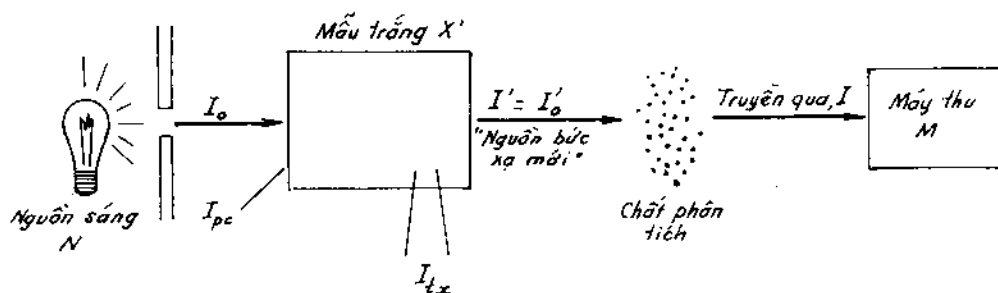


Hình 16.2. Sơ đồ các thiết bị đo quang.

Trong thực nghiệm có thể đo được I ở máy thu M và cũng có thể đo được I_0 (bằng cách cho bức xạ từ nguồn đi trực tiếp tới máy thu M mà không để mẫu X trên đường đi của bức xạ từ nguồn tới máy thu), nhưng không dễ đo được các giá trị thất thoát khác (tức là các giá trị I_{dm} , I_{pc} , I_{tx}). Để đo được chính xác hơn khả năng hấp thụ của chất nghiên cứu I_x người ta thường dùng một mẫu trắng X' trong cùng điều kiện của mẫu nghiên cứu X (dùng cùng loại bình đựng mẫu với cùng dung môi trong cùng những điều kiện tương ứng và cùng nguồn bức xạ nhưng không chứa chất nghiên cứu X). Như vậy với mẫu trắng X' bố trí như ở hình 16.3, ta sẽ có:

$$I_0 = I_{dm} + I_{pc} + I_{tx} + I' \quad (16.2)$$

Trong đó $I' = I'_0$ là cường độ bức xạ đi tới máy thu M sau khi đi qua mẫu trắng X' và $I_x = 0$ vì không có chất nghiên cứu trong mẫu trắng.



Hình 16.3. Sơ đồ dùng mẫu trắng.

Như vậy ta dễ dàng thấy được là khi cần xác định khả năng hấp thụ của chất nghiên cứu ta không cần phải đo I_0 mà chỉ cần đo $I'_0 = I$ (tức cường độ bức xạ sau khi đi qua mẫu trắng) và I (cường độ bức xạ sau khi đi qua mẫu chất nghiên cứu). Từ các phương trình (16.1) và (16.2) ta sẽ dễ dàng tìm được I_x theo:

$$I_x = I' - I \quad (16.3)$$

CHƯƠNG 17

LÍ THUYẾT CHUNG VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ PHÂN TỬ

17.1. Định luật Bughe (Pierre Bouguer) - Lămbe (Johann Heinrich Lambert) - Bia (August Beer)

Ta hãy hình dung một dung dịch chất nghiên cứu được đặt trên đường đi của một chùm bức xạ. Một năng lượng bức xạ tới I_0 sẽ đi qua dung dịch và sẽ bị dung dịch hấp thụ một phần, phần còn lại sẽ đi ra khỏi dung dịch tới máy thu (detector) để được ghi nhận.

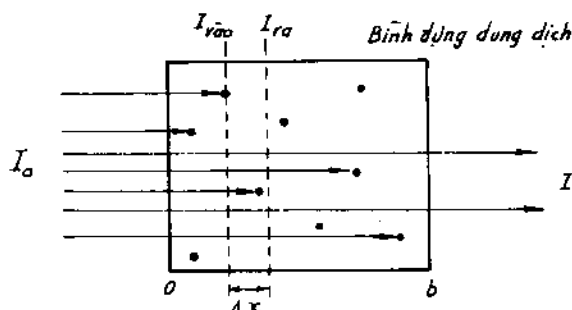
Đầu tiên, Bouguer (Pierre Bouguer: 1698 - 1758) phát hiện ra rằng phần năng lượng bức xạ bị hấp thụ trên mỗi đoạn đường Δx của bình đựng có tỉ lệ thuận với chiều dày của bình. Tiếp đó, Lambert (Johann Heinrich Lambert: 1728 - 1777) đã nêu lại mối liên hệ này dưới tên gọi định luật Lambert và được công thức hóa thành:

$$\text{Phần năng lượng bị hấp thụ} = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} = \alpha \Delta x = k' \Delta x$$

Tuy nhiên, định luật này chưa nêu được mối quan hệ giữa sự hấp thụ năng lượng bức xạ với nồng độ chất tan có trong dung dịch.

Ta có thể thấy rõ điều hạn chế này qua hình 17.1.

Muốn áp dụng định luật Bouguer - Lambert vào việc định lượng cần tìm ra mối quan hệ định lượng giữa độ hấp thụ năng lượng bức xạ với nồng độ chất nghiên cứu. Mối quan hệ này đã được Beer tìm ra khi nhận thấy lượng ánh sáng bị hấp thụ tăng



Hình 17.1. Hạn chế của định luật Bouguer.

lên theo nồng độ chất tan ở trong dung dịch mà ánh sáng đi qua giống như khi tăng chiều dài (bề dày) của lớp dung dịch mà dòng sáng đi qua. Như vậy định luật Bouguer - Lambert - Beer (sau này được gọi tắt là định luật Beer) có thể được biểu thị bằng:

$$\text{Phần năng lượng bức xạ bị hấp thụ} = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} = kC\Delta x \quad (17.1)$$

Cần lưu ý rằng I_0 không phải là một hằng số khi bức xạ đi qua dung dịch mà nó sẽ liên tục giảm đi theo bề dày và nồng độ lớp dung dịch. Mối liên hệ này được mô tả bằng phương trình:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (17.2)$$

Đây có thể coi là kết quả cuối cùng về lý thuyết chung nhất của các phương pháp phổ hấp thụ phân tử và là biểu thức toán học của định luật Beer (Lambert - Beer).

Như vậy phương trình 17.2 liên hệ được các tín hiệu đo I_0/I với chiều dày của bình đựng dung dịch l và với nồng độ chất tan có trong dung dịch C . Ta thấy rõ là C không tỉ lệ với I_0/I mà tỷ lệ với logarit thập phân của đại lượng này và được gọi là độ hấp thụ A

$$\log \frac{I_0}{I} A = \epsilon l C \quad (17.3)$$

trong đó ϵ là một hằng số tỉ lệ có tên *độ hấp thụ phân tử* biểu thị độ hấp thụ của dung dịch có nồng độ chất tan là 1M được đựng trong bình dày 1cm và có đơn vị là lít/mol-cm.

Bây giờ ta có thể áp dụng dễ dàng định luật Beer vào việc xác định nồng độ các chất tan bằng cách đo độ hấp thụ A của chúng.

Trong thực tế phân tích với những nồng độ chất tan không ở dạng mol/l (chẳng hạn là nồng độ nguyên chuẩn hoặc nồng độ gam/lít...) thì hằng số tỉ lệ ϵ sẽ có kí hiệu là a :

$$A = a l C.$$

Hiện nay các máy đo quang đã được chế tạo để có thể đọc trực tiếp được A trên máy. Bên cạnh đó, phần ánh sáng truyền đi sau khi qua dung dịch, tức tỉ lệ I/I_0 được

gọi là *độ truyền qua* có ký hiệu T ($T = I/I_0$) cũng có thể được đọc trực tiếp trên máy đo dưới dạng phần trăm (%).

Tóm lại, nếu chất nghiên cứu không hấp thụ năng lượng bức xạ (ánh sáng) thì $I = I_0$, $T = I/I_0 = 1$ (100%) và $A = \log I_0/I = \log 1 = 0$. Nếu chất nghiên cứu hấp thụ hết bức xạ (không còn có bức xạ đến máy thu nữa) thì $I = 0 \rightarrow T = I/I_0 = 0$ (0% và $A = \log I_0/I = \log \infty = \infty$. Như vậy độ lớn của độ hấp thụ là từ 0 đến ∞ , còn của độ truyền qua là từ 0 đến 100%. Bảng dưới đây tóm tắt các thuật ngữ và ký hiệu dùng trong phương pháp đo quang phổ hấp thụ phân tử (bảng 17.1).

Bảng 7.1.

Thuật ngữ	Ký hiệu	Định nghĩa
Năng lượng bức xạ tới	I^*	Ánh sáng (bức xạ) từ nguồn (hay đúng hơn là từ mẫu trắng) đi tới máy thu (detector) trong mỗi giây.
Năng lượng bức xạ truyền qua	I^*	Ánh sáng từ mẫu tới detector trong mỗi giây
Độ truyền qua	T	I/I_0
Độ hấp thụ	A^{**}	$\log I_0/I = \log 1/T = -\log T$
Độ dày bình đựng dung dịch để đo	l^*	Đoạn dài mà dòng bức xạ phải đi qua bình đo (thường được tính bằng số cm)
Độ hấp thụ phân tử	ϵ	A/lC , trong đó C được tính bằng mol/l hoặc mmol/ml còn ϵ được tính bằng l/molecm hoặc mol/molecm.
Độ hấp thụ	a	A/lC , trong đó C được tính bằng g/l hoặc các đơn vị nồng độ khác; nếu C được tính bằng g/l thì a được tính bằng l/gam.cm.

* Có nhiều tài liệu dùng ký hiệu b thay cho l và P_0, P thay cho I_0, I .

** Trong nhiều sách khác người ta còn gọi độ hấp thụ a là mật độ quang và ký hiệu là D .

17.2. Ứng dụng của định luật Beer

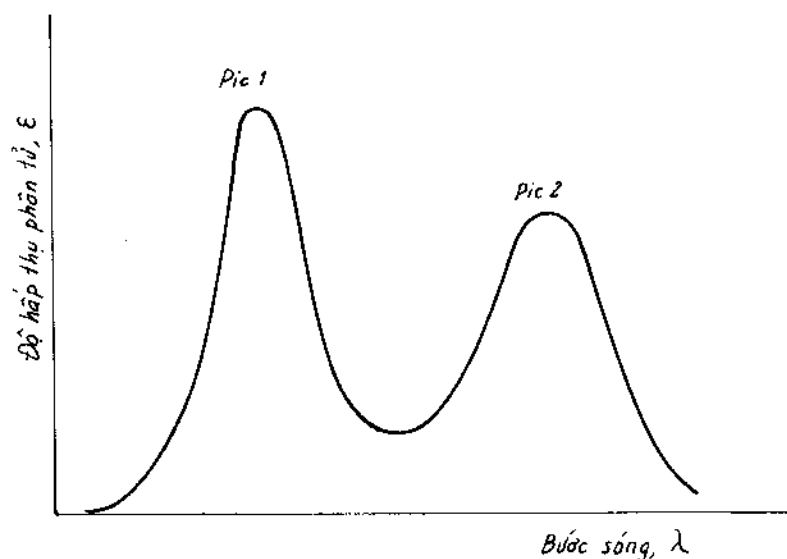
17.2.1. Đối với một chất nghiên cứu

Độ hấp thụ phân tử ϵ không chỉ phụ thuộc vào chất nghiên cứu mà còn phụ thuộc vào bước sóng của bức xạ dùng để đo. Nếu ta lấy một dung dịch chất nghiên cứu vào một bình đo rồi ghi kết quả về độ hấp thụ ở các bước sóng từ vùng tử ngoại đến vùng khả kiến (hoặc có thể mở rộng hơn tùy thuộc khả năng hoạt động của máy) rồi vẽ thành đồ thị với trục tung là độ hấp thụ còn trục hoành là bước sóng thì ta sẽ được một đường biểu diễn, chẳng hạn có dạng (hình 17.2). Đường biểu diễn này được gọi là phổ hấp thụ của chất nghiên cứu. Mỗi chất đều có một phổ đặc trưng và đó là ý nghĩa có tính chất định tính. Nếu ta đo độ hấp thụ của một chất nghiên cứu tại một bước sóng λ_x nào đó thì ta sẽ được kết quả theo định luật Beer là:

$$A_{x, \lambda} = \epsilon_{x, \lambda} l C_x \quad (17.4)$$

Như vậy khi muốn tìm nồng độ chất nghiên cứu ta chỉ cần đo độ hấp thụ của nó ở một bước sóng đặc biệt nào đó sau khi đã xác định độ hấp thụ phân tử $\epsilon_{x, \lambda}$ của chất nghiên cứu cũng tại bước sóng đó. Ở đây cần lưu ý rằng độ hấp thụ phân tử của một chất sẽ biến đổi theo các điều kiện thực nghiệm (thành phần dung dịch, môi trường,

bản thân dụng cụ đo...) nên để tránh những sai số đáng tiếc có thể xảy ra người ta thường dùng một dung dịch chuẩn của chất nghiên cứu để xác định ϵ và dùng phương pháp đường chuẩn để tìm nồng độ chất nghiên cứu.



Hình 17.2. Phổ hấp thụ của chất nghiên cứu.

Để hiểu cụ thể hơn về vấn đề này ta hãy xét một thí dụ sau:

Để xác định lượng vết sắt (cả Fe(III) và Fe(II)) có trong nước uống người ta lấy 20 ml nước cho tác dụng với dung dịch hidroquinon (để khử Fe(III) $\rightarrow$ Fe(II)). Sau khi thêm vào nước đã xử lý như trên một dung dịch o-phenantrolin (để tạo hợp chất màu với Fe(II) theo tỉ lệ Fe: o-phenantrolin = 1:1) người ta pha loãng dung dịch thu được thành 50,0 ml rồi đem đo độ hấp thụ ở bước sóng 510 nm trong bình dày 2cm được $A = 0,085$. Hãy tính hàm lượng sắt (ppm) trong 20 ml nước ban đầu và độ truyền qua của dung dịch nước có $A = 0,085$, biết rằng một dung dịch chuẩn chứa $5,36 \cdot 10^{-6}$ M phenantrolin sắt có độ truyền qua là 76% khi đo trong bình dày 2cm ở $\lambda = 510$ nm.

Giải. Biết $T = 0,76 = \frac{I}{I_0}$ và $A = -\log T = \epsilon l C$ ta tính được

$$\epsilon l C = -\log 0,76 = 0,119$$

Vậy độ hấp thụ phân tử là: $\epsilon = \frac{0,119}{2,5,36 \cdot 10^{-6}} = 1,11 \cdot 10^4 \text{ l/mol.cm}$

Vì đây là độ hấp thụ phân tử đo được trong bình dày 2 cm ở bước sóng 510 nm nên ta có thể dùng nó để tính ra tổng nồng độ phenantrolin sắt có trong 50ml nước sau khi xử lý là:

$$C = \frac{0,085}{2,1,11 \cdot 10^4 \text{ l/mol.cm}} = 3,83 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Đề đã cho biết thành phần hợp chất phenantrolin sắt có: Fe/phenantrolin = 1/1 nên ta có thể tính được hàm lượng (ppm) của sắt trong 20 ml nước đã lấy ban đầu là:

$$3,83 \cdot 10^{-6} \cdot 55,85 \cdot \frac{50}{20} \cdot 1000 = 0,53 \text{ ppm (0,53 mg/l)}$$

Và độ truyền qua của dung dịch nước có độ hấp thụ $A = 0,085$ là:

$$A = 0,085 = -\log T \rightarrow T = 82\%$$

Chú ý:

1) Trong số bình đựng dung dịch đo kèm theo máy ta có thể có cả các bình hình trụ. Nếu dùng loại bình này ta sẽ không biết được giá trị chính xác của bề dày l nên không thể sử dụng giá trị ϵ cho sẵn. Tuy nhiên, bằng phương pháp đường chuẩn ta vẫn tính được nồng độ chất nghiên cứu theo đồ thị miễn là ta phải dùng chính những bình trụ này để đo cả dung dịch chuẩn và cả dung dịch nghiên cứu.

2) Về nguyên tắc, ta có thể đo độ hấp thụ tại bất cứ bước sóng nào thuộc phổ hấp thụ của chất nghiên cứu để tính ra C_x . Nhưng muốn có kết quả tốt hơn ta nên chọn bước sóng nào tạo độ nhạy lớn nhất tức là có giá trị ϵ lớn nhất. Theo công thức 17.4 ta thấy muốn xác định được những giá trị C_x càng bé (độ nhạy càng cao) thì phải chọn hoặc bình đo càng dày (l càng lớn, nhưng l chỉ giới ở mức $0,5 \div 10$ cm) hoặc ϵ càng cao ứng với pic trên phổ càng cao.

3) Khi đo độ hấp thụ của chất nghiên cứu và của chất chuẩn tại cùng một bước sóng λ nào đó, thì giá trị cụ thể của bước sóng (510 nm trong thí dụ trên) tuy có cho trong đề nhưng không phải có mặt trong tính toán.

Một phương pháp khác rất hay được dùng để tính nồng độ chất nghiên cứu với các số đo về độ hấp thụ là *phương pháp thêm*. Phương pháp này có ưu điểm là tránh được ảnh hưởng của những chất lạ có trong chất nghiên cứu mà không cần tách trước hoặc loại bỏ chúng đi bằng những chất che thích hợp. Chẳng hạn ta có mẫu chất nghiên cứu ở dạng dung dịch. Ta lấy một thể tích V_x chứa nồng độ C_x của chất này rồi thực hiện phản ứng thích hợp tạo màu trong những điều kiện tối ưu và pha loãng thành V_1 để đem đo độ hấp thụ ở bước sóng λ . Kết quả là:

$$A_{\lambda,x} = \epsilon_{\lambda,x} l \frac{C_x V_x}{V_1} \quad (17.5)$$

Bây giờ ta lấy một thể tích V_x khác như trên nhưng trước khi thực hiện phản ứng tạo màu ta thêm một thể tích V_s dung dịch chuẩn có nồng độ chất nghiên cứu đã biết là C_s rồi mới thực hiện phản ứng trong điều kiện tối ưu và pha loãng đến V_1 như trên. Kết quả đo độ hấp thụ sẽ cho:

$$A_{\lambda,x+s} = \epsilon_{\lambda,x} l \left(\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_1} \right) \quad (17.6)$$

Rút $\epsilon_{\lambda,x} l$ từ phương trình (17.5) ra:

$$\epsilon_{\lambda,x} l = \frac{A_{\lambda,x} V_1}{C_x V_x}$$

để thay vào phương trình 17.6 ta được:

$$A_{\lambda, X+S} = \frac{A_{\lambda, X} V_l}{C_X V_X} \left(\frac{C_X V_X + C_S V_S}{V_l} \right) \quad (17.7)$$

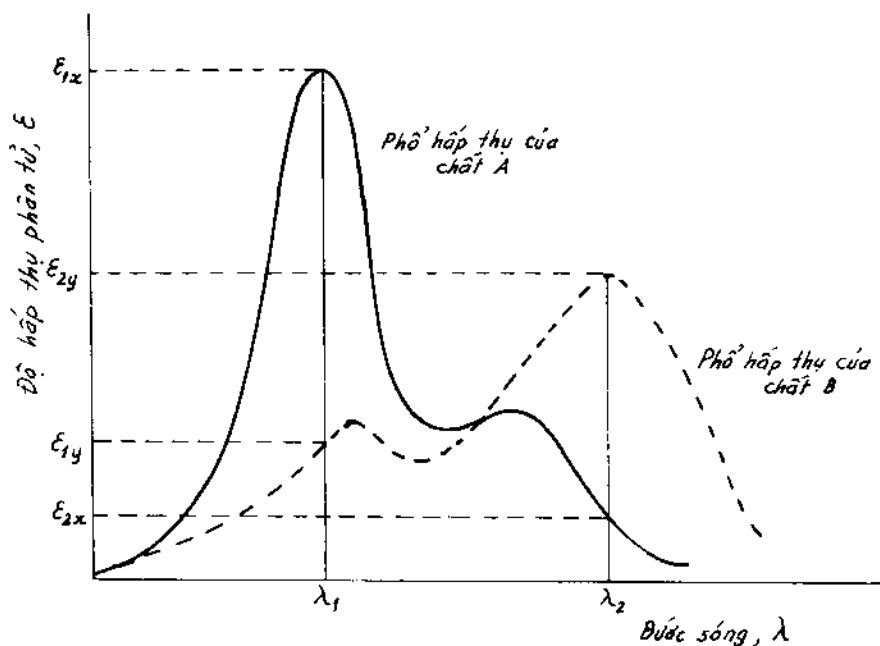
Từ đó rút ra: C_X :

$$C_X = \frac{C_S V_S}{V_X} \cdot \frac{A_{\lambda, X}}{A_{\lambda, X+S} - A_{\lambda, X}} \quad (17.8)$$

Như vậy C_X sẽ vừa tỉ lệ thuận với độ hấp thụ của dung dịch ban đầu ($A_{\lambda, X}$) lại vừa tỉ lệ thuận với nồng độ chất nghiên cứu được thêm vào C_S và tỉ lệ nghịch với hiệu số hấp thụ của hai dung dịch trước và sau khi thêm chất chuẩn. Bằng cách này ta đã tránh được mọi ảnh hưởng của các chất lạ có thể có trong chất nghiên cứu vì chúng đều có mặt như nhau trong hai dung dịch đem đo và chỉ khác nhau ở chỗ có thêm một lượng dung dịch chuẩn của chất nghiên cứu trong phép đo thứ hai (17.6). Kết quả sẽ càng chính xác hơn nếu ta áp dụng phương pháp đường chuẩn cho phương pháp thêm này.

17.2.2. Đối với hỗn hợp chất nghiên cứu

Trước hết ta hãy xét trường hợp có hai chất cần nghiên cứu A và B cùng có mặt trong dung dịch. Phổ hấp thụ của hai chất này sẽ có các cực đại (pic) hấp thụ ở các bước sóng λ_A và λ_B tương ứng như được thấy ở hình 17.3 dưới đây:



Hình 17.3. Phổ hấp thụ của hai chất A và B.

Ta thấy ở mọi bước sóng đều có tổng độ hấp thụ của cả hai chất A và B tức là:

$$A_\lambda = A_{\lambda, A} + A_{\lambda, B} = \epsilon_{\lambda, A} l C_A + \epsilon_{\lambda, B} l C_B \quad (17.9)$$

Hiện tượng chất B cũng hấp thụ ở bước sóng cực đại λ_A của chất A cũng như chất A cũng hấp thụ ở bước sóng cực đại λ_B của chất B sẽ là nguyên nhân gây sai số đáng kể. Để giải bài toán này ta có thể làm như sau:

- Dùng những dung dịch chuẩn của riêng chất A và riêng chất B để xác định các độ hấp thụ phân tử tương ứng $\epsilon_{\lambda,A}$; $\epsilon_{\lambda,B}$.

- Đo độ hấp thụ của dung dịch hỗn hợp hai chất A và B ở hai bước sóng khác nhau λ_1, λ_2 .

Kết quả ta sẽ được hệ phương trình:

$$A_1 = \epsilon_{\lambda_1,A} l C_A + \epsilon_{\lambda_1,B} l C_B \quad (17.10)$$

$$A_2 = \epsilon_{\lambda_2,A} l C_A + \epsilon_{\lambda_2,B} l C_B \quad (17.11)$$

trong đó $\epsilon_{\lambda_2,A}$, $\epsilon_{\lambda_2,B}$ và $\epsilon_{\lambda_1,A}$, $\epsilon_{\lambda_1,B}$ đều được xác định với các dung dịch chuẩn riêng từng chất ở hai bước sóng λ_1 và λ_2 tương ứng, còn l là chiều dày bình đo. Giải hệ hai phương trình trên với hai ẩn số C_A và C_B ta sẽ tìm được nồng độ (hàm lượng) của hai chất A và B cần nghiên cứu. Ta hãy xem thí dụ sau:

Hòa tan 250mg đất lấy ở gần một nhà máy luyện kim. Thêm chất che thích hợp vào dung dịch thu được rồi cho tác dụng với 2,3-quinoxalindithiol để tạo phức màu với Co và Ni. Sau khi pha loãng dung dịch thu được này thành 100ml ta đem đo độ hấp thụ trong bình dày 1cm ở 510 nm được $A_1 = 0,517$ và ở 656 nm được $A_2 = 0,405$. Hãy tính thành phần phần trăm của Co và Ni trong đất với các dữ kiện sau:

	510 nm	656 nm
ϵ phức Co với 2, 3 quinoxalindithiol	$3,64 \cdot 10^4 \text{ l/mol.cm}$	$1,24 \cdot 10^3 \text{ l/mol.cm}$
ϵ phức Ni với 2,3 quinoxalindithiol	$5,52 \cdot 10^3 \text{ l/mol.cm}$	$1,75 \cdot 10^4 \text{ l/mol.cm}$

Giải. Giả thiết trong điều kiện bài ra chỉ có các phức của 2,3-quinoxalindithiol với Co và Ni hấp thụ bức xạ. Như vậy:

$$A_{510} = 3,64 \cdot 10^4 C_{Co} + 5,52 \cdot 10^3 C_{Ni} = 0,517 \quad (1)$$

$$A_{656} = 1,24 \cdot 10^3 C_{Co} + 1,75 \cdot 10^4 C_{Ni} = 0,405 \quad (2)$$

Dùng phương pháp đại số để giải hệ hai phương trình 2 ẩn số này:

Rút C_{Ni} ở phương trình (1):

$$C_{Ni} = \frac{0,517 - 3,64 \cdot 10^4 C_{Co}}{5,52 \cdot 10^3}$$

đem thế vào phương trình (2)

$$1,24 \cdot 10^3 C_{Co} + 1,75 \cdot 10^4 \left(\frac{0,517 - 3,64 \cdot 10^4 C_{Co}}{5,52 \cdot 10^3} \right) = 0,405 \rightarrow C_{Co} = 1,08 \cdot 10^{-5} M$$

$$\text{và từ đó tính ra } C_{Ni} = \frac{0,517 - 3,64 \cdot 10^4 C_{Co}}{5,52 \cdot 10^3} \rightarrow C_{Ni} = 2,24 \cdot 10^{-5} M$$

Như vậy thành phần phần trăm của Co và Ni trong đất là:

$$1,08 \cdot 10^{-5} \cdot 58,93 \cdot 100 \cdot \frac{100}{250} = 0,025\% \text{ Co}$$

$$\text{và} \quad 2,24 \cdot 10^{-5} \cdot 58,69 \cdot 100 \cdot \frac{100}{250} = 0,053\% \text{ Ni.}$$

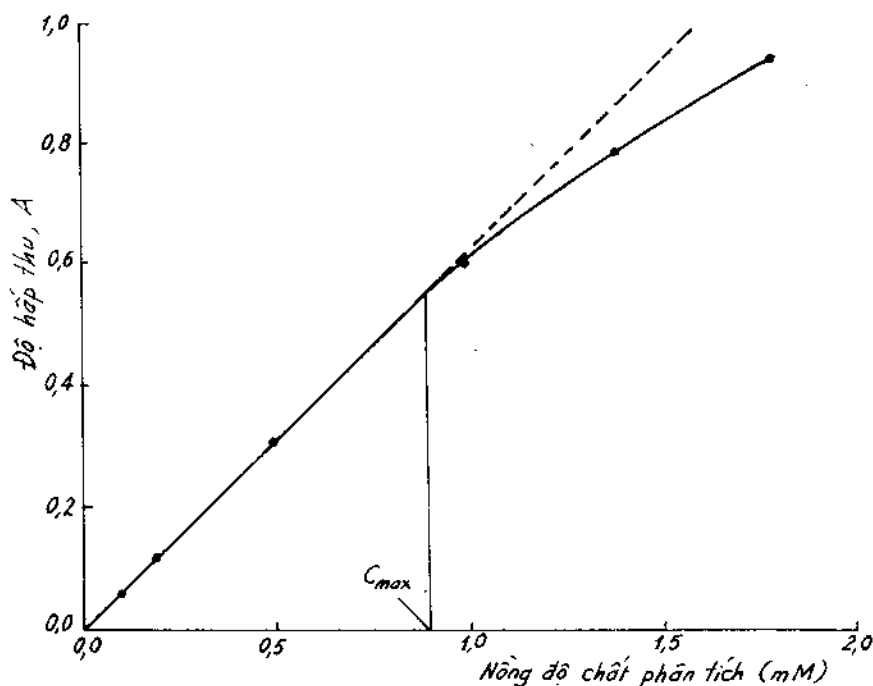
Tóm lại trong trường hợp hỗn hợp gồm hai chất ta phải đo độ hấp thụ của dung dịch nghiên cứu ở hai bước sóng, từ đó ta có thể suy rộng cho hỗn hợp n chất, tức là để xác định thành phần hỗn hợp của n chất, ta cần đo độ hấp thụ của hỗn hợp này ở n

bước sóng và sẽ được một hệ phương trình gồm n ẩn số với n phương trình. Tuy nhiên với những hỗn hợp nhiều hơn 2 chất mà giải bằng phương pháp đại số (hệ ba phương trình 3 ẩn số chẳng hạn) thì khá cồng kềnh và tốn thời gian hơn. Để đơn giản hơn ta có thể dùng phương pháp ma trận là một phương pháp giải gần đúng có độ chính xác chấp nhận được. Điều cần lưu ý khi dùng phương pháp ma trận là phải kiểm tra xem mọi phương trình có phải là độc lập không và cần qui định các sai số cho những giá trị này sinh từ tính toán.

Cũng có thể sử dụng chương trình máy tính để thực hiện tính toán xác định thành phần hỗn hợp phức tạp bằng phương pháp thêm chuẩn. Như trên đã thấy, để xác định một hỗn hợp 2 chất chưa biết bằng phương pháp thêm chuẩn (17.10 và 17.11) ta phải đo độ hấp thụ trước hết của 2 dung dịch chuẩn các chất đó ở 2 bước sóng để tìm 4 giá trị về độ hấp thụ phân tử của chúng, sau đó phải đo độ hấp thụ của dung dịch hỗn hợp cũng ở hai bước sóng trên. Như vậy ta cần có tất cả là 6 số đo của 3 dung dịch (2 dung dịch chuẩn của 2 chất A, B và 1 dung dịch hỗn hợp A + B) ở hai bước sóng đã chọn. Mở rộng cho hỗn hợp 3 chất ta sẽ thấy cần đến 12 số đo... từ đó ta có thể khái quát là để xác định n chất chưa biết ta cần phải có $n(n + 1)$ số đo.

17.3. Những sai lệch đối với định luật Beer

Khi áp dụng định luật Beer (17.3) để định lượng một chất nào đó bằng phương pháp đồ thị chuẩn ta thường thu được đường biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ chất nghiên cứu vào độ hấp thụ của chất đó dưới dạng sau (hình 17.4):

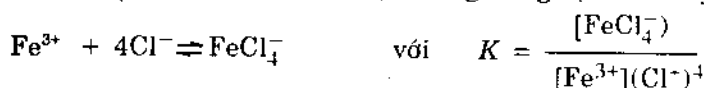


Hình 17.4. Sự phụ thuộc của nồng độ chất nghiên cứu vào độ hấp thụ của nó.

Ta thấy đồ thị chỉ tuyến tính (định luật Beer được tôn trọng) đến một khoảng nồng độ chất định (C_n) và bị cong (lệch) đi ở những khoảng nồng độ lớn hơn. Ta hãy xét các yếu tố có thể gây nên độ lệch này.

a) *Tính đơn sắc của ánh sáng*. Do tính chất đặc trưng của các chất màu là chỉ hấp thụ những bức xạ có độ dài sóng thích hợp nên định luật Beer chỉ luôn đúng khi dùng ánh sáng đơn sắc để nghiên cứu. Các máy đo quang chính xác phải có nguồn sáng cung cấp được dải sóng tập trung quanh một bước sóng nhất định. Tốt hơn cả là chọn bước sóng thích hợp tại pic hấp thụ của chất nghiên cứu.

b) *Khả năng tương tác của chất nghiên cứu với các chất lạ và môi trường*. Độ hấp thụ của chất nghiên cứu thường được đo dưới dạng một hợp chất màu tạo bởi chất nghiên cứu với thuốc thử thích hợp trong những điều kiện xác định về nồng độ các chất tham gia phản ứng và môi trường. Hơn nữa các dung dịch chuẩn được pha chế để xác định khoảng nồng độ mà định luật Beer được tôn trọng (tức đường chuẩn) thường chỉ được xem xét ở dạng nồng độ "hình thức" chứ không phải là nồng độ "phân tử thực" của chất đó. Nếu như nồng độ thực này tỉ lệ thuận với nồng độ hình thức thì định luật Beer vẫn được tôn trọng. Thí dụ khi đo độ hấp thụ của dung dịch Fe (III) trong môi trường clorua thì thực tế cả hai ion Fe^{3+} và FeCl_4^- đều hấp thụ bức xạ. Trong dung dịch lúc này có cân bằng:



và độ hấp thụ đo được là:

$$\begin{aligned} A &= \epsilon_{\text{FeCl}_4^-} l [\text{FeCl}_4^-] + \epsilon_{\text{Fe}^{3+}} l [\text{Fe}^{3+}] = \\ &= \epsilon_{\text{FeCl}_4^-} l K [\text{Fe}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4 + \epsilon_{\text{Fe}^{3+}} l [\text{Fe}^{3+}] = \\ &= (\epsilon_{\text{FeCl}_4^-} K [\text{Cl}^-]^4 + \epsilon_{\text{Fe}^{3+}}) l [\text{Fe}^{3+}] \end{aligned} \quad (17.12)$$

Đưa nồng độ hình thức của Fe (III): $C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}_4^-]$ vào phương trình này ta sẽ có:

$$\begin{aligned} C_{\text{Fe}} &= [\text{Fe}^{3+}] + K[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]^4 = \\ &= (1 + K[\text{Cl}^-]^4)[\text{Fe}^{3+}] \rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_{\text{Fe}}}{1 + K[\text{Cl}^-]^4} \end{aligned}$$

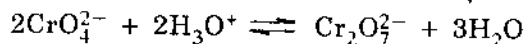
Vậy:

$$A = \left(\frac{\epsilon_{\text{FeCl}_4^-} K [\text{Cl}^-]^4 + \epsilon_{\text{Fe}^{3+}}}{1 + K[\text{Cl}^-]^4} \right) l C_{\text{Fe}} \quad (17.13)$$

Ta thấy ở đây độ hấp thụ phân tử biểu kiến là cả biểu thức nằm trong ngoặc đơn và nếu ta giữ được nồng độ Cl^- không đổi (để các nồng độ Fe^{3+} và FeCl_4^- ổn định) thì định luật Beer sẽ vẫn được tôn trọng.

Trường hợp nồng độ thực không tỉ lệ thuận với nồng độ hình thức thì định luật Beer sẽ bị sai lệch.

Một thí dụ khác giúp ta thấy rõ định luật Beer có bị ảnh hưởng của môi trường là trường hợp dung dịch CrO_4^{2-} hoặc dung dịch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Hai dạng này luôn có mặt và đều hấp thụ bức xạ trong bất kì dung dịch nào của CrO_4^{2-} hoặc của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vì có cân bằng



Nếu nồng độ các ion CrO_4^{2-} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ biến đổi thì độ hấp thụ đo được của dung dịch sẽ biến đổi theo, gây sai lệch cho định luật Beer. Hơn nữa, ở đây còn có cân bằng khác xảy ra:



có ảnh hưởng không kém quan trọng đến cân bằng giữa CrO_4^{2-} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

CHƯƠNG 18

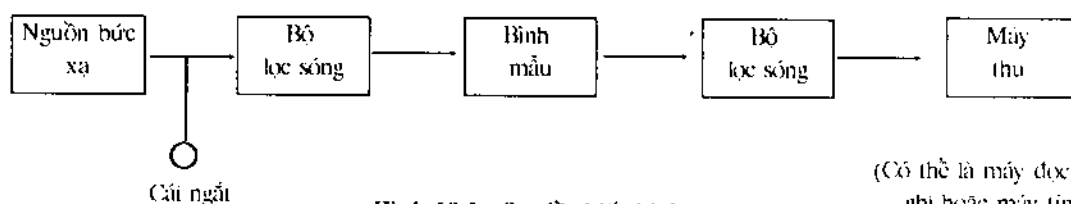
CÁC ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ PHÂN TỬ

18.1. Sơ đồ thiết bị đo độ hấp thụ quang

Theo những nguyên lý cơ bản đã xét trên trong thực tế ta phải đo độ hấp thụ quang bằng cách đo cường độ bức xạ truyền đi từ nguồn sáng qua mẫu trắng tới detector và cường độ bức xạ từ nguồn qua chất nghiên cứu đến detector. Như vậy ta có thể hình dung một cách khái quát thiết bị đo độ hấp thụ quang như sau:

- Một nguồn sáng ổn định
- Một bộ lọc cho phép ta chọn được bước sóng thích hợp với chất nghiên cứu
- Một ngăn để mẫu đo
- Một detector năng lượng bức xạ có khả năng chuyển đổi được tín hiệu quang học thành một tín hiệu nào đó có thể nhận biết được ở đầu ra.

Sơ đồ tổng quát của một thiết bị đo độ hấp thụ quang là (hình 18.1):



Hình 18.1. Sơ đồ thiết bị đo quang.

Ta hãy xét lần lượt từng thành phần của hệ trên và sẽ chỉ hạn chế trong phạm vi đo độ hấp thụ trong vùng ánh sáng tử ngoại - khả kiến (UV - VIS).

18.1.1. Nguồn sáng

Nói chung mọi nguồn sáng, kể cả ánh sáng mặt trời và ánh sáng đèn trong phòng, đều có thể dùng làm nguồn bức xạ cho các phép đo quang, nhưng không phải nguồn sáng nào cũng thỏa mãn được yêu cầu về độ ổn định. Vì trong phạm vi chương trình này ta chỉ xét vùng ánh sáng UV-VIS nên khoảng bước sóng cần xét đến là từ 200nm đến 800nm ($2000 \div 8000\text{\AA}$). Trong số các nguồn sáng có bước sóng phù hợp ta có thể kể: hồ quang xenon, hồ quang cacbon, đèn hidro và đèn tungsten. Hồ quang xenon rất gần giống phổ của mặt trời nên thường được dùng để nghiên cứu năng lượng mặt trời. Hồ quang cacbon ít được dùng vì không bền và không đảm bảo yêu cầu ổn định. Đèn hidro là thông dụng để đo trong vùng UV, đặc biệt nó có hiệu suất tăng nhanh ở những bước sóng $< 375\text{ nm}$ và có thể xuống đến 165 nm nhưng ở các bước sóng $< 200\text{ nm}$ thì bản thân của sổ thạch anh cũng hấp thụ. Có thể dùng đèn đơteri thay cho đèn hidro vì có khoảng phổ cơ bản như nhau và có năng lượng bức xạ lớn hơn nhiều nhưng sẽ rất đắt tiền. Đèn tóc tungsten (vonfram) có năng lượng pic ở gần vùng hồng ngoại và chỉ có 15% công suất trong vùng khả kiến và một ít trong vùng UV nhưng nó lại rẻ tiền và có thể tạo được nguồn sáng bền, khá ổn định, rất đáng tin, nên đèn này được dùng rất rộng rãi để đo ở vùng khả kiến (VIS).

Năng lượng bức xạ của một nguồn phụ thuộc vào điện áp làm việc theo phương trình:

$$P = kV^x$$

trong đó k là một hằng số và x là số mũ tùy thuộc vào loại nguồn. Với đèn tungsten x có giá trị giữa 3 và 4. Vì có sự phụ thuộc năng lượng này mà điện áp phải rất ổn định, thí dụ nếu $x = 4$ thì một dao động ở điện áp làm việc bằng 1% sẽ gây ra một dao động ở năng lượng phát ra bằng 4%.

18.1.2. Bộ lọc sóng

Số nguồn sáng vừa nêu đều là những nguồn sáng liên tục vì tạo được một khoảng bức xạ có bước sóng liên tiếp nhau, nhưng trong phương pháp phổ hấp thụ phân tử ta lại cần có những bước sóng nhất định thích hợp cho từng chất nghiên cứu, vì thế sự có mặt của một bộ lọc sóng trong thiết bị đo quang là cần thiết. Thực ra ta cũng có thể đo độ hấp thụ với một nguồn sáng liên tục mà không cần có bộ lọc sóng. Đó là trường hợp của thiết bị đo quang đơn giản nhất có tên là *sắc kế* hay máy so màu. Ở đây người ta dùng mắt để so sánh cường độ màu của dung dịch nghiên cứu với dung dịch chuẩn, nguồn sáng là ánh sáng ban ngày. Cách làm này không chính xác lắm và không áp dụng được cho hỗn hợp chất màu dù là đơn giản nhất (2 chất). Một biến dạng khác của phương pháp này là thay đổi chiều dày của lớp dung dịch chuẩn hoặc dung dịch nghiên cứu cho đến khi mắt thấy được hai dung dịch ấy có độ hấp thụ (màu) bằng nhau tức A_x (độ hấp thụ của chất nghiên cứu) $= A_s$ (độ hấp thụ của dung dịch chuẩn). Lúc này áp dụng định luật Beer ta có:

$$\epsilon l_x C_x = \epsilon l_s C_s \quad (\epsilon \text{ chung vì cùng một chất được xét}).$$

$$\text{Rút ra:} \quad C_x / C_s = l_s / l_x = R \quad (\text{vì } l_s \text{ và } l_x \text{ đều đo được dễ dàng}).$$

Cuối cùng $C_x = RC_s$ (mà C_s là nồng độ dung dịch chuẩn đã biết).

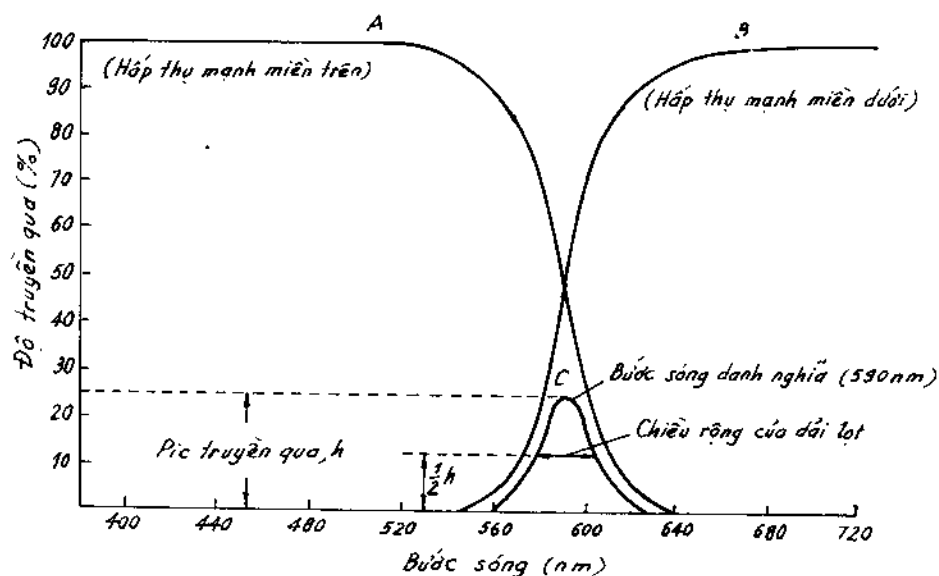
Đây là trường hợp của sắc kế Duboscq có độ chính xác đến $\pm 5\%$ nhưng cũng chỉ dùng được cho dung dịch chỉ chứa một chất màu.

Cũng có những nguồn bức xạ chỉ cho được một số bước sóng nhất định như tia lade heli-neon cho bức xạ có bước sóng 632,8 nm ít được dùng trong phổ hấp thụ phân tử vì chỉ có thể thích hợp cho một chất nào đó trong khi thực tế phân tích lại thường đòi hỏi đo nhiều khi ở 2,3 bước sóng; hồ quang thủy ngân cho một số bức xạ vạch (chứ không liên tục) nhưng chỉ có bức xạ với bước sóng 435,8 nm là hay được dùng còn các vạch khác đều ít phù hợp.

Như vậy thiết bị đo quang phổ biến đều dùng nguồn sáng liên tục và cần có thiết bị lọc sóng để chọn bước sóng thích hợp mà chất nghiên cứu có thể hấp thụ được. Bộ lọc sóng đơn giản nhất là kính lọc; các thiết bị đo quang dùng kính lọc được gọi là máy đo quang (quang kế) hoặc sắc kế (nếu đo trong vùng VIS).

Một bộ kính lọc cho dải sóng hẹp thường gồm 2 kính lọc: một kính A hấp thụ mạnh miền trên của một bước sóng nào đó và một kính B hấp thụ mạnh miền dưới của bước sóng đó. Phần sóng được kính lọc tổ hợp này cho qua là đường C trên hình 18.2.

Qua đây ta thấy kính lọc không thể chỉ cho qua một bước sóng riêng như tia lade mà cho qua một dải sáng hẹp có "bước sóng danh nghĩa" được biểu thị bằng độ truyền qua cực đại (điểm cực đại của pic truyền qua, tức đỉnh đường C). Điều cần quan tâm nữa là chiều rộng của đường C đo tại điểm giữa của chiều cao pic, đại lượng này biểu thị dải sóng truyền qua và khi dải càng rộng thì độ truyền qua của kính càng bé.



Hình 18.2 . Bộ hấp thụ sóng của kính lọc.

Một loại kính lọc thứ hai thường được dùng nữa là kính lọc giao thoa. Kính gồm một màng điện môi lỏng được ép giữa hai màng kim loại mỏng nửa trong suốt, tráng trên hai tấm thủy tinh. Khi dòng sáng đến kính lọc thì sẽ có một phần ánh sáng đi qua

được tấm thủy tinh thứ nhất, phần ánh sáng này sẽ được tấm thủy tinh thứ hai phản chiếu lại một phần và gây nên hiện tượng giao thoa giống trường hợp nhiễu xạ tia X. Ta sẽ thấy có hiện tượng giao thoa cùng pha (các biên độ hợp lại với nhau) với dòng sáng tới (nếu bước sóng thích hợp) hoặc có hiện tượng giao thoa nghịch pha (các biên độ trừ nhau) nếu bước sóng không thích hợp. Bước sóng thích hợp có thể tính được theo:

$$\lambda = \frac{2nl}{m}$$

trong đó: n là chỉ số chiết suất của điện môi;

l là bề dày màng điện môi và m là một số nguyên gọi là bậc.

Như vậy sóng được truyền đi sẽ tỉ lệ thuận với bề dày màng điện môi và ta có thể có kính lọc giao thoa với bước sóng danh nghĩa ở bất kỳ vùng sóng nào từ UV đến tận hồng ngoại. Các kính lọc giao thoa có ưu điểm hơn kính lọc hấp thụ là kính lọc giao thoa có độ truyền qua lớn hơn (điển hình là 50%) và bề rộng của dải sóng truyền qua hẹp hơn (bằng 10 đến 20 nm).

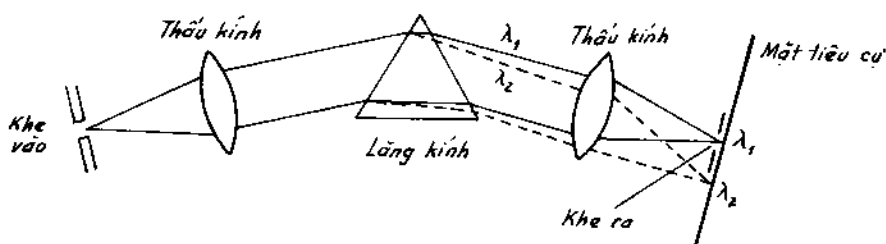
Khi chọn kính lọc cho một phép đo độ hấp thụ nào đó ta cần phải hiểu là màu kính lọc cần chọn phải là màu phụ họa của màu dung dịch đem đo. Đối với dung dịch không màu thì mọi bước sóng đều được truyền qua nhưng mắt ta sẽ chỉ nhìn thấy đều như là ánh sáng trắng. Đó là vì mỗi bước sóng trong phổ đều có một bước sóng phụ họa để hòa thành ánh sáng trắng. Chẳng hạn nếu ta nhìn thấy một dung dịch có màu vàng thì có nghĩa là tia sáng có màu vàng đã không bị hấp thụ mà tia phụ họa của nó (cụ thể là tia có màu xanh) đã bị hấp thụ. Như vậy muốn đo độ hấp thụ của một dung dịch màu vàng ta phải chọn kính lọc màu xanh. Dưới đây là bảng các màu phụ họa nhau (bảng 18.1).

Bảng 18.1. Các màu phụ họa nhau

Vùng sóng bị hấp thụ, nm	Màu bị hấp thụ	Màu phụ họa mà mắt nhìn thấy
400 ÷ 450	tím	lục vàng
450 ÷ 480	xanh	vàng
480 ÷ 490	xanh lục	da cam
490 ÷ 500	lục xanh	đỏ
500 ÷ 560	lục	đỏ tía
560 ÷ 580	lục vàng	tím
580 ÷ 600	vàng	xanh
600 ÷ 650	da cam	lục - xanh
650 ÷ 750	đỏ	xanh - lục

Trong các máy phổ quang việc chọn sóng được thực hiện bằng một bộ phận thiết bị có tên là đơn sắc kế gồm một khe vào, một bộ phận khuếch tán và một khe ra. Dòng sáng tới, sau khi đã bị khe vào chuyển thành tia nhỏ, sẽ bị bộ phận khuếch tán (lăng kính hoặc cách tử nhiễu xạ) chia thành các bước sóng đã cấu tạo nên nó. Sau đó một phần nhỏ của phổ này sẽ được chọn qua khe ra. Độ rộng hẹp của khe sẽ giám sát lượng năng lượng bức xạ cần đo và giám sát dải sóng truyền qua. Những máy phổ quang có

chất lượng cao sẽ chỉ cho qua những dải hẹp $< 1 \text{ nm}$, còn những máy rẻ tiền hơn có thể cho qua những dải rộng nhiều nanomet. Ta có thể hình dung hoạt động của một đơn sắc kế như sau (hình 18.3):

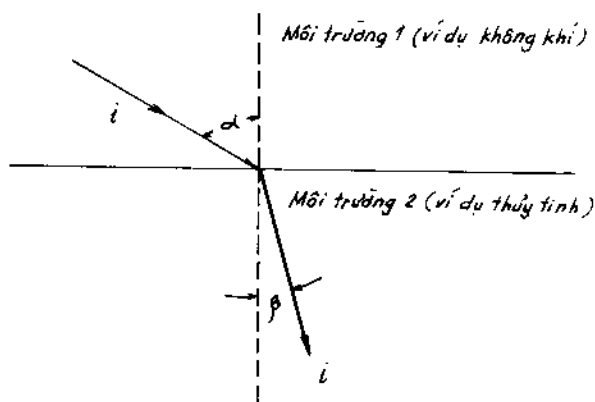


Hình 18.3. Mô hình hoạt động của đơn sắc kế.

Tia sáng tới mặt 1 của lăng kính sẽ bị khúc xạ và khi ra khỏi mặt 2 lại bị khúc xạ lần nữa. Việc thay đổi góc khi ánh sáng truyền từ môi trường này đến một môi trường khác như sẽ thấy rõ hơn ở hình 18.4. có thể được biểu thị bằng định luật Snell.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}$$

(n là chỉ số khúc xạ, v_1 là vận tốc ánh sáng ở môi trường 1, v_2 vận tốc ở môi trường 2 và α, β là các góc tới và góc khúc xạ tương ứng). Hiện tượng ánh sáng bị khúc xạ khi nó đi vào hoặc đi ra khỏi lăng kính không phải là do lăng kính đã khuếch tán ánh sáng mà là do vận tốc của ánh sáng trong một môi trường phụ thuộc vào chỉ số khúc xạ của môi trường đó. Ta sẽ thấy rõ điều này khi coi môi trường 1 là chân không (tức $v_1 = C =$ vận tốc ánh sáng trong chân không = hằng số) và ta sẽ có mối quan hệ:



Hình 18.4. Hiện tượng khúc xạ của ánh sáng.

$$n_2 = \frac{C}{v_2} \quad [\text{hay } n_2 v_2 = C \text{ (hằng số)}]$$

trong đó: n_2 là chỉ số khúc xạ của môi trường 2 đối với chân không. Điểm mấu chốt để một lăng kính hoạt động như một bộ phận khuếch tán thể hiện ở chỗ v_2 là một hàm của bước sóng, do đó n_2 và góc khúc xạ cũng vậy. Các chỉ số khúc xạ thường được định

giá đối với vạch D của natri (589,3 nm) và những chất liệu có chỉ số khúc xạ cao nhất đều khuếch tán được ánh sáng tốt nhất (chẳng hạn, kim cương có $n = 2,42$ và các loại thủy tinh có thể có n từ 1,5 đến 1,9). Một chất liệu không thể dùng làm lăng kính ở miền sóng mà chất liệu ấy hấp thụ, chẳng hạn không thể dùng thủy tinh làm lăng kính cho miền sóng < 350 nm vì thủy tinh hấp thụ mạnh miền sóng này. Thạch anh tuy không có khả năng khuếch tán ánh sáng tốt bằng thủy tinh nhưng lại không hấp thụ UV như thủy tinh nên được dùng làm lăng kính để đo UV. Còn nếu muốn đo độ hấp thụ trong miền hồng ngoại (IR) thì phải dùng lăng kính bằng natri clorua hoặc các kiềm clorua khác vì cả thạch anh và thủy tinh đều hấp thụ mạnh miền sóng này.

Phương tiện khuếch tán nữa là các cách tử. Cả tia tử ngoại, khả kiến và hồng ngoại đều có thể bị khuếch tán hoặc bằng một cách tử truyền qua hoặc bằng một cách tử phản xạ. Trong các máy phổ quang thì cách tử phản xạ (hình 18.5) là thông dụng.

Có thể chế tạo cách tử phản xạ bằng cách dùng đầu nhọn kim cương rạch lên bề mặt kim loại thành những vạch kẻ hoặc cho một phim kim loại mỏng tráng lên - bằng cách cho bay hơi - bề mặt đã được kẻ vạch. Đây là phương pháp rất thường được dùng để chế các cách tử sao chép đỡ tốn kém hơn dùng cách tử nguyên bản. Trong trường hợp này cách tử nguyên bản được dùng làm khuôn để chế các bản sao bằng chất dẻo rồi tráng lớp kim loại mỏng lên các bản sao này thành cách tử phản xạ.

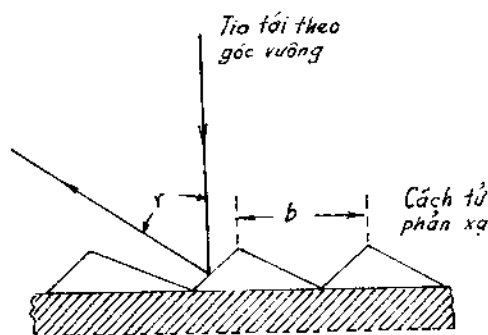
Dù là cách tử truyền qua hay phản xạ thì khoảng cách giữa các vạch kẻ phải được đối chiếu với bước sóng của ánh sáng tới. Chẳng hạn nếu ánh sáng tới cách tử phản xạ theo một góc vuông thì góc khúc xạ r để có giao thoa cùng pha là:

$$\sin r = \frac{m\lambda}{b}$$

trong đó: b là khoảng cách giữa 2 vạch kẻ tính bằng centimet và λ tính bằng centimet; số hạng m biểu thị bậc và là một số nguyên. Điều này cho thấy một nhược điểm của các cách tử là ở cùng một góc có thể quan sát thấy một số sóng tương ứng với $m = 1$ (bậc 1), $m = 2$ (bậc 2)...

Chẳng hạn với máy phổ quang dùng cách tử phản xạ với 1000 vạch kẻ trên 1mm (tức $b = 10^{-4}$ cm) thì hiện tượng nhiễu xạ bậc 1 của tia có $\lambda = 700\text{nm}$ ($700 \cdot 10^{-7}$ cm) sẽ xảy ra ở góc $44,4^\circ$:

$$\sin r = \frac{1 \times 700 \cdot 10^{-7}}{10^{-4}} = 0,7 \rightarrow r = 44,4^\circ$$



Hình 18.5. Cách tử phản xạ.

$$\text{Với bậc 2 ở cùng góc này sẽ có: } \lambda = \frac{b \sin r}{m} = \frac{10^{-4} \cdot 0,7}{2} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 350 \text{ nm}$$

Tiếp tục tính với bậc 3; 4 ta sẽ được các giá trị tương ứng của λ là 233 và 175 nm.

Ta có thể dùng kính lọc để loại đi ánh sáng ở những bậc không muốn có và dùng những phương pháp đặc biệt để kẻ vạch nhằm tăng lượng sáng có bậc phản xạ thấp hơn. Nếu b lớn hơn λ nhiều quá thì góc phản xạ sẽ tiến dần tới không đối với mọi λ và như vậy sẽ không còn khuếch tán. Mặt khác hàm số sin không thể lớn hơn 1, do đó một cách tử có b nhỏ hơn λ sẽ hoạt động như một cái gương ($m = 0$ sẽ là giá trị duy nhất dùng được) và lại cũng sẽ không có khuếch tán. Để sử dụng trong vùng VIS người ta thường dùng cách tử có từ 5000 đến 10000 vạch trên 1 cm.

Hiện nay đã có một số máy phổ quang dùng đến 2 bộ phận khuếch tán là 2 lăng kính hoặc 2 cách tử hoặc 1 lăng kính và một cách tử. Các đơn sắc kế kép này có độ khuếch tán lớn hơn và vì vậy với một khe nhất định độ phân giải phổ sẽ lớn hơn (tức dài sóng truyền qua bé hơn). Ngoài ra, các đơn sắc kế kép còn khử đi được lượng sóng tạp (sóng phản xạ của các bộ phận khác nhau trong máy phổ quang) có thể đi tới khe ra và gây sai số cho việc đo độ hấp thụ.

18.1.3. Ngăn đựng mẫu đo

Thông thường ngăn đựng mẫu đo là một khoang trống có gắn giá đỡ cuvet nằm trên đường đi của bức xạ truyền đi từ nguồn (hay đúng hơn từ mẫu trắng) để loại đi sự hấp thụ của dung môi đến detector. Giá đỡ được cấu tạo hoặc cho 1 cuvet dùng đo lần lượt mẫu trắng (hoặc dung dịch chuẩn) và mẫu nghiên cứu. Cách làm này tránh được sai số về chênh lệch bề dày của cuvet nhưng bất tiện và tốn thì giờ khi phân tích hàng loạt nhiều mẫu (phải lắp lại nhiều lần thao tác thay dung dịch và rửa tráng cuvet). Thông thường giá đỡ được cấu tạo cho 2 cuvet đặt song song, 1 cho mẫu trắng (hoặc dung dịch chuẩn) và 1 cho mẫu nghiên cứu. Trong trường hợp này phải chú ý đến những đôi cuvet có cùng những đặc tính hấp thụ, phản xạ và bề dày. Cần nhớ là nếu ta đọc được độ hấp thụ chính xác đến $\pm 0,5\%$ thì sự chênh lệch (nếu có) về bề dày của bình đo cỡ 1 cm phải $< 0,005$ cm. Thường khi mua máy ta đã được cung cấp những đôi cuvet các cỡ nhưng ngay những đôi này cũng có thể gây sai số nếu không được rửa sạch như nhau hoặc nếu để có vết ngón tay bám lên bề mặt truyền sáng vì những vết mờ cực nhỏ cũng có thể làm thay đổi đáng kể các đặc tính phản xạ và hấp thụ của bình đo (cuvet).

Từng thời kỳ phải kiểm tra lại các đôi cuvet và nếu thấy các đặc tính của chúng bị thay đổi thì cần chuẩn hóa lại.

Giá đỡ cuvet phải được gắn vào khoang của máy thế nào để cuvet thật vuông góc với đường sáng để tránh bớt thất thoát do phản xạ và các cuvet phải được đặt ở vị trí đúng như nhau trên đường sáng.

Cần đặc biệt lưu ý đến việc dùng các cuvet hình trụ (sẵn có vì rẻ tiền) vì khó đặt đúng chỗ và khó chọn đôi có bề dày như nhau.

Để đo ở miền sóng VIS ta có thể dùng cuvet bằng thủy tinh, còn nếu đo ở miền UV thì phải dùng cuvet bằng thạch anh hoặc silica nung chảy.

Về phần dung môi cũng cần chú ý rằng tuy đã dùng mẫu trắng để loại đi ảnh hưởng hấp thụ của dung môi nhưng vẫn phải chọn dung môi thật trong suốt trong miền sóng được đo để tránh hiện tượng năng lượng bị dung môi không đủ trong suốt hấp thụ mạnh và lượng sáng đến detector bị giảm đi nhiều.

18.1.4. Các detector

Detector là tên gọi chung của một loại thiết bị tiếp nhận không tin dưới dạng một

tín hiệu nào đó như điện, cơ, quang hoặc nhiệt... rồi chuyển hóa thành một tín hiệu tương ứng giúp người sử dụng nhận ra. Trong phương pháp đo quang thì tín hiệu cần tiếp nhận là các bức xạ điện từ có bước sóng khác nhau.

Đối với máy đo quang đơn giản thì mắt người là một detector, nhưng mắt người chỉ nhạy cảm với bức xạ có bước sóng từ 400 đến 700 nm đặc biệt là với bức xạ có bước sóng ~ 600 nm (màu vàng) và mắt người không thể phân biệt được hỗn hợp bức xạ có bước sóng khác nhau (ngay cả khi chỉ gồm 2 màu).

Trong các máy phổ quang hiện nay detector được dùng phổ biến là loại detector bức xạ có khả năng chuyển hóa tín hiệu quang thành tín hiệu điện nhờ một bộ biến năng. Yêu cầu cơ bản là tín hiệu đo được cuối cùng S phải tỉ lệ thuận với tín hiệu năng lượng bức xạ ban đầu P :

$$S \propto P \quad \text{hoặc} \quad S = kP$$

Hằng số k biểu thị độ nhạy của detector và detector càng có độ nhạy cao thì càng được dùng để đo những cường độ sáng càng bé. Tuy nhiên cần lưu ý rằng cả khi không có ánh sáng chiếu vào detector nhiều khi ta vẫn thấy có một tín hiệu điện nền, được gọi là dòng tối d tức là:

$$S = kP + d$$

Cách phổ biến thường dùng để loại trừ dòng tối là chỉnh tín hiệu để có $S = 0$ khi $P = 0$ trước mỗi phép đo. Cũng cần lưu ý rằng trong thực tế rất khó xác định được hằng số k vì phải cần đến một nguồn sáng chuẩn và phải tính toán được mọi thất thoát giữa nguồn và detector. Ngoài ra k lại còn biến đổi theo bước sóng. Tuy vậy trong thực tế ta thường không cần để ý đến k vì ta không đo trực tiếp P mà lại đo $A = \log P_0/P$. Như vậy khi đo mẫu trắng (hay chất chuẩn) ta được tín hiệu $S_0 = kP_0$ và khi đo chất nghiên cứu được $S = kP$ thì độ hấp thụ sẽ là:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \frac{\log S_0/k}{\log S/k} = \log \frac{S_0}{S}$$

Tùy khả năng chuyển hóa tín hiệu của detector mà ta có thể có các detector quang điện (chuyển hóa tín hiệu quang thành tín hiệu điện) rất được sử dụng phổ biến trong nhiều máy phổ quang hiện đại và các detector nhiệt điện (chuyển hóa được tín hiệu nhiệt thành tín hiệu điện)...

18.2. Cấu tạo của một máy đo độ hấp thụ quang

Trước khi xét cụ thể cấu tạo của một máy đo độ hấp thụ quang nào đó ta cần nhận thức rõ ràng cho đến hiện nay đã có rất nhiều kiểu máy đo với giá cả rất khác nhau, từ một vài triệu đồng đến hàng tỉ đồng. Như vậy, tùy hoàn cảnh cụ thể của từng trường hợp mà ta có thể tiếp xúc với loại máy này hoặc máy kia. Vì thế trong phạm vi tài liệu này ta không thể giới thiệu được đủ đại diện của các kiểu máy mà chỉ có thể giới thiệu một kiểu phổ biến nào đó để làm thí dụ cụ thể.

Trước hết, về các kiểu máy ta có thể tạm thời phân loại như sau.

- Kiểu máy dùng toàn bộ phổ khả kiến (VIS) của nguồn để đo màu "tổng hợp" của đối tượng nghiên cứu, được gọi chung là máy so màu (sắc kế).
- Kiểu máy dùng kính lọc để chọn sóng thích hợp cho từng đối tượng nghiên cứu

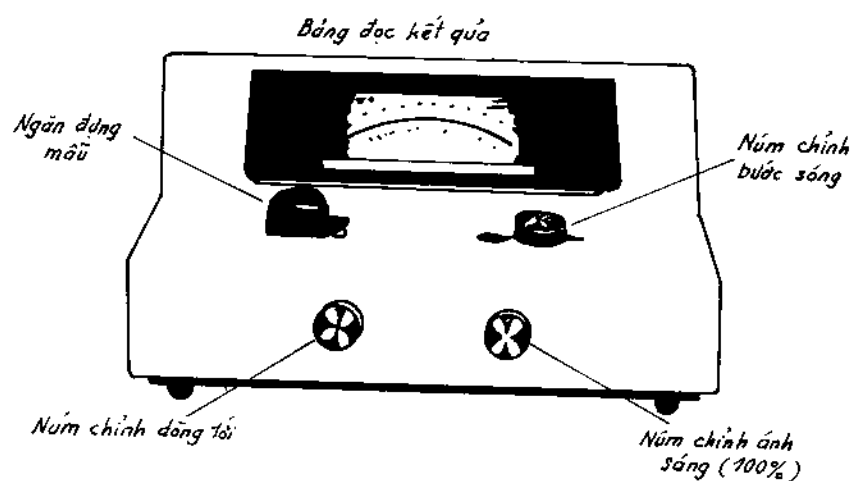
được gọi chung là máy so màu dùng kính lọc (quang kế có kính lọc).

- Kiểu máy dùng detector quang điện để đo năng lượng bức xạ ở một hoặc nhiều bước sóng đều được gọi là máy quang phổ (quang phổ kế).

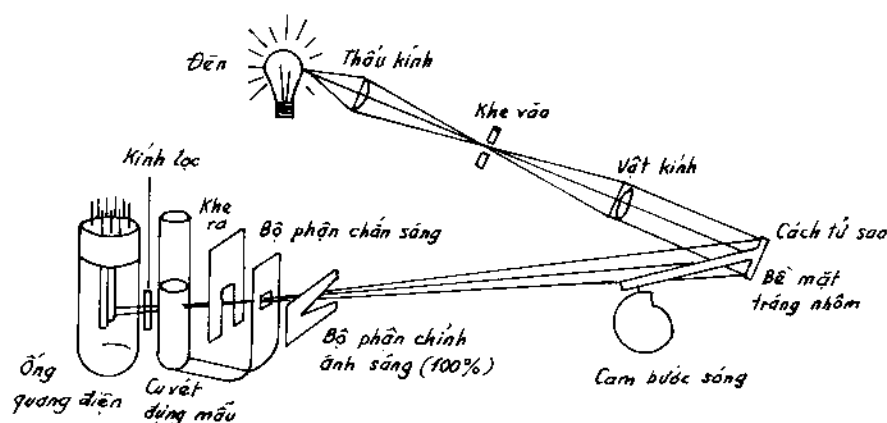
- Kiểu máy dùng bộ khuếch tán (lăng kính hoặc cách tử hoặc cả hai) để tách được bức xạ thành những dải sóng hẹp đơn sắc đều được gọi chung là máy phổ quang (phổ quang kế).

Sơ đồ tổng quát của mọi kiểu máy đã được trình bày ở phần đầu chương này. Bây giờ ta xét cụ thể một thí dụ là máy phổ quang đơn giản được dùng rất rộng hiện nay là máy Spectronic 20 - có dạng ngoài (A) và sơ đồ quang học (B) được vẽ ở hình 18.6 dưới đây.

Nguồn sáng trong máy là một đèn tóc vonfam. Bức xạ sẽ đi qua hệ thấu kính và khe vào tới một cách tử phân xạ sao để được khuếch tán thành nhiều dải có bước sóng khác nhau. Núm chỉnh bước sóng (cam bước sóng) sẽ giúp ta chọn được bước sóng thích



A. Dạng ngoài của máy Spectronic.



B. Sơ đồ quang học của máy Spectronic

Hình 18.6. Dạng ngoài (A) và sơ đồ quang học (B) của máy Spectronic (R) 20.

hợp cho phép đo đi qua khe ra tới mẫu đo. Ngăn đế mẫu của máy này có thể dùng được cho các cuvet hình trụ và cả cho các ống nghiệm rẽ tiền với điều kiện các ống đem dùng phải thật đồng nhất. Cuối cùng bức xạ sẽ đi tới detector là một ống quang điện để chuyển hóa tín hiệu quang thành tín hiệu điện, được khuếch đại lên rồi đưa vào sơ đồ cầu có thước chia độ theo thang độ truyền qua tuyến tính (từ 0 đến 100%) và theo thang độ hấp thụ phi tuyến tính.

Khi dùng ống quang điện nhạy cảm với màu xanh thì máy sẽ hoạt động được trong khoảng bức xạ có bước sóng từ 340 đến 650 nm còn nếu dùng ống quang điện nhạy cảm với màu đỏ thì ta có thể mở rộng khoảng bức xạ đến cỡ bước sóng 950 nm nhưng cần dùng thêm kính lọc đỏ cho khoảng mở rộng này.

Máy này rẽ tiền, dễ thao tác nhưng có độ chính xác không cao lắm $1 \pm 2\%$. Muốn có những độ chính xác cao hơn ta cần có những máy hiện đại hơn. Đến nay tại nhiều cơ sở nghiên cứu đã có những máy với hai nguồn sáng (một nguồn là đèn hiđrô hoặc đèn đơteri để cho bức xạ vùng tử ngoại và một nguồn là đèn vonfam để cho bức xạ khả kiến) có thể hoạt động trong khoảng bức xạ có bước sóng từ 190 đến 1000 nm và có thể cho qua những dải sóng hẹp đến tận 0,5 nm. Tín hiệu đo được có thể tự động hóa và tự ghi khiến người phân tích có thể có ngay được kết quả ở dạng cần có (thí dụ dưới dạng nồng độ). Tuy nhiên, những máy này thường có giá thành rất cao nên không phải cơ sở nào cũng có thể đủ điều kiện mua sử dụng.

18.3. Các ứng dụng

18.3.1. Ứng dụng công nghiệp

Phương pháp phổ quang được ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp vì khả năng cho kết quả nhanh và khá chính xác (đến $1 \pm 2\%$), lại áp dụng được cho khoảng giá trị rộng của chất phân tích. Bảng 18-2 liệt kê một số ứng dụng quan trọng.

Trong thực tế phân tích để nâng cao độ chính xác và loại trừ ảnh hưởng của các chất cản người ta thường dùng những mẫu chuẩn có chứa hàm lượng chất cần nghiên cứu đã được biết chính xác, đồng thời có chứa những lượng tương đương các thành phần có trong mẫu chất đem đo. Trong trường hợp này ta sẽ không còn phải lưu ý đến việc pha loãng nhiều hoặc ít, không cần tính đến độ hấp thụ phân tử của chất nghiên cứu nếu dùng cùng loại cuvet để đo với mẫu có khối lượng như nhau ta sẽ có cách tính vô cùng đơn giản mà vẫn đảm bảo độ chính xác chấp nhận được. Chẳng hạn, trong những điều kiện trên, để xác định mangan trong thép, ta sẽ có mối quan hệ tỉ lệ thuận giữa độ hấp thụ của dung dịch pemanganat với độ bách phân của Mn vì lúc này:

Độ hấp thụ đo được của dung dịch mẫu nghiên cứu là $A_x = k(\% \text{ Mn}_x)$ và độ hấp thụ đo được của dung dịch mẫu chuẩn chứa Mn là: $A_{ch} = k(\% \text{ Mn}_{ch})$ từ đó ta rút được thành phần phần trăm của Mn trong chất nghiên cứu là:

$$\% \text{ Mn}_x = \frac{A_x}{A_{ch}} \cdot \% \text{ Mn}_{ch}$$

Thí dụ nếu mẫu chuẩn chứa 0,243% Mn có độ hấp thụ là 0,479 và mẫu chất nghiên cứu được xử lí trong những điều kiện tương tự có độ hấp thụ là 0,452 thì độ bách phân của Mn trong chất nghiên cứu sẽ là:

$$\% \text{Mn} = \frac{0,452}{0,479} \times 0,243\% = 0,229\%$$

Bảng 18.2. Một số ứng dụng của phương pháp phổ quang trong công nghiệp

Công nghệ	Đối tượng nghiên cứu	Chất cần phân tích	Thuốc thử dùng	Bước sóng đo, nm
Dược phẩm	Chất kháng sinh	Clotetraxycin	Tạo vòng càng với Th	405
	Chất kháng sinh	Streptomycin	Axit picric	525
	Chất kháng sinh	Penicilin	Hydroxylamin, Fe	485, 515, 622
	Các hormon	Cortison	Phenylhydrazin, H ₂ SO ₄	410
Thực phẩm	Bột mì	Fe	o-phenantrolin	520
	Thịt	Nitrit	α-naphthylamin, ax-sunfanilic	520
	Thịt	Nitrat	Bruxin ancaloit	425
Phân bón	Phân bón	P tổng	Molipdovanadat	420
Sơn	Chất màu	Ti	H ₂ O ₂	410
Thủy tinh	Hỗn hợp đất hiếm	Nd, Dy	-	865(Nd), 915(Dy)
Kim loại	Đồng thau	Al	Sulfaso crom	665
	Đồng thiếc	Be	ax. p-sunfophenylazosalicilic	450
	Nhôm	V	ax.tungstovanadophosphoric	440
	Thép	Mn	KIO ₄	525
	Thép	Ti	Tiron	420
	Thép	Nb	Brompyrogallol đỏ	610

18.3.2. Ứng dụng môi trường

Đối với việc phát hiện, kiểm soát và loại trừ các chất ô nhiễm trong môi trường của chúng ta, cụ thể là không khí, nước, thực phẩm và những chất liệu ta có tiếp xúc, thì việc phân tích có vai trò đặc biệt quan trọng. Các phương pháp phân tích ứng dụng cho môi trường cần có độ nhạy cao vì nhiều chất ô nhiễm với hàm lượng bé (cỡ phần triệu - ppm -, phần tỷ -ppb-, thậm chí phần ngàn tỉ - ppt-) đều đã có thể gây bệnh hoặc tạo mùi, vị khó chịu cho nguồn nước uống. Cùng với yêu cầu về độ nhạy, các phương pháp phân tích dùng trong môi trường còn cần có độ chọn lọc cao, vì các chất ô nhiễm có mặt trong môi trường thường tồn tại cùng với những lượng rất lớn các thành phần chủ yếu của môi trường như nitơ và oxi trong không khí, nước trong các nguồn nước... và các thành phần này còn có thể chứa nhiều tạp chất khác nữa có thể gây cản hoặc cung cấp những tín hiệu có thể lẫn át tín hiệu của chất cần phân tích.

Tuy có yêu cầu cao về độ nhạy và độ chọn lọc nhưng các phương pháp phân tích ứng dụng cho môi trường lại không có yêu cầu cao về độ chính xác vì trong phạm vi này vấn đề quan trọng là sự phát hiện ra độc tố trong đối tượng nghiên cứu còn về liều lượng thì tùy thuộc chất cụ thể mà có yêu cầu về lượng tối đa cho phép chứ không cần xác định thật chính xác là trong đối tượng này có 5 hay 10 ppb độc tố. Vì vậy phương pháp phổ quang hiện vẫn còn là một trong những phương pháp cơ bản được sử dụng trong nghiên cứu môi trường. Dưới đây là bảng liệt kê (bảng 18.3) một số thí dụ trong phân tích môi trường bằng phổ quang.

Bảng 18.3. Ứng dụng của phương pháp phổ quang trong phân tích môi trường

Chất cần phân tích	Thuốc thử và/hoặc phương pháp sử dụng	λ (nm)
<i>Không khí:</i>		
As	bạc diethylthiocacminat	538
HCHO	<i>p</i> -rosanilin	570
H ₂ S	FeCl ₃ , dimetyl- <i>p</i> -phenylenđiamin	670
NH ₃	thuốc thử Nessler (K ₂ HgI ₄)	450
NO, NO ₂	axit sunfanilic, N-1-naphtyl-etilendiamin-2HCl	550
Pb	ditizon (phức Pb được chiết vào 1,1,1-triclo-etan)	510
SO ₂	<i>p</i> -rosanilin	569
<i>Nước:</i>		
Al	brompirogallol, phương pháp dòng chảy FIA	623
clorua	SCN ⁻ của Hg(SCN) ₂ bị Cl ⁻ loại đi, Fe (III)	480
Cr (VI)	diphenylcacbazit	540
Cu	khử đến Cu(I), disunfonat batocuproin	480
Fe	<i>o</i> -phenantrolin	510
NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	sunfanilamit, N-1-naphtyl-etilendiamin-2HCl	520
phenol	ferixyanua kiềm, 4-amin-antipirin	460, 510
photphat	amonit molipdat, khử thành màu xanh molipđen	700
Si	amonit molipdat, che photphat bằng axit oxalic	410

18.3.3. Các ứng dụng khác**a) Ứng dụng trong y học**

Ngày nay việc sử dụng các thông số về các chất có trong một số dịch của cơ thể: máu, nước tiểu, dịch dạ dày, dịch tủy... để chẩn đoán tình trạng bệnh lý của con người đã thành rất phổ biến và hầu như không thể thiếu và đó cũng là đối tượng của một bộ phận hóa phân tích - hóa học lâm sàng. Phương pháp phổ quang là rất phù hợp trong việc xác định hầu hết các thông số này.

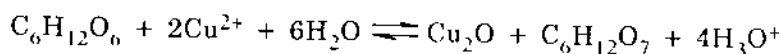
Dưới đây là bảng liệt kê một số thí dụ phổ biến (bảng 18-4):

Bảng 18.4. Ứng dụng của phương pháp phổ quang trong y học

Chất cần phân tích	Thuốc thử và/hoặc phương pháp sử dụng	λ (nm)
bilirubin	axit sunfanilic đã được diazo hóa	540
cholesterol	anhydrit axetic - H ₂ SO ₄	625
glucozo	khử Cu(II) → Cu(I); Cu(I) khử axit photphomolipdic	420
glucozo	<i>o</i> -toluidin	635
photphat (vô cơ)	Na ₂ MoO ₄ , <i>p</i> -metylaminophenol	700
nitơ urê	men ure, Na ₂ WO ₄ , thuốc thử Nessler	490

Ta có thể cụ thể hóa một thí dụ về glucozo trong máu:

Cho mẫu tác dụng với Cu(II), glucozo trong máu sẽ khử Cu(II) về Cu(I) theo phản ứng:



Vì phản ứng không hoàn toàn nên phải có thời gian tiếp diễn (8 phút) và phải dùng phương pháp đường chuẩn trong thực nghiệm. Sau phản ứng này ta thêm axit photphomolipdic vào để Cu(I) khử thành màu xanh molipđen và dung dịch thu được sẽ được đem đo ở 420 nm.

Hiện nay việc phân tích đơn lẻ bằng từng phương pháp hóa học riêng cho từng đối tượng đã không còn được dùng phổ biến vì không đáp ứng kịp nhu cầu của bệnh nhân. Ở nhiều bệnh viện, nhất là những bệnh viện lớn, hiện đã có những phòng xét nghiệm được trang bị hiện đại bằng những công cụ phân tích tự động có thể thuộc loại đơn (chỉ phân tích một loại chất) hoặc loại đa năng (phân tích được đồng thời nhiều loại chất trong một mẫu thử) với số lượng hàng trăm mẫu/giờ.

b) *Ứng dụng trong tội phạm học*

Hóa học phân tích nói chung và phương pháp phổ quang nói riêng đều đóng vai trò khá quan trọng trong phạm trù tội phạm học. Việc phân tích các mẫu tóc, mẫu máu hoặc các mẫu được phẩm... có thể cung cấp những chứng cứ phạm tội hoặc ngoại phạm cho pháp lí. Ở đây độ chính xác, độ nhạy và độ nhanh của các phương pháp phân tích thích hợp cần phải được lưu ý đúng mức. Ngoài ra, các phương pháp áp dụng ở đây còn cần được chú ý đến tính chất hợp pháp nữa tức là phải sử dụng những phương pháp đã được thừa nhận là có tư cách pháp nhân để các kết quả phân tích đưa ra đáng được coi là bằng chứng.

CHƯƠNG 19

PHƯƠNG PHÁP PHỔ HUỲNH QUANG PHÂN TỬ

19.1. Đại cương về phương pháp phổ huỳnh quang phân tử

Dưới tên phương pháp phổ huỳnh quang ta có thể hiểu đó là tập hợp những phương pháp phổ huỳnh quang, lân quang và hóa quang phân tử. Trong mỗi phương pháp các phân tử chất phân tích đều được kích hoạt để tạo ra những phân tử có phổ phát xạ có khả năng cung cấp những thông tin cho phân tích định tính và định lượng. Vì vậy các phương pháp này đều được gọi chung là phương pháp phát quang.

Hiện tượng phát huỳnh quang và lân quang đều giống nhau ở chỗ các phân tử đều bị kích hoạt do hấp thụ photon và vì thế chúng được gọi chung là hiện tượng phát huỳnh quang. Sự khác nhau giữa chúng là trong hiện tượng phát huỳnh quang thì các chuyển biến năng lượng điện tử không có liên quan với sự thay đổi spin điện tử và vì vậy có đời sống rất ngắn ($< 10^{-5}$ giây), hầu như là tắt ngay, còn trong hiện tượng phát lân quang thì các chuyển biến năng lượng luôn đi kèm theo quá trình biến đổi spin điện tử và như vậy bức xạ tồn tại lâu hơn (thường là vài giây hoặc lâu hơn nữa), dễ phát hiện.

Trong đa số trường hợp phát quang, dù là phát huỳnh quang hoặc phát lân quang, bức xạ phát ra đều có bước sóng dài hơn so với bước sóng của bức xạ đã dùng để kích thích.

Trong hiện tượng phát hóa quang thì các phân tử kích hoạt được hình thành do quá trình phản ứng hóa học, có thể đó là sản phẩm của phản ứng hóa học giữa chất phân tích với thuốc thử thích hợp (thường là những chất oxi hóa mạnh như ôzôn hoặc hidro peoxit) và phổ đặc trưng thu được là của sản phẩm oxi hóa của chất phân tích; có thể đó là những hiệu ứng phụ có liên quan đến phản ứng hóa quang và hiệu ứng gián tiếp

này có thể được dùng làm thông số phân tích.

Trong phạm vi sách này chúng ta chỉ xét đến những vấn đề đại cương của các phương pháp huỳnh quang như đã được giới thiệu ở trên và chỉ hạn chế tác nhân kích thích là bức xạ điện từ.

Cần phải nói ngay rằng một trong những tính chất hấp dẫn của các phương pháp huỳnh quang là chúng đều có độ nhạy cao và có giới hạn phát hiện bé hơn từ 10 đến 1000 lần so với những phương pháp phổ hấp thụ khác. Giới hạn phát hiện của các phương pháp huỳnh quang thường có giá trị đến con số phần tỉ (ppb). Một ưu điểm nữa của các phương pháp này là chúng đều có độ tuyến tính trong khoảng nồng độ khá rộng và chúng đều có độ chọn lọc cao hơn.

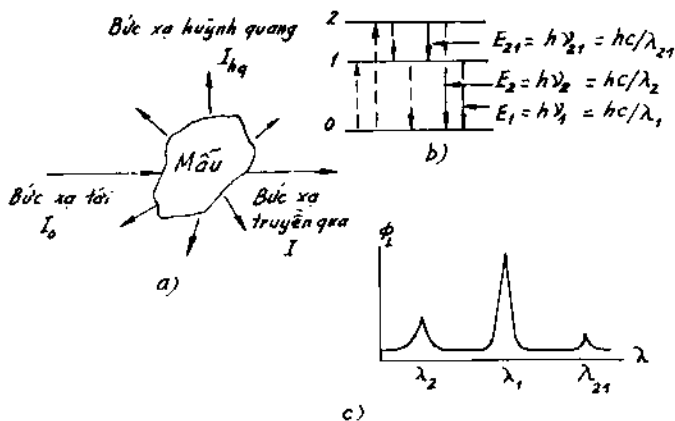
Việc đo cường độ phát huỳnh quang như vậy sẽ cho phép ta xác định được những lượng vết của nhiều chất vô cơ hoặc hữu cơ. Đa số các phương pháp huỳnh quang đều được tiến hành trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn ngoại nên các mẫu phân tích nếu là chất rắn thì cần phải được hòa tan. Cũng có thể đo cường độ phát huỳnh quang cho các pha khí hoặc rắn nhưng sẽ không được xét đến trong phạm vi sách này.

19.2. Nguyên tắc chung

Để thực hiện việc xác định một chất nào đó bằng phương pháp phổ huỳnh quang phân tử người ta thường dùng máy đo huỳnh quang hoặc quang phổ kế huỳnh quang. Các loại máy này thường không đắt lắm và có thể cung cấp được giới hạn phát hiện đủ bé nếu nguồn năng lượng bức xạ kích thích đủ lớn.

Có thể hình dung khái quát về phương pháp huỳnh quang phân tử như hình 19.1

Chất phân tích hấp thụ bức xạ từ ngoài (19.1a) sẽ bị kích thích tới trạng thái 1 hoặc trạng thái 2. Các phần tử bị kích thích có thể giải phóng năng lượng dư bằng cách phát ra photon (huỳnh quang H) hoặc bằng các quá trình không bức xạ (biểu diễn bằng các đường chấm trên hình 19.1b). Hiện tượng phát xạ là đẳng hướng (hình 19.1a) và các tần số phát ra sẽ tương ứng với hiệu năng lượng giữa các mức (hình 19.1c).



Hình 19.1. Sơ đồ khái quát về phương pháp huỳnh quang phân tử.

Nếu ta chiếu xạ mẫu bằng một dòng bức xạ đơn sắc chứa photon có năng lượng ứng với hiệu năng lượng cần thiết cho quá trình hấp thụ thì một phần của cường độ bức xạ tới I_0 sẽ bị hấp thụ và cường độ bức xạ truyền qua I sẽ nhỏ hơn cường độ bức xạ tới I_0 .

Trong những điều kiện nhất định, cường độ bức xạ huỳnh quang I_h sẽ tỉ lệ thuận với cường độ bức xạ hấp thụ ($I_0 - I$) theo:

$$I_h = k(I_0 - I) \quad (19.1)$$

Hằng số k phụ thuộc vào chất phân tích và môi trường và có quan hệ với hiệu suất phát ra photon của nguyên tử hoặc phân tử khi từ trạng thái kích thích trở về trạng thái cơ bản. Cường độ bức xạ truyền qua có quan hệ với nồng độ chất phân tích theo định luật Beer là:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C} \quad (19.2)$$

Thế phương trình 19.2 vào phương trình 19.1 ta được:

$$I_h = kI_0(1 - 10^{-\epsilon l C}) \quad (19.3)$$

Phương trình 19.3 có thể được triển khai thành chuỗi Taylor để cho kết quả là:

$$I_h = kI_0 \left[2,303 \epsilon l C - \frac{(2,303 \epsilon l C)^2}{2} + \dots \right] \quad (19.4)$$

Với $\epsilon l C \leq 0,01$ thì các số hạng có bậc cao trong chuỗi sẽ có giá trị bé hơn 1% so với I_h nên đều có thể bỏ qua và như vậy thì:

$$I_h = 2,303 kI_0 \epsilon l C \quad (19.5)$$

Tóm lại, trong điều kiện nồng độ bé (tức là có độ hấp thụ nhỏ, với $\epsilon l C < 0,01$) thì cường độ bức xạ huỳnh quang sẽ tỉ lệ thuận với nồng độ chất phân tích và với cường độ bức xạ tới I_0 . Đây là chỗ dựa của phương pháp huỳnh quang phân tử dùng xác định nồng độ C của chất phân tích theo cường độ huỳnh quang I_h .

19.3. Công cụ trong phương pháp huỳnh quang phân tử

Về nguyên tắc, các công cụ dùng trong phương pháp huỳnh quang phân tử cũng bao gồm các bộ phận cơ bản giống như trong phương pháp hấp thụ, tức là cũng gồm có nguồn bức xạ (kích thích), bộ chọn sóng, ngăn đựng mẫu và detector.

19.3.1. Nguồn kích thích

Trong những điều kiện nhất định như đã nêu trên, tín hiệu phát quang tỉ lệ thuận với cường độ bức xạ tới. Vì vậy nguồn kích thích lý tưởng phải là nguồn bức xạ có độ sáng mạnh, bền và có bước sóng thích hợp. Với các nguồn sáng thông dụng ta có thể dùng gương hoặc thấu kính để khuếch đại bức xạ.

Đối với những máy đo huỳnh quang đơn giản thì đèn hồ quang thủy ngân có áp suất thấp là nguồn bức xạ phổ biến nhất. Những vạch sáng ở 254, 312 và 365 nm là những bước sóng kích thích phù hợp cho nhiều phân tử. Những đèn này có thể được phủ photpho để dịch bước sóng đến những giá trị lớn hơn (thường là từ 254 đến 280 nm) nhưng độ sáng có bị giảm đi.

Trong các máy phổ huỳnh quang thương mại thì nguồn bức xạ kích thích phổ biến là đèn hồ quang xenon áp suất cao từ 75 - 450 W. Người ta cũng hay dùng các đèn cao áp thủy ngân và đèn thủy ngân - xenon. Độ sáng của đèn Hg thường mạnh hơn nhiều so với đèn Xe ở cùng bước sóng. Đèn hồ quang cần có nguồn năng lượng có khả năng cung cấp 15÷30 V ở 5÷20 A.

Cũng cần biết rằng nguồn bức xạ lý tưởng cho phương pháp huỳnh quang phân tử

là bức xạ lade nhưng hiện nay loại nguồn này vẫn chưa thấy có nhiều trên thị trường trừ những trường hợp được chỉ định để đo thời gian sống trong một số phòng thí nghiệm. Lí do đơn giản là loại nguồn này thường đắt hơn, phức tạp hơn, khó bảo quản hơn mà lại kém ổn định hơn.

19.3.2. Bộ phân chọn sóng

Yêu cầu chung của việc chọn lọc bức xạ là phải khuếch đại được tín hiệu huỳnh quang và giảm thiểu tín hiệu nền. Để tránh khỏi nhìn thấy trực tiếp nguồn bức xạ khuếch tán đàn hồi thì khoảng bước sóng có được do kích thích và bước sóng cần lọc phải không phủ nhau. Việc dùng các nguồn sáng liên tục để làm tăng dải sóng kích thích có cái lợi là làm tăng được cường độ bức xạ tới. Thông thường thì dải sóng kích thích rộng hơn dải sóng hấp thụ.

Vì vùng phát xạ thường rộng (từ 20 đến 100 nm) nên nếu tăng dải lọc phát xạ thì tín hiệu huỳnh quang sẽ lớn hơn. Có thể điều chỉnh hiện tượng này để phân biệt sự huỳnh quang của chất phân tích với huỳnh quang nền và tán xạ Raman.

Kính lọc thường được dùng chọn sóng vì có thể đạt hiệu suất cao gấp 10-100 lần so với đơn sắc kế. Dùng kính lọc giao thoa có dải lọc hẹp sẽ tạo được độ chọn lọc cao hơn so với kính lọc hấp thụ. Nói chung khi dùng kính lọc nên chọn loại ít có khả năng phát huỳnh quang. Nếu muốn có độ chọn lọc cao hơn nữa ta có thể sử dụng tổ hợp 2 (hoặc nhiều) kính lọc để có dải lọc hẹp hơn.

Thông thường trong các máy phổ huỳnh quang người ta hay dùng các đơn sắc kế có độ phân giải trung bình.

Trong phân tích định lượng người ta hay dùng khe khá rộng (0,5 đến 2mm) và dải phổ lọc tương đối rộng (4 đến 20 nm) để làm tăng cường độ bức xạ huỳnh quang phát hiện được vì khe rộng sẽ làm tăng được diện tích nguồn kích thích còn dải phổ lọc rộng sẽ làm tăng khoảng bước sóng kích thích tới mẫu hoặc khoảng bước sóng phát xạ thấy được. Để có hiệu ứng quang học lớn nhất thì khoảng bước sóng ở đơn sắc kế kích thích là 300 - 400 nm và ở đơn sắc kế phát xạ là 450 - 550 nm.

19.3.3. Ngăn đựng mẫu

Cũng như trong các công cụ đo độ hấp thụ phân tử, ngăn đựng mẫu ở đây phải là nơi thuận tiện để có thể đặt và giữ được một hoặc nhiều mẫu, có thể điều chỉnh, giám sát nhiệt độ của mẫu và có thể khuấy trộn mẫu khi cần.

Bình đựng mẫu có thể gồm nhiều loại. Các máy đo huỳnh quang đơn giản thường dùng loại bình đựng hình tròn như kiểu ống nghiệm. Loại bình đựng chuẩn thường có hình vuông (1 x 1 x 4,5 cm) được mài nhẵn cả 4 mặt chứ không chỉ nhẵn 2 mặt đối diện nhau như trong các bình đựng dùng đo độ hấp thụ. Tuy trong một số phép đo ta có thể dùng bình đựng bằng loại thủy tinh thường nhưng tốt hơn vẫn nên dùng loại bình được chế tạo bằng vật liệu silica tổng hợp nung chảy có chất lượng cao.

19.3.4. Máy thu tín hiệu - Detector

Do cường độ phát xạ huỳnh quang thường là thấp nên nhiều detector thông dụng không thể được sử dụng ở đây. Vì vậy người ta thường phải dùng đến ống nhân quang trong nhiều phép đo ở bước sóng nhất định hoặc trong các thí nghiệm có độ quét bé. Dùng detector đa kênh nối với quang phổ kế phát xạ ta có thể thu được những phổ phát

xạ đầy đủ trọn vẹn. Cách làm này có lợi trong việc nghiên cứu động học và trong các phép đo hóa quang, khi nồng độ các chất phát quang bị biến đổi theo thời gian. Cho đến nay các máy phổ huỳnh quang đa kênh vẫn chưa được sử dụng phổ biến như các máy quang phổ đa kênh.

19.4. Ứng dụng của phương pháp phổ huỳnh quang phân tử

Phương pháp phổ huỳnh quang phân tử có thể được sử dụng trong phân tích định tính cũng như trong phân tích định lượng.

19.4.1. Ứng dụng trong phân tích định tính

Nói chung phương pháp phổ huỳnh quang phân tử không được xem là công cụ tốt dùng cho phân tích định tính vì thường các phân tử có cấu trúc khác nhau không nhiều đều có những đặc điểm về phổ giống nhau, khó phân biệt. Tuy vậy, hiện nay đã có sẵn rất nhiều phổ chuẩn về huỳnh quang kích thích cũng như huỳnh quang phát xạ của rất nhiều phân tử có thể dùng đối chiếu với các chất phân tích để nhận ra những chất cần tìm ở nồng độ rất thấp. Trong công nghệ quang học phương pháp này đã được ứng dụng để phân loại thủy tinh, để đánh giá chất lượng giấy hoặc để kiểm tra thành phần phối liệu nhựa, để chọn và phân loại kim cương, đá quý...

Trong phân tích môi trường phương pháp phổ huỳnh quang được dùng làm công cụ pháp lý để nhận biết hiện tượng tràn dầu vì cấu trúc dao động của các hidrocarbon đa vòng trong dầu là dấu ấn dễ nhận biết được trong phổ huỳnh quang.

19.4.2. Ứng dụng trong phân tích định lượng

Trong phân tích định lượng, phương pháp huỳnh quang có độ nhạy cao nên rất thích hợp cho việc xác định các tạp chất vi lượng với nồng độ bé (khoảng 10^{-5} đến $10^{-6}\%$) và sai số tương đối khoảng 5-7%.

19.4.2.1. Với các chất vô cơ

Tuy đã có nhiều phương pháp huỳnh quang được đề xuất dùng cho các ion kim loại nhưng chỉ có số ít trong những phương pháp này được áp dụng thường nhật vì chỉ có một số ít các ion kim loại không tạo vòng, chủ yếu là các ion Ce (III), Tb (III), Eu (III) và các actinid UO_2^{2+} , Th (I)... mới có khả năng phát quang đáng kể trong dung dịch.

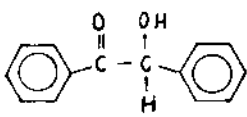
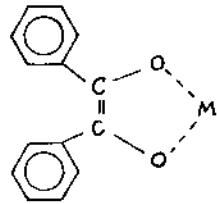
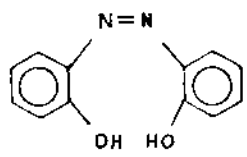
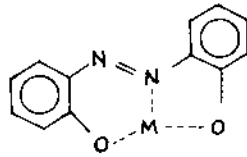
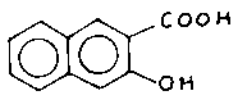
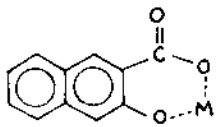
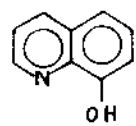
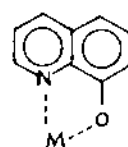
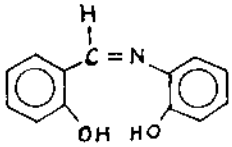
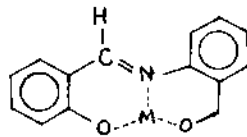
Nhiều thuốc thử vô cơ có khả năng làm tăng độ phát quang của các ion kim loại, thí dụ như ion uranyl trong axit photphoric đặc sẽ phát quang mạnh hơn nhiều, hoặc như các ion Tl (I), Sn (II), Pb (II), As (III)... trong HCl và HBr đặc đều phát quang. Khả năng phát quang thường tăng khá nhiều ở nhiệt độ thấp ($\leq 77\text{ K}$)

Đa số các phương pháp định lượng huỳnh quang vô cơ đều dựa trên việc hình thành những hợp chất vòng càng phát quang với các phối tử không phát quang. Dưới đây là một số thuốc thử thông dụng (bảng 19.1).

Thường các hợp chất tạo với ion kim loại có số nguyên tử thấp (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) đều có giới hạn phát hiện rất bé, chẳng hạn có thể phát hiện Al^{3+} trong khoảng nồng độ từ 0,1 đến 1 nanogram/ml.

Các phương pháp xác định Se trong các chất sinh học bằng 3,3'-diaminobenzidin, xác định B bằng 4'-cloro-2-hidroxi-4-metyloxibenzophenon và xác định Be bằng morin cũng là những phương pháp thông dụng.

Bảng 19.1. Một số thuốc thử thông dụng trong phương pháp huỳnh quang phân tử

Tên gọi	Cấu trúc phối tử	Cấu trúc vòng càng
Benzoin	 (dạng keto)	
2,2'-Đihydroxiazobenzen		
Axit 2-hidroxi-3 naphtoic		
8-Hidroxiquinolin		
Salixyliden-aminophenol		

19.4.2.2. Với các chất hữu cơ

Phương pháp phổ huỳnh quang phân tử được dùng nhiều trong việc định lượng các chất hữu cơ nhất là trong phạm vi lâm sàng, sinh hóa và môi trường vì ở đây luôn cần xác định những nồng độ rất bé ($\leq 1\mu\text{g/l}$) với những lượng mẫu nhỏ (như trong huyết thanh của trẻ sơ sinh).

Nhiều hợp chất sinh hóa có khả năng phát quang ở nhiệt độ phòng như: tyrosin, tryptophan, phenylalanin... là những axit amin; các vitamin: A, B₂, B₆, B₁₂, E và axit folic; các dược phẩm: quinin, salixilat, tetracyclin, bacbituran đều có thể được định lượng sau khi tách chúng ra khỏi các chất có ảnh hưởng cản trở mạnh.

Với những chất không phát quang có thể thực hiện những phản ứng chọn lọc với những thuốc thử có tính chất phát quang tự nhiên, chẳng hạn như H₂SO₄ đối với các estrogen và các corticosteroid, o-phthaldehit đối với các axit amin, Fe(CN)₆³⁻ hoặc Hg²⁺ đối với thioamin, phenyldiamin đối với axit ascorbic...

Phương pháp phân tích huỳnh quang thường được ứng dụng trong phân tích môi trường để xác định một số hidrocarbon thơm nhất là những hidrocarbon thơm đa vòng như crysen, perylen, pyren, fluoren và 1,2-benzofluoren. Những chất này được thải ra môi trường khi đốt các nhiên liệu hóa thạch và đa số chúng đều là những chất có khả năng gây ung thư.

CHƯƠNG 20

PHƯƠNG PHÁP PHỔ PHÁT XẠ NGUYÊN TỬ

20.1. Đặc điểm của phương pháp

Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử được Busen và Kirchhoff phát minh vào giữa thế kỷ thứ 19 (vào năm 1858). Từ khi được phát minh phương pháp phổ phát xạ nguyên tử đã có đóng góp quan trọng vào sự tìm ra các nguyên tố hóa học mới vào giai đoạn cuối thế kỷ 19 đầu thế kỷ 20. Phương pháp được ứng dụng vào các mục đích phân tích định tính, bán định lượng và định lượng hầu hết các kim loại và nhiều nguyên tố phi kim như P, Si, As, C và B với độ nhạy thường đến cấp hàm lượng 0,001% hoặc hàm lượng thấp hơn. Một nét hết sức đặc thù của phương pháp phổ phát xạ nguyên tử là có thể phân tích được nhiều nguyên tố trong một lần phân tích và có thể phân tích các nguyên tố trong các đối tượng ở rất xa dựa vào ánh sáng phát xạ từ các đối tượng đó.

20.2. Sự tạo thành phổ phát xạ nguyên tử

20.1.1. Nguồn gốc phổ phát xạ nguyên tử

Phương pháp phổ phát xạ nguyên tử dựa vào việc đo bước sóng, cường độ và các đặc trưng khác của các bức xạ điện từ do các nguyên tử hay ion ở trạng thái hơi phát ra. Việc phát các bức xạ điện từ trong miền ánh sáng quang học của các nguyên tử là do sự thay đổi trạng thái năng lượng của nguyên tử. Theo học thuyết cấu tạo nguyên tử, các nguyên tử chỉ có thể có một số mức năng lượng gián đoạn $E_0, E_1, E_2, \dots$ mà không có các trạng thái năng lượng trung gian thí dụ giữa E_0 và E_1 hoặc giữa E_1 và E_2 v.v.. Trong điều kiện bình thường các nguyên tử ở trạng thái năng lượng cơ bản. Khi cấp năng lượng cho nguyên tử bằng một biện pháp nào đó thí dụ do sự va chạm với các điện

tử chuyển động nhanh hoặc bằng nguồn nhiệt có nhiệt độ cao (ngọn lửa, hồ quang, tia lửa điện v.v...) các nguyên tử có thể chuyển sang mức năng lượng cao hơn $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ v.v.. người ta nói các nguyên tử chuyển sang trạng thái kích thích hay còn gọi là bị kích thích.

Sau một khoảng thời gian ngắn ($10^{-7} \div 10^{-8}$ s) các nguyên tử ở trạng thái kích thích sẽ tự quay về trạng thái năng lượng thấp hơn (trạng thái cơ bản hay trạng thái kích thích nào đó nhưng ở mức năng lượng thấp hơn). Năng lượng ΔE được nguyên tử giải phóng dưới dạng các lượng tử ánh sáng $h\nu$ theo (20.1):

$$\Delta E = h\nu \quad (20.1)$$

Tần số ν của ánh sáng được xác định theo hệ thức:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{\Lambda}^* - E_{\Lambda}}{h} = \frac{E_{\Lambda}^*}{h} - \frac{E_{\Lambda}}{h} \quad (20.2)$$

trong đó: $E_{\Lambda}^*, E_{\Lambda}$ - năng lượng của nguyên tử ở trạng thái kích thích và trạng thái năng lượng thấp hơn.

Hoặc nếu đặc trưng cho bức xạ ánh sáng phát ra dưới dạng số sóng $\bar{\nu}$, ta có thể tính $\bar{\nu}$ theo hệ thức

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_{\Lambda}^* - E_{\Lambda}}{hc} = \frac{E_{\Lambda}^*}{hc} - \frac{E_{\Lambda}}{hc} \quad (20.3)$$

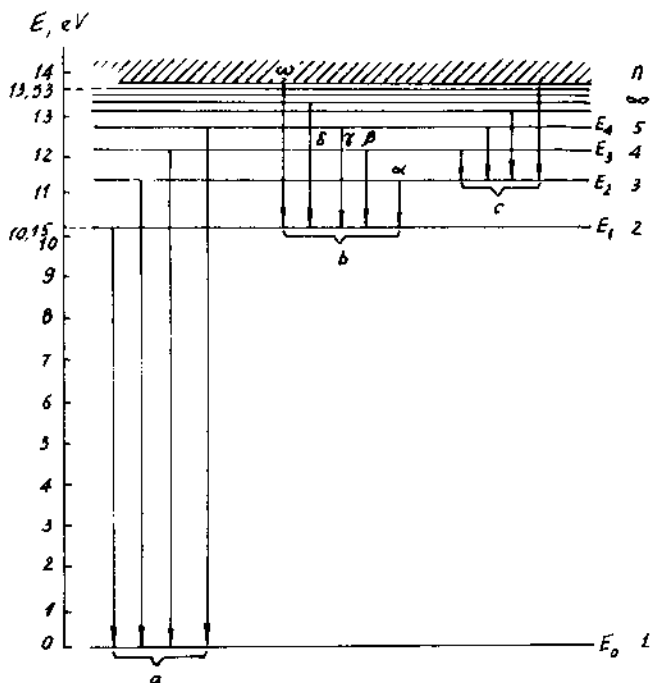
20.2.2. Số hạng quang phổ

Từ các công thức (20.2) và (20.3) ta thấy mọi bức xạ ánh sáng do nguyên tử phát ra khi bị kích thích đều liên quan với trạng thái năng lượng của nguyên tử.

Trạng thái năng lượng của các nguyên tử đơn giản như nguyên tử hiđro có một điện tử, có thể được xác định khi giải phương trình Schrodinger cho trạng thái dừng với nguyên tử hiđro và tìm được biểu thức sau đây về trạng thái năng lượng điện tử của nguyên tử hiđro:

$$E = \frac{-2\pi^2 me^4}{h^2 n^2} \quad (20.4)$$

thay (20.4) vào (20.2) và



Hình 20.1 a- Dãy chính (từ ngoại chân không); b- dãy phụ I (nhìn thấy); c- dãy phụ II (hồng ngoại).

(20.1) ta có:

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right) = R' \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right) \quad (20.5)$$

và
$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 C} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_*^2} \right) \quad (20.6)$$

n_1 và n_* - số lượng tử chính của điện tử ở trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích;
 R - hằng số Rydberg, một hằng số vật lý cơ bản:

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 C}$$

Số sóng $\bar{\nu}$ của các vạch phổ xác định theo phương trình (20.6) có thể được biểu diễn ở dạng hiệu hai đại lượng:

$$\bar{\nu} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_*^2} \quad (20.7)$$

Các đại lượng này được kí hiệu chung là T và:

$$T(n_1) = \frac{R}{n_1^2}$$

và

$$T(n_*) = \frac{R}{n_*^2} \quad (20.8)$$

và được gọi là số hạng quang phổ.

Các số hạng quang phổ của nguyên tử hydro có thể tính được trực tiếp theo (20.8); với $n_1 = 1$ ta tính:

$$T(n_1 = 1) = \frac{R}{1} = 109.678,76 \text{ cm}^{-1}$$

Ứng dụng các công thức (20.6) ta có thể tính tần số (số sóng) của các dãy vạch phổ phát xạ của nguyên tử hydro.

Thí dụ với $n_1 = 1$ và $n_* \geq 2$ ta có dãy Lyman

$n_1 = 2$ và $n_* \geq 3$ ta có dãy Balmer

$n_1 = 3$ và $n_* \geq 4$ ta có dãy Paschen

...

Với công thức (20.6) ta cũng có thể tính tần số các dãy vạch quang phổ ứng với các hạt tích điện có một điện tử, thí dụ với ion He^+ , ion Li^{2+} , ion Be^{3+} v.v., đương nhiên ở đây phải đưa vào điện tích Z của các ion và công thức tính $\bar{\nu}$ trở thành:

$$\bar{\nu} = \frac{Z^2 R}{n_1^2} - \frac{Z^2 R}{n_*^2} \quad (20.9)$$

Công thức (20.9) ứng dụng cho nguyên tử hydro hoặc các ion có một điện tử cho kết quả khá chính xác, nhưng khi ứng dụng cho các hạt có nhiều điện tử thì do tương tác

của các hạt khá phức tạp nên việc ứng dụng (20.9) sẽ cho kết quả không chính xác lắm. Thí dụ Rydberg đã chứng minh với nguyên tử kim loại kèm các số hạng quang phổ sẽ có dạng:

$$T(n) = \frac{RZ^2}{(n + \Delta)^2} \quad (20.10)$$

trong đó: Δ là số hiệu chỉnh phụ thuộc số lượng tử phụ.

Từ các kết quả trên đây ta thấy sự xuất hiện của mỗi vạch quang phổ phản ánh việc chuyển điện tử từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác thấp hơn và số sóng $\bar{\nu}$ của vạch phổ bất kỳ có thể tính được từ hiệu số hai số hạng quang phổ tương ứng. Tuy nhiên thực nghiệm cho thấy không phải bất kỳ sự tổ hợp nào của các số hạng quang phổ cũng cho ta vạch phổ tương ứng. Nguyên nhân là việc chuyển các mức năng lượng điện tử của nguyên tử bị ràng buộc bởi qui tắc chọn lọc mà ở đây ta không đề cập tới.

20.2.3. Sự kích thích phát vạch quang phổ

Khi một bầu khí bị đốt nóng có thể đưa đến việc va chạm giữa các hạt và có thể đưa đến sự trao đổi năng lượng của các hạt với nhau. Có sự va chạm chỉ đưa đến sự trao đổi động năng của các phần tử va chạm và kết quả là chỉ làm thay đổi chiều chuyển động của các phần tử; người ta gọi đó là hiện tượng "va chạm đàn hồi". Nhưng cũng có loại va chạm mà kết quả có thể làm thay đổi cả động năng lẫn thế năng của các phần tử, ta gọi đó là sự "va chạm không đàn hồi". Thí dụ, sự va chạm của một nguyên tử ở trạng thái cơ bản A với một điện tử chuyển động đủ nhanh. Nguyên tử có thể chuyển thành trạng thái kích thích A^* , còn điện tử bị mất một phần động năng. Ta gọi đó là sự va chạm không đàn hồi loại một. Nhưng cũng có trường hợp nguyên tử ở trạng thái A^* va chạm với điện tử và truyền năng lượng cho điện tử và trở về trạng thái A; còn điện tử nhận năng lượng sẽ chuyển động với vận tốc lớn hơn trước. Ta gọi đó là hiện tượng va chạm không đàn hồi loại hai.

Các nguyên tử từ trạng thái A chuyển thành trạng thái A^* do nguyên tử nhận năng lượng từ các bức xạ điện từ khác có năng lượng đủ lớn như các nguồn cao tần, các tia bức xạ có năng lượng cao v.v... Từ trạng thái năng lượng A^* các nguyên tử quay về trạng thái năng lượng thấp kèm theo hiện tượng phát các vạch quang phổ phát xạ nguyên tử.

20.2.4. Các đặc trưng của các vạch quang phổ

1. Thế kích thích và thế ion hóa

Khi nguyên tử nhận năng lượng, nó có thể chuyển từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích. Năng lượng cần thiết để kích thích nguyên tử được gọi là thế kích thích và thường được biểu diễn bằng electron-von (electron-von là năng lượng cần thiết cho việc chuyển một electron qua điện trường có thế hiệu 1V).

Khi nguyên tử nhận năng lượng, nguyên tử có thể mất đi một vài điện tử để tạo thành các ion. Người ta nói nguyên tử bị ion hóa. Năng lượng cần thiết để bứt đi một vài điện tử hóa trị ở vành ngoài được gọi là thế ion hóa. Thế ion hóa cũng được đo bằng electron-von.

Bởi vì các nguyên tử trung hòa và các ion của cùng một nguyên tố có cấu trúc điện

từ khác nhau nên chúng tạo thành các quang phổ vạch khác nhau và chúng được phân biệt thành vạch hồ quang và vạch tia lửa điện. Nguyên nhân của cách gọi tên này là do các nguồn kích thích các vạch phổ tương ứng là nguồn hồ quang và nguồn tia lửa điện. Nguồn phát tia lửa điện do có nhiệt độ rất cao nên thường gây ra hiện tượng ion hóa các nguyên tử và để đưa đến hiện tượng phát ra các vạch tia lửa điện với thế kích thích cao.

Còn vạch hồ quang là vạch phổ của các nguyên tử trung hòa thường có thế kích thích thấp hơn, nên có thể nhận được vạch hồ quang từ các nguồn năng lượng không lớn lắm như nguồn hồ quang điện. Đối với các kim loại dễ kích thích như các kim loại kiềm, kiềm thổ v.v... người ta có thể thu được các vạch phổ hồ quang ngay cả với nguồn là ngọn lửa đèn khí.

Cần nhấn mạnh rằng không thể có quang phổ tia lửa hoặc hồ quang thuần túy. Cho dù quang phổ được kích thích bằng nguồn nào, trong quang phổ thu được vẫn có một số lượng các vạch quang phổ gồm cả loại vạch hồ quang lẫn vạch tia lửa điện. Nhưng nhiên là với nguồn hồ quang ta sẽ thu được quang phổ có vạch hồ quang chiếm ưu thế; còn với các nguồn tia lửa điện thì vạch tia lửa chiếm ưu thế.

Trong các sổ tay vạch quang phổ người ta thường kí hiệu vạch nguyên tử trung hòa của một nguyên tố, bên cạnh kí hiệu nguyên tố, người ta ghi thêm số I, thí dụ Fe (I), còn với vạch ion (vạch tia lửa) của một nguyên tố người ta ghi thêm số II để chỉ nguyên tố bị ion hóa một lần như Fe (II) (cho ion Fe^+) và số III cho nguyên tố bị ion hóa hai lần, thí dụ Fe (III) cho ion Fe^{2+} v.v... Với mỗi vạch phổ người ta còn ghi thêm thế kích thích hoặc thế ion hóa.

2. Cường độ vạch quang phổ

Cường độ vạch quang phổ được đặc trưng bằng độ chói sáng của vạch quang phổ và cường độ vạch quang phổ thường được ký hiệu bằng I . Cường độ I của vạch quang phổ phụ thuộc điều kiện kích thích phổ, trạng thái vật lí của mẫu nghiên cứu và quan trọng nhất là phụ thuộc nồng độ nguyên tố nghiên cứu ở trong mẫu. Sự phụ thuộc của cường độ vạch quang phổ với nồng độ được biểu diễn bằng phương trình Lomakin sau đây:

$$I = aC^b \quad (20.11)$$

trong đó: a, b là các hằng số phụ thuộc điều kiện kích thích và trạng thái vật lí của mẫu nghiên cứu.

Từ (20.11) ta dễ dàng thu được:

$$\log I = \log a + b \log C \quad (20.12)$$

Từ (20.12) ta thấy có sự phụ thuộc tuyến tính giữa $\log I$ và $\log C$. Đây là biểu thức cơ sở cho phương pháp phân tích quang phổ định lượng.

3. Độ rộng của vạch quang phổ

Đặc trưng quan trọng của vạch quang phổ là độ rộng của vạch quang phổ. Như đã biết vạch quang phổ là hình ảnh của khe quang phổ nếu khe quang phổ càng rộng thì vạch quang phổ thu được càng rộng. Tuy nhiên thực tế đã chứng minh tuy các vạch quang phổ ghi được đều là hình ảnh của cùng một khe quang phổ nhưng lại có độ rộng thường khác nhau. Việc xuất hiện mâu thuẫn này do mấy nguyên nhân chính sau đây:

a) Trong điều kiện bình thường, các bức xạ trong phổ phát xạ không hoàn toàn đơn sắc mà năng lượng của chúng được phân bố trong một khoảng hẹp nào đó của bước sóng. Nếu khoảng năng lượng phân bố càng lớn thì vạch quang phổ càng rộng. Người ta gọi đây là độ rộng tự nhiên của vạch quang phổ. Thường thì độ rộng tự nhiên của vạch quang phổ không lớn lắm và vào khoảng 10^{-4} nm. Trong phân tích quang phổ, độ rộng tự nhiên không có ý nghĩa mấy vì thường khá bé so với các độ rộng do các nguyên nhân khác;

b) Sự dãn nở vạch phổ do hiệu ứng Doppler. Hiệu ứng Doppler xảy ra khi các nguyên tử phát xạ ánh sáng chuyển động theo chiều quan sát. Sự dãn nở do hiệu ứng Doppler phụ thuộc khối lượng nguyên tử của nguyên tố nghiên cứu cũng như nhiệt độ. Hiệu ứng dãn nở vạch phổ tăng khi giảm khối lượng nguyên tử cũng như khi tăng nhiệt độ. Với các nguyên tố ở giữa bảng tuần hoàn Mendeleev, ở nhiệt độ 5000°C , hiệu ứng dãn nở Doppler bằng khoảng từ $0,001 \div 0,002$ nm;

c) Sự dãn nở do tác động của điện trường hay từ trường. Khi đặt nguyên tử vào từ trường hoặc điện trường, các mức năng lượng điện tử trong nguyên tử bị tách thành các phân mức. Đó là hiệu ứng Stark (sự tách mức năng lượng khi đặt nguyên tử vào điện trường) và hiệu ứng Zeeman (khi nguyên tử được đặt vào từ trường) gây ra sự dãn nở các vạch quang phổ. Tương tự các trường do các hạt tích điện tạo ra trong plasma nguồn kích thích cũng gây sự dãn nở vạch quang phổ đủ để quan sát được bằng các thiết bị thực nghiệm.

d) Sự dãn nở do sự tăng nồng độ nguyên tố nghiên cứu trong mẫu. Khi tăng nồng độ nguyên tố sẽ gây hiện tượng tự hấp thụ làm giảm cường độ ở miền trung tâm của vạch quang phổ và vạch quang phổ hầu như bị tách đôi và do đó cũng làm tăng độ rộng của vạch quang phổ.

Các vạch quang phổ có độ rộng quá lớn hay quá bé đều không thích hợp cho phân tích quang phổ. Thông thường trong phân tích quang phổ người ta hay chọn vạch quang phổ có độ rộng trung bình.

20.3. Các thiết bị chính trong phân tích quang phổ

20.3.1. Đặc điểm chung của các thiết bị quang phổ

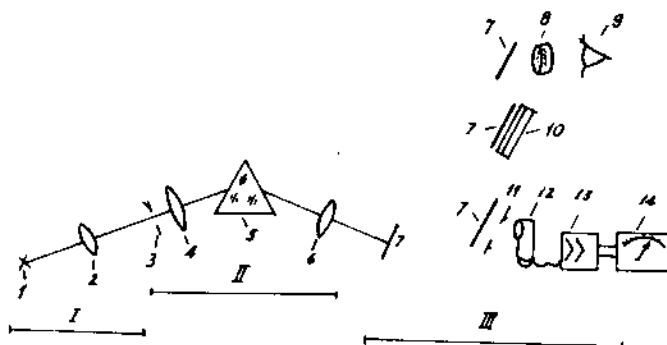
Trong phân tích quang phổ người ta dùng các hệ thống thiết bị gồm ba khối chức năng sau đây: hệ thống chiếu sáng I, hệ thống tán sắc II và hệ thống ghi phổ III. Trên hình 20.2 là sơ đồ nguyên lý của thiết bị phân tích quang phổ.

Hệ thống chiếu sáng bao gồm nguồn kích thích quang phổ (ngọn lửa, hồ quang, tia lửa điện v.v...) và hệ thống tụ quang để chiếu sáng khe quang phổ.

Hệ thống tán sắc gồm có: khe quang phổ, hai hệ thống vật kính: chuẩn trực và buồng ảnh; và chủ yếu là phần tử tán sắc. Làm nhiệm vụ phần tử tán sắc có thể là một hay vài lăng kính hoặc cách tử nhiễu xạ. Cũng có các loại máy người ta kết hợp cả lăng kính và cách tử nhiễu xạ để làm phần tử tán sắc. Với các máy tự chuẩn trực thì chỉ có một vật kính vừa làm nhiệm vụ chuẩn trực vừa làm nhiệm vụ vật kính buồng ảnh.

Hệ thống nhận - ghi phổ được đặt đúng vào mặt tiêu cự của máy. Trong các máy nhìn bằng mắt thì ở mặt tiêu cự người ta đặt thị kính. Với các máy quang phổ chụp ảnh người ta đặt kính ảnh; còn với các máy quang điện người ta lắp tế bào quang điện

nhưng thông thường thì hay dùng nhân quang điện tử cùng các cấu trúc ghi phổ cần thiết.



Hình 20.2. Sơ đồ nguyên lý của máy quang phổ:

1- nguồn sáng; 2- tụ quang; 3- khe; 4, 6- vật kính chuẩn trực và vật kính buồng ảnh; 5- hệ tán sắc; 6, 7, 8, 9- hệ ghi bằng mắt; 10- kính ảnh; 11- khe ra; 12- nhân quang điện tử; 13, 14- bộ ghi.

Theo phương pháp ghi phổ, trong phân tích quang phổ người ta chia ra: phương pháp quang phổ nhìn bằng mắt, phương pháp quang phổ chụp ảnh và phương pháp quang điện. Và các máy quang phổ tương ứng được gọi là các máy quang phổ nghiệm (stiloscope hoặc stilometre), các máy quang phổ chụp ảnh hay còn gọi là máy quang phổ kí, các máy quang phổ kế (spectrometre hay quantometre). Ngày nay các máy quang phổ nghiệm và quang phổ kí ít được sử dụng hơn các loại máy quang phổ kế.

20.3.2. Hệ thống chiếu sáng

Hệ thống chiếu sáng bao gồm: nguồn phát ra ánh sáng cũng là nguồn kích thích phát ra quang phổ vạch; 1 hoặc 3 thấu kính hội tụ làm nhiệm vụ chuyển chùm ánh sáng phân kỳ thành chùm tia song song. Nguồn kích thích phổ có chức năng chuyển chất nghiên cứu từ trạng thái tập hợp (rắn, lỏng) thành trạng thái hơi và chuyển các chất ở trạng thái hơi thành trạng thái nguyên tử bị kích thích. Trong đa số các trường hợp nguồn kích thích thường thực hiện đồng thời cả hai chức năng. Có trường hợp người ta chế tạo các thiết bị thực hiện riêng từng chức năng: một để thu được pha hơi, một để làm nhiệm vụ kích thích phát ra phổ. Để kích thích phổ người ta có thể dùng nhiều loại nguồn khác nhau: ngọn đèn khí, hồ quang điện và tia lửa điện v.v...

1. Ngọn lửa

Đây là loại nguồn kích thích được sử dụng ngay từ khi phát minh phương pháp quang phổ từ giữa thế kỷ 19. Nguồn ngọn lửa cho quang phổ đủ sáng và ổn định. Thiết bị dùng để phát ngọn lửa khá đơn giản, dễ điều khiển và tin cậy.

Tuy nhiên năng lượng của nguồn không cao nên chỉ kích thích được các nguyên tố dễ kích thích. Nhiệt độ của ngọn đèn khí phụ thuộc thành phần khí cháy: với ngọn đèn khí thường nhiệt độ khoảng 900°C . Hỗn hợp hydro - không khí cho nhiệt độ 2100°C .

Hỗn hợp khí hidro-oxi cho nhiệt độ 2800°C . Còn với hỗn hợp axetilen - oxi thì nhiệt độ gần 3000°C .

Chất nghiền cứu được đưa vào phân tích có thể ở dạng bột, nhưng thường là ở dạng dung dịch. Dung dịch phân tích được đưa vào ngọn lửa bằng thiết bị tạo aeroson như ở hình 20.3. Đây là nguồn kích thích có năng lượng không cao nên được dùng để phân tích các nguyên tố dễ

kích thích như Mg, Cu, Mn, Tb và nhiều kim loại kiềm và kiềm thổ khác v.v...

Phương pháp phân tích quang phổ dùng ngọn lửa làm nguồn kích thích ngày nay đã phát triển thành phương pháp phân tích đo quang ngọn lửa với nhiều kiểu thiết bị chuyên dùng tiện lợi cho phương pháp phân tích này.

2. Nguồn hồ quang

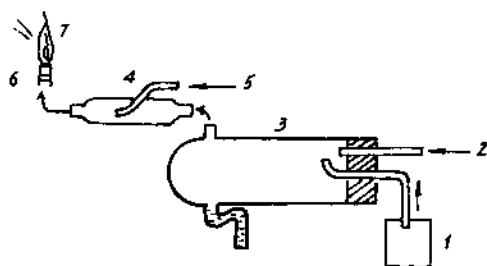
Nguồn này lợi dụng sự phóng điện giữa hai cực chế tạo từ mẫu phân tích hoặc một cực là chất phân tích còn cực kia được chế tạo từ chất liệu không chứa chất phân tích. Hồ quang có thể được nuôi bằng dòng một chiều hoặc dòng xoay chiều.

a. Hồ quang dòng một chiều

Trên hình 20.4 là sơ đồ nguyên lý của máy phát hồ quang dòng một chiều. Theo hình 20.4 rõ ràng máy phát hồ quang dòng một chiều có sơ đồ khá đơn giản gồm khoảng cách phân tích d , biến trở R . Hồ quang được nuôi bằng nguồn điện một chiều điện áp 127 V nhưng thường là 220 V, công suất 2÷4 kVA.

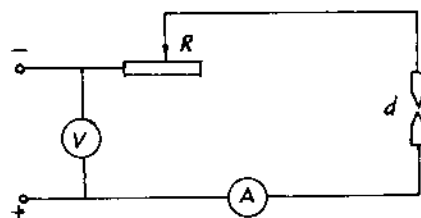
Trong mạch có lắp các đồng hồ để kiểm tra điện áp và kiểm tra dòng. Do điện trở cao của không khí giữa

khoảng cách phân tích mà khi đóng điện, dòng điện sẽ không chạy qua mạch và hồ quang không cháy. Để có thể đốt cháy hồ quang, ta phải hoạt hóa khoảng cách phân tích bằng cách chạm nhẹ tức thời các cực hoặc bằng dòng cao tần như trong máy phát hồ quang dòng xoay chiều. Sau khi hồ quang đã cháy thì sự cháy của hồ quang được duy trì nhờ dòng electron nhiệt của các cực. Khi phân tích kim loại, hợp kim mẫu phân tích được lắp vào cực âm - catot - của nguồn, còn cực kia (thường gọi là cực thẳng) nối vào cực dương - anot. Trái lại khi phân tích các mẫu đất đá, mẫu thường được nghiền



Hình 20.3.

1. dung dịch phân tích; 2. nguồn cung cấp khí oxi; 3. dung môi;
4. buồng trộn khí; 5. nguồn cấp khí cháy; 6. đèn khí; 7. ngọn lửa.



Hình 20.4. Nguồn phát hồ quang dòng một chiều.

thành dạng bột mịn và được nạp vào một rãnh nhỏ khoét sâu vào cực than (cực dưới). Cực này được nối vào anot của nguồn vì anot thường có nhiệt độ cao hơn catot vài trăm độ.

b. Hồ quang dòng xoay chiều

Hồ quang dòng xoay chiều không tự duy trì được sau khi chạm cực một lần như hồ quang dòng một chiều, vì trong dòng xoay chiều cực tính của cực (anot - catot) thay đổi 100 lần trong 1 giây (với dòng xoay chiều tần số 50 Hz). Vì vậy khi cực tính của cực thay đổi, dòng hồ quang tắt, cực đã kịp nguội đi và không có dòng electron nhiệt chạy qua khoảng cách phân tích, hồ quang sẽ không cháy lại được. Để tái lập dòng hồ quang ở đầu mỗi nửa chu kì của dòng xoay chiều cần phải châm mỗi lại bằng một dòng cao tần, hình 20.5 trình bày sơ đồ nguyên lí của mạch tạo dòng cao tần trong máy phát hồ quang dòng xoay chiều.

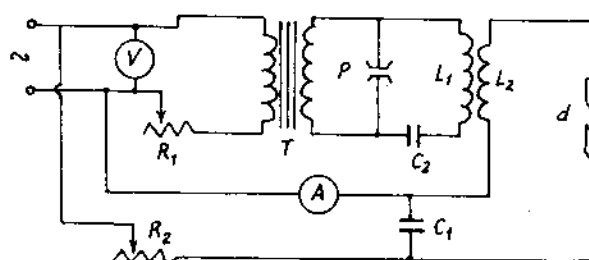
Theo hình 20.5 cơ chế tác dụng của mạch phát dòng cao tần trong máy phát hồ quang dòng xoay chiều thực hiện như sau: dòng điện trong cuộn thứ cấp của biến áp tăng thế (220/3000V, 25W) sẽ nạp điện cho tụ điện C_2 ; tụ này lại phóng điện qua khoảng cách phụ P . Dao động cao tần xuất hiện trong mạch cao tần sẽ truyền vào mạch dòng xoay chiều qua các cuộn cảm L_1 và L_2 (biến áp cao tần) và ion hóa khoảng cách phân tích d , có tác dụng châm mỗi và ổn định hóa dòng hồ quang xoay chiều.

Nguồn hồ quang dòng xoay chiều có độ ổn định khá tốt, năng lượng khá cao. Nhiệt độ của hồ quang dòng xoay chiều có thể từ $4500 \div 7000^\circ\text{C}$ tùy thuộc cường độ dòng. Vì vậy với hồ quang dòng xoay chiều người ta có thể kích thích hầu hết các nguyên tố trừ các chất khí.

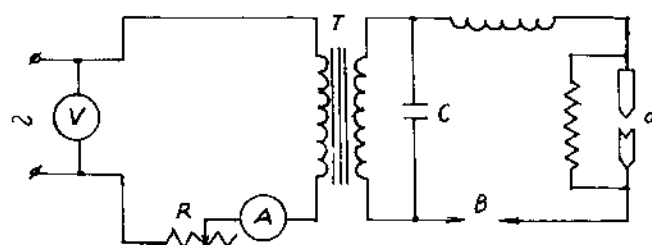
Nguồn hồ quang dòng xoay chiều được sử dụng rộng rãi trong phân tích hồ quang định tính cũng như định lượng.

3. Nguồn tia lửa điện

Trên hình 20.6 là sơ đồ máy phát tia lửa điện.



Hình 20.5. Nguồn phát hồ quang dòng xoay chiều.



Hình 20.6. Nguồn phát tia lửa điện:

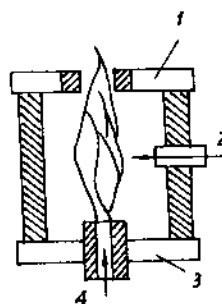
T - biến áp tăng thế; C - tụ điện; R - biến trở; d - khoảng cách phân tích.

Máy gồm một biến thế tăng áp 220V/10.000 - 18.000V, biến trở R và các tụ điện có điện dung $0,001 \div 0,020 \mu\text{F}$, các cuộn cảm và khoảng cách phân tích d . Dòng điện trong cuộn thứ cấp sẽ tích điện cho các tụ điện bắt đầu từ mỗi nửa chu kỳ khi điện áp bằng không, đồng thời điện áp trên các điện cực cũng tăng lên. Khi điện áp trên các sườn của tụ điện tăng đến mức đủ để đánh tia lửa trên các điện cực thì tụ sẽ phóng điện. Khi đánh tia lửa điện, nhiệt độ có thể đạt 7000 - 11.000°C. Khi cần, có thể tăng nhiệt độ đến 12.000°C hoặc cao hơn. Đây là nguồn kích thích có năng lượng lớn nên có thể kích thích được tất cả các nguyên tố. Nguồn tia lửa điện làm việc rất ổn định nên cho kết quả phân tích có độ lặp lại cao và thường được dùng cho phân tích quang phổ định lượng.

4. Nguồn plasmatron

Trong thực tế phân tích quang phổ, ngày nay người ta hay dùng nguồn là ngọn đèn plasma hay plasmatron (hình 20.7). Đây là loại buồng đốt đặc biệt có hai điện cực graphit. Trong một buồng dạng ống, giữa anốt 1 và catốt 3 người ta cho phát nguồn hồ quang với cường độ dòng 20-30A. Người ta cho thổi theo tiếp tuyến với buồng một dòng khí trơ 2 với áp suất 150 - 200 kPa (Pa: pascal là đơn vị đo áp suất. $1\text{Pa} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}$).

Trên anốt 1 có một lỗ nhỏ để khí trơ thoát ra. Dòng khí xoáy trong buồng sẽ làm lạnh mặt ngoài của plasma và có tác dụng nén dòng điện phóng và tăng mật độ dòng. Plasma bị nén cùng với dòng khí sẽ phụt qua lỗ thoát anốt thành một luồng dài 10÷15 mm và sáng chói ở trên mặt ngoài anốt. Nhiệt độ trong plasma đạt đến 5000 - 10.000°C và cao hơn. Dung dịch phân tích sẽ được đưa vào plasma bằng thiết bị phun đặc biệt. Khi phân tích các mẫu chất rắn, người ta có thể đặt mẫu trực tiếp lên catốt hoặc có thể đưa vào plasma bằng thiết bị phun. Vì có nhiệt độ cao và độ chói sáng rất lớn nên nguồn plasmatron kích thích có hiệu quả hầu hết các chất khó bay hơi, khó kích thích. Ngoài loại plasmatron vừa mô tả, người ta còn dùng loại plasmatron được nuôi bằng máy phát cao tần.



Hình 20.7. Plasmatron

20.3.3. Máy quang phổ

Như đã trình bày ở mục 20.3.1, máy quang phổ có ba bộ phận chính là khe vào, phần tử tán sắc, các vật kính chuẩn trực và buồng ảnh trong đó bộ phận quan trọng nhất là khe vào và phần tử tán sắc.

1. Khe vào

Chi tiết quan trọng nhất của khe là hai cánh. Hai cánh của khe được chế tạo bằng loại thép đặc biệt dưới dạng lưỡi dao, các mép lưỡi dao phải là các đoạn thẳng để khi mở, hai mép sẽ cho hai đoạn thẳng tuyệt đối song song. Hai cánh khe mở đóng bằng vít micromet. Độ mở của khe được tính chính xác đến 0,001 mm. Độ rộng của khe khi làm việc có thể từ 0,005 đến 0,020 mm. Bề mặt lưỡi dao của khe phải được bảo quản hết sức cẩn thận, tránh bụi hăm. Khi cần làm sạch bụi phải dùng các que gỗ mềm (gọt từ

các que diêm). Không nên dùng các vật bằng kim loại, giấy, bông, sợi len để đánh sạch khe. Khi cần làm sạch khe, phải mở rộng khe đến hết cỡ, dùng que gỗ lướt nhẹ trên mặt các lưỡi dao, sau đó kiểm tra độ sạch bằng cách ghi quang phổ ở độ mở 0,005 mm. Nếu khe sạch thì các vạch phổ thu được phải là các vạch có độ rộng đều đặn trên suốt chiều dài vạch quang phổ.

2. Phần tử tán sắc

Trong các máy quang phổ, người ta dùng lăng kính, cách tử nhiễu xạ hoặc kết hợp cả lăng kính lẫn cách tử nhiễu xạ làm phần tử tán sắc. Phần tử tán sắc là chi tiết quyết định khả năng phân ly các chùm tia đa sắc thành các tia đơn sắc của một máy quang phổ. Lăng kính của các máy quang phổ thường được chế tạo từ các chất liệu: thủy tinh, thạch anh, fluorin, muối mỏ... Tùy thuộc miền phổ mà máy làm việc, người ta chọn chất liệu thích hợp để chế tạo lăng kính và các chi tiết quang học khác. Chất liệu thạch anh thích hợp cho các máy làm việc ở miền tử ngoại gần đến hồng ngoại gần; thủy tinh cho miền nhìn thấy; fluorin cho miền tử ngoại (kể cả tử ngoại chân không) và miền hồng ngoại trung bình v.v...

Đại lượng đặc trưng cho khả năng tán sắc của một máy quang phổ là độ tán sắc của máy. Người ta phân biệt hai đại lượng: độ tán sắc góc D_φ và độ tán sắc thẳng D_l .

Theo định nghĩa D_φ đo khoảng cách góc của các tia sáng có các bước sóng λ sai khác nhau một lượng $d\lambda$ khi qua máy:

$$D_\varphi = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \quad (20.13)$$

trong đó: φ_1, φ_2 - góc của các tia ra λ_1 và λ_2 so với tia vào; λ_1 và λ_2 là hai tia có bước sóng gần nhau.

Với các máy có phần tử tán sắc là lăng kính, người ta chứng minh được hệ thức:

$$D_\varphi = \frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{dn}{d\lambda} \cdot \frac{2t \operatorname{tg} i}{n} \quad (20.14)$$

trong đó: n - chiết suất của chất liệu làm lăng kính;

i - góc tới của tia vào;

dn - độ biến thiên của chiết suất với các tia λ_1 và λ_2 .

Độ tán sắc thẳng D_l là khoảng cách thẳng của hai tia λ_1 và λ_2 tại tiêu diện:

$$D_l = \frac{l_1 - l_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (20.15)$$

Vậy độ tán sắc góc và độ tán sắc thẳng đặc trưng cho kích thước góc và kích thước thẳng của phần quang phổ giữa hai tia có bước sóng λ_1 và λ_2 .

Giữa độ tán sắc thẳng và tán sắc góc có mối liên hệ được biểu diễn bằng hệ thức sau:

$$D_l = D_\varphi \cdot F \quad (20.16)$$

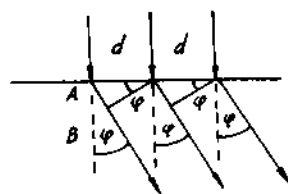
trong đó: F là tiêu cự của vật kính buồng ảnh.

Thông thường người ta hay dùng độ tán sắc ngược là giá trị nghịch đảo $1/D_l$ đặc

trung cho độ tán sắc thẳng của máy quang phổ. Độ tán sắc ngược thường được ký hiệu bằng chữ D và $D = 1/D_1$. Độ tán sắc ngược D của một máy quang phổ được đặc trưng bằng số amstrong trải ra trên 1mm chiều dài của quang phổ (hoặc bằng số nanomet trên 1mm).

Ngày nay người ta sử dụng rộng rãi các máy quang phổ dùng các cách tử nhiễu xạ phẳng hoặc cong làm phần tử tán sắc. Việc phân li ánh sáng thành quang phổ ở đây dựa vào hiện tượng nhiễu xạ khi ánh sáng truyền qua hoặc phản xạ trên một hệ thống khe hẹp. Các cách tử nhiễu xạ phẳng truyền qua là các bản thạch anh hoặc thủy tinh, mặt sau có phủ một lớp nhôm mỏng. Trên bề mặt nhôm được vạch các vạch song song. Số vạch có thể từ hàng trăm đến hàng nghìn vạch trên 1 mm. Thông thường người ta chế tạo các cách tử nhiễu xạ có đến 300, 600, 1200, 1800... vạch trên 1 mm. Cách tử nhiễu xạ phản xạ được chế tạo bằng cách cắt các vạch song song trên các mặt phẳng hoặc mặt cong kim loại. Độ tán sắc của máy sẽ càng lớn nếu số vạch được vạch trên 1 mm càng lớn.

Nguyên lý làm việc của các cách tử nhiễu xạ truyền qua hoặc phản xạ giống nhau. Ở đây việc phân li ánh sáng thành quang phổ dựa vào hiện tượng nhiễu xạ ánh sáng qua hệ thống khe kết hợp hiện tượng giao thoa ánh sáng. Theo lý thuyết sóng, tất cả các khe của cách tử nhiễu xạ là nguồn bức xạ các sóng thứ cấp. Chùm ánh sáng sau khi qua khe sẽ lan truyền đối xứng về cả hai phía so với pháp tuyến của khe và lấp đầy toàn bộ không gian của khe. Mỗi chùm tia có bước sóng λ sẽ lệch khỏi phương truyền ban đầu một góc φ nào đó. Góc lệch φ phụ thuộc hằng số mạng d - là khoảng cách giữa hai vạch trên mạng - và bước sóng λ của bức xạ truyền qua khe.



Hình 20.8. Cách tử nhiễu xạ.

Theo nguyên lý của hiện tượng giao thoa sóng, các cực đại ánh sáng chỉ xuất hiện tại những phương mà hiệu quang trình của hai tia gần nhau bằng số nguyên lần bước sóng ($\Delta = m\lambda$), hiệu số pha φ của các tia bằng không (hình 20.8). Từ hình 20.8 ta thấy đoạn AB là hiệu quang trình của các tia xuất phát từ các khe cạnh nhau. Ta có:

$$AB = \Delta = m\lambda.$$

Trong tam giác vuông ABC thì $AB = d\sin\varphi$, trong đó d là khoảng cách giữa hai vạch (hằng số mạng); φ - góc lệch giữa tia nhiễu xạ và pháp tuyến của mạng (góc nhiễu xạ); m - bậc của quang phổ. Từ đó ta có điều kiện có cực đại nhiễu xạ:

$$\Delta = m\lambda = d\sin\varphi \quad (20.17)$$

Từ (20.17) ta thấy góc nhiễu xạ φ phụ thuộc bước sóng λ , đó cũng là nguyên lý cho việc dùng các cách tử nhiễu xạ làm phần tử tán sắc trong các máy quang phổ.

Người ta cũng chứng minh được rằng với máy quang phổ dùng lăng kính làm phần tử tán sắc, độ tán sắc giảm khi bước sóng λ tăng. Với các máy dùng cách tử nhiễu xạ độ tán sắc của máy hầu như không thay đổi theo λ .

Chất lượng của một máy quang phổ còn được đánh giá bằng một đại lượng khác là năng suất phân giải R của máy. Năng suất phân giải R đo khả năng có thể phân biệt

được hai vạch phổ có bước sóng gần nhau nhất được ghi trên máy đo.

Theo định nghĩa, giả sử ta có λ và $\lambda + \Delta\lambda$ là hai bước sóng cạnh nhau còn phân biệt được khi ghi phổ ta có năng suất phân giải R của máy quang phổ được xác định bằng:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (20.18)$$

Theo (20.18) rõ ràng là khi $\Delta\lambda$ càng bé thì R càng lớn nghĩa là khi R càng lớn thì hai vạch có bước sóng càng gần nhau.

Năng suất phân giải của máy phụ thuộc độ tán sắc cũng như chất lượng của các chi tiết quang học của máy. Với các máy quang phổ dùng lăng kính làm phần tử tán sắc thì R thay đổi theo λ . Thí dụ với máy mà phần tử tán sắc là một lăng kính, thường có $R \approx 5000$ ở miền bước sóng dài và khoảng 60.000 ở miền bước sóng ngắn. Với các máy quang phổ dùng cách tử nhiễu xạ, R ít thay đổi theo λ .

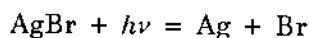
20.3.4. Thiết bị ghi phổ

Việc ghi nhận quang phổ có thể thực hiện bằng mắt hoặc các phương tiện khác như kính ảnh hoặc các thiết bị quang điện. Việc ghi nhận phổ bằng mắt thường được thực hiện bằng các thiết bị quan sát khá đơn giản, bằng các thị kính hoặc các thị kính có lắp thêm quang kế để đánh giá, so sánh sự bằng nhau hoặc không bằng nhau về độ sáng của hai vạch quang phổ. Đây là cách ghi phổ dùng cho miền phổ từ 4000 - 6500 Å. Phương pháp ghi nhận phổ bằng mắt tuy đơn giản, thiết bị rẻ tiền nhưng có nhược điểm là miền phổ bị hạn chế, người phân tích rất dễ bị mỏi mệt do phải quan sát phổ bằng mắt thường quá lâu.

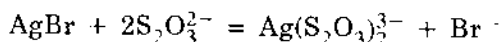
Ngày nay trong phân tích quang phổ, người ta hay dùng cách ghi phổ bằng kính ảnh hoặc bằng các thiết bị quang điện. Khi phân tích quang phổ định tính người ta hay dùng cách ghi bằng phim, kính ảnh. Khi phân tích quang phổ định lượng, người ta dùng phương pháp quang điện. Trong những năm gần đây với sự phát triển của kỹ thuật máy tính cá nhân, phương pháp ghi phổ quang điện đã dần dần thay thế phương pháp ghi bằng phim, kính ảnh.

1. Kính ảnh

Đây là phương pháp ghi phổ dựa vào tác dụng của ánh sáng lên lớp cảm quang tráng đều lên mặt kính. Lớp cảm quang thường là lớp gelatin có chứa muối bạc halogenua. Khi chiếu sáng lên lớp cảm quang, dưới tác dụng của các lượng tử ánh sáng sẽ tạo thành hình ảnh do tác dụng phản ứng quang hóa, thí dụ:



Tại chỗ kính ảnh bị chiếu sáng sẽ có tinh thể kim loại bạc, tạo thành hình ảnh ẩn của vạch quang phổ. Chế hóa kính ảnh bằng dung dịch hiện hình, dung dịch này sẽ hoàn thiện quá trình khử bạc và ở phần có ánh sáng chiếu vào (bị lộ sáng) sẽ hiện hình ảnh nhìn thấy có màu đen. Hình ảnh thu được sẽ được định hình bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (thuốc định hình); halogenua bạc sẽ bị hòa tan theo phản ứng; thí dụ:



Sau khi định hình trên kính ảnh còn lại vạch quang phổ màu đen.

Nếu gọi I và I_0 là cường độ ánh sáng sau khi xuyên qua phần bị lộ ánh sáng và

không bị lộ sáng (qua vạch quang phổ màu đen và nền không bị đen) thì độ đen (hay mật độ đen) S của vạch quang phổ sẽ là:

$$S = \lg \frac{I_0}{I}$$

Độ đen của vạch quang phổ phụ thuộc độ lộ sáng hay lượng ánh sáng chiếu H , H gần bằng:

$$H \approx Et$$

trong đó: E - độ chiếu sáng (hay độ rọi);

t - thời gian lộ sáng.

Đồ thị biểu diễn mối liên quan giữa độ đen với lượng ánh sáng chiếu được gọi là đường đặc trưng của kính ảnh và biểu diễn trên hình 20.9.

Trên hình 20.9 phần AB được gọi là phần chưa đủ sáng, phần CD là miền quá sáng, còn phần BC là miền có độ đen chuẩn, tại phần này có sự phụ thuộc tuyến tính giữa độ đen với $\log H$.

Từ hình ta có:

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{CE}{EF} = \frac{S}{\log H - \log H_i} \quad (20.19)$$

γ thường được gọi là hệ số tương phản của kính ảnh. Trong phương pháp quang phổ chụp ảnh, người ta chọn loại kính ảnh có hệ số tương phản lớn, bởi vì khi γ càng lớn thì độ đen S sẽ càng lớn với cùng một lượng chiếu sáng.

Phần kéo dài của đường đặc trưng cắt trục hoành tại điểm $\log H_i$ được gọi là quán tính của kính ảnh.

Từ phương trình (20.19) ta có:

$$S = \gamma \log H - \gamma \log H_i \quad (20.20)$$

Với một loại kính ảnh thì γ và $\log H_i$ không đổi, nên:

$$S = \gamma \log H - j \quad (20.21)$$

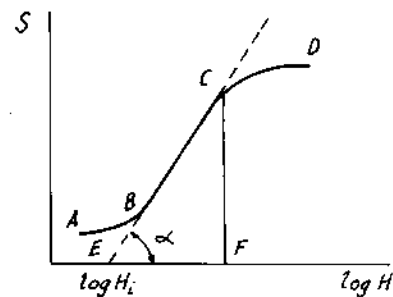
với

$$j = \gamma \log H_i \quad (20.22)$$

Đây là phương trình cơ bản cho phép biểu diễn sự phụ thuộc của độ đen của vạch quang phổ vào cường độ vạch quang phổ và được sử dụng trong phương pháp quang phổ định lượng chụp ảnh.

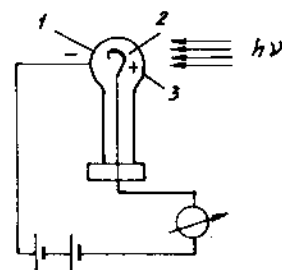
2. Tế bào quang điện

Tế bào quang điện là một cấu trúc cho phép chuyển đổi năng lượng ánh sáng thành năng lượng điện. Tác dụng của tế bào quang điện dựa vào hiệu ứng quang điện tử. Người ta phân biệt hiệu ứng quang điện tử ngoài và hiệu ứng quang điện tử trong. Với hiệu ứng quang điện tử ngoài, năng lượng ánh sáng làm điện tử bị bật ra khỏi bề mặt chiếu



Hình 20.9. Đường đặc trưng của kính ảnh.

sáng. Hiệu ứng quang điện từ trong đặc trưng bằng sự tăng độ dẫn điện của vật chất dưới tác dụng chiếu sáng. Các tế bào quang điện với hiệu ứng quang điện từ ngoài có cấu trúc như ở hình 20.10. Tế bào quang điện là một bóng thủy tinh 3 bên trong có catot 1 và anot 2. Nếu bên trong thủy tinh là chân không thì người ta gọi đó là tế bào quang điện chân không. Khi ánh sáng tác dụng lên catot (thường chế tạo bằng oxi - xêzi hoặc antimon-xezi) thì từ catot sẽ bắn ra các điện tử, các điện tử sẽ rơi vào anot và khi đóng mạch, sẽ có dòng điện chạy qua galvanomet. Tế bào quang điện với hiệu ứng quang điện từ ngoài nhạy trong miền phổ khá rộng và có đặc trưng tuyến tính với độ sáng và thực tế không có quán tính. Độ nhạy của loại tế bào quang điện này không cao nhưng do có nội trở lớn nên có thể lắp vào sơ đồ khuếch đại. Nhược điểm quan trọng của loại tế bào quang điện này là có dòng tối và có cấu trúc dễ bị vỡ.



Hình 20.10. Tế bào quang điện hiệu ứng ngoài.

Một loại máy ghi nhận ánh sáng nhạy hơn là các nhân quang điện tử (hình 20.11). Các nhân quang điện tử hoạt động theo hiệu ứng quang điện từ ngoài và hiệu ứng phát quang điện tử thứ cấp. Các điện cực được bố trí để đón dòng điện tử sơ cấp rơi trên cực phát (emitơ) đầu tiên, sẽ gây sự phát xạ điện tử thứ cấp từ emitơ thứ hai, các điện tử này lại hướng về các emitơ tiếp sau v.v... Sự khuếch đại tuân theo luật cấp số nhân:

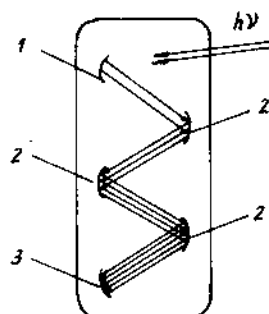
$$I = I_0 \sigma^m \quad (20.23)$$

trong đó: I - cường độ dòng ra của máy;

I_0 - cường độ dòng ban đầu;

σ - hệ số phát điện tử thứ cấp;

m - số tầng khuếch đại.



Hình 20.11. Nhân quang điện tử:
1- catot; 2- bản cực phát; 3- anot.

Nhân quang điện tử cho hệ số khuếch đại $10^5 + 10^6$ lần. Trong phân tích quang phổ người ta đo dòng quang điện khi đặt các tế bào quang điện hoặc nhân quang điện tử tại khe ra của máy quang phổ và suy ra cường độ vạch quang phổ.

20.4. Phương pháp quang phổ định tính

Cơ sở của phương pháp phân tích quang phổ định tính là mỗi nguyên tố hóa học có hệ thống năng lượng nguyên tử riêng nên mỗi nguyên tố hóa học có hệ thống vạch quang phổ đặc trưng cho nguyên tố đó về độ dài sóng và cường độ vạch phổ. Tuy nhiên số vạch quang phổ của một nguyên tố thường rất lớn, thí dụ quang phổ của nguyên tố tori có hơn 2500 vạch, của uran hơn 5000 vạch. Dĩ nhiên người ta không cần phải đo độ dài sóng của tất cả các vạch quang phổ trong mẫu nghiên cứu. Trong phân tích quang phổ định tính, người ta chỉ cần khẳng định sự có mặt hay vắng mặt của các vạch phổ mà

người ta gọi là *vạch phân tích* hay *vạch cuối cùng*.

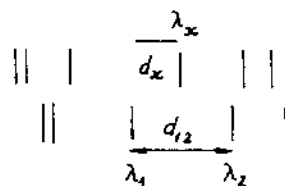
Khi giảm hàm lượng một nguyên tố trong mẫu nghiên cứu, cường độ các vạch quang phổ của nguyên tố đó giảm đi. Có một số vạch phổ sẽ dần biến mất, do đó số vạch quang phổ của nguyên tố đang xét sẽ giảm dần. Đến một nồng độ khá bé nào đó của nguyên tố trong quang phổ mẫu nghiên cứu chỉ còn lại vài vạch. Đó là các vạch cuối cùng của nguyên tố, là đối tượng ta cần tìm khi tiến hành phân tích quang phổ định tính. Các vạch cuối cùng của từng nguyên tố hóa học đã được nghiên cứu khá kỹ lưỡng về độ dài sóng, các đặc trưng cường độ của chúng và được ghi trong các bảng, các atlas vạch quang phổ. Các vạch cuối cùng thường là vạch phổ có thể kích thích bé nhất gọi là vạch cộng hưởng, nhưng không phải luôn là vạch cộng hưởng. Trong các bảng vạch quang phổ, các vạch cuối cùng thường được đánh dấu bằng chữ $U_1, U_2, \dots, V_1, V_2, \dots$ chữ U_1 chỉ rằng khi kích thích quang phổ bằng nguồn hồ quang, vạch này biến mất cuối cùng, còn vạch có ký hiệu U_2 bị mất trước đó. Chữ V_1, V_2 bị mất khi kích thích bằng nguồn tia lửa điện. Tuy nhiên thứ tự trên đây không phải là tuyệt đối. Tùy thuộc điều kiện kích thích và thành phần mẫu mà có thể có thay đổi chút ít. Để có thể tìm được vạch quang phổ cần phân tích người ta phải thực hiện theo một số qui tắc mà trong phân tích quang phổ người ta dùng thuật ngữ giải phổ hay đọc quang phổ để chỉ công việc này. Để làm công việc này, trước hết phải xác định chính xác bước sóng vạch quang phổ dựa vào quang phổ so sánh là quang phổ mà người ta đã biết tường tận từng bước sóng của nguyên tố đó. Thường người ta hay dùng quang phổ nguyên tố Fe làm quang phổ so sánh vì chúng có các nhóm vạch đặc trưng rất dễ nhận trong các miền phổ khác nhau.

Để dễ thực hiện việc xác định bước sóng của các nguyên tố trong mẫu, trong thực tế người ta hay ghi phổ nghiên cứu bên cạnh quang phổ sắt (thường ghi trên kính ảnh). Để đo bước sóng λ_x của nguyên tố nào đó trong mẫu nghiên cứu, ta chọn hai vạch phổ của quang phổ Fe có bước sóng λ_1 và λ_2 đã biết sao cho λ_x ở giữa λ_1 và λ_2 (hình 20.12). Ta đo các khoảng cách d_{12} của hai vạch λ_1 và λ_2 , khoảng cách d_x của các vạch λ_x và λ_1 . Ta có thể tính λ_x theo công thức nội suy tuyến tính sau đây:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{d_{12}} \times d_x \quad (20.24)$$

Việc đo các khoảng cách giữa các vạch phổ có thể được thực hiện trên các kính hiển vi đo độ dài sóng, trên các máy chiếu phổ hoặc máy so sánh.

Sau khi đã xác định được λ_x , người ta phải tra bảng các vạch quang phổ (xem số tay) để xét xem vạch phổ đó có phải thuộc vạch cuối cùng của nguyên tố nào đó không. Sự không có vạch cuối cùng của một nguyên tố nào đó trong mẫu nghiên cứu bảo đảm sẽ không có các vạch khác của nguyên tố đó. Việc có mặt của vạch phổ có bước sóng đặc trưng cho vạch cuối cùng của một nguyên tố nào đó không có nghĩa vạch đó chắc chắn thuộc về chính nguyên tố mà cần phải tiến hành xem xét hết sức cẩn thận mới đi đến kết luận. Điều này có liên quan đến sự không hoàn thiện của loại máy móc đang dùng. Bởi vì



Hình 20.12. Đo độ dài sóng λ của vạch quang phổ.

theo bảng các vạch quang phổ cuối cùng của một số nguyên tố đo với độ chính xác đến $0,50\text{\AA}$ vẫn có thể bị lẫn với các nguyên tố khác. Trong trường hợp này phải cần nhắc đến các đặc trưng cường độ của vạch phổ cũng như điều kiện kích thích để rút ra các kết luận cần thiết.

Với phương pháp phân tích quang phổ định tính ta có thể xác định hơn 80 nguyên tố. Giới hạn phát hiện của phương pháp từ 10^{-2} (Hg, V, U...) đến $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi...) tùy thuộc nguyên tố. Cần nhấn mạnh rằng sự không có vạch cuối cùng của nguyên tố nào đó chỉ có nghĩa là nồng độ của nguyên tố đó nhỏ hơn giới hạn phát hiện chứ không có nghĩa tuyệt đối là không có nguyên tố đó trong mẫu nghiên cứu.

20.5. Phương pháp quang phổ phát xạ định lượng

20.5.1. Đặc điểm chung của phương pháp

Như đã trình bày trên mục 20.2.4, sự phụ thuộc giữa cường độ I của vạch quang phổ với nồng độ C của nguyên tố nghiên cứu được mô tả bằng phương trình $I = aC^b$. Trong phương trình có chứa các tham số a, b , phụ thuộc khá nhiều yếu tố trong đó có điều kiện kích thích phổ, quá trình chuyển chất nghiên cứu từ các trạng thái tập hợp khác nhau sang trạng thái hơi để đưa vào plasma, điều kiện ghi phổ... là những yếu tố rất khó kiểm soát.

Vì các lí do vừa nêu, việc phân tích dựa vào việc đo cường độ tuyệt đối I của vạch phổ không đủ chính xác. Để hạn chế ảnh hưởng của các điều kiện không kiểm soát được như vừa nêu trên, trong thực tế người ta không đo cường độ của một vạch phổ riêng biệt mà xác định tỉ lệ cường độ của hai vạch quang phổ thuộc các nguyên tố khác nhau; một vạch là của nguyên tố nghiên cứu, một vạch là của một nguyên tố khác có trong mẫu. Người ta thường gọi đó là *cặp vạch phân tích*. Cường độ vạch nghiên cứu là I_{nc} , cường độ vạch so sánh là I_{ss} . Việc chọn cặp vạch phân tích nào là một trong những vấn đề cần xem xét khi phân tích quang phổ định lượng. Đôi khi người ta cũng dùng biện pháp đặc biệt là đưa vào mẫu nghiên cứu *chất nội chuẩn* là một nguyên tố có vạch phổ ta chọn làm vạch so sánh. Khi phân tích các tạp chất trong một mẫu phân tích chứa nguyên tố có hàm lượng lớn, người ta thường chọn vạch so sánh là của nguyên tố có hàm lượng lớn gọi là nguyên tố nền hay chất nền.

Ứng dụng phương trình Lomakin (20.11) cho cường độ I_{nc} và I_{ss} của vạch phổ nghiên cứu và vạch so sánh ta có:

$$I_{nc} = a' C_{nc}^b; \quad I_{ss} = a'' C_{ss}^{b'}$$

Và tỉ số:

$$\frac{I_{nc}}{I_{ss}} = \frac{a'}{a'' C_{ss}^{b'}} = a C_{nc}^b \quad (20.25)$$

Từ phương trình (20.25) ta thấy tỉ số cường độ các vạch nghiên cứu và vạch so sánh phụ thuộc nồng độ C_{nc} trong mẫu nghiên cứu.

Người ta cũng chứng minh được rằng để cho tỉ số cường độ các vạch phổ ít phụ thuộc nhiệt độ nguồn kích thích, nên chọn các vạch phổ có năng lượng kích thích không khác nhau xa quá và ΔE của chúng phải không quá 1 eV. Người ta cũng chọn các cặp vạch phân tích có cường độ không khác nhau quá 10 lần, nghĩa là:

$$0,1 \leq \frac{I_{nc}}{I_{ss}} \leq 10$$

Hai vạch phân tích và vạch so sánh cũng phải có bước sóng đủ gần nhau và cách nhau không quá 10 nm.

Tóm lại yêu cầu của cặp vạch so sánh phải thỏa mãn các điều kiện sau đây:

$$\Delta E \leq 1 \text{ eV}$$

$$|\lambda_{nc} - \lambda_{ss}| \leq 10 \text{ nm.}$$

$$0,1 \leq \frac{I_{nc}}{I_{ss}} \leq 10$$

Các cặp vạch quang phổ thỏa mãn các điều kiện vừa trình bày thường được gọi là *cặp vạch đồng đẳng*.

Việc ước lượng cường độ các vạch phổ trong phân tích định lượng có thể tiến hành bằng mắt, bằng cách chụp ảnh hoặc bằng phương pháp quang điện.

Khi phân loại theo độ chính xác của các kết quả phân tích thu được người ta phân biệt phương pháp quang phổ bán định lượng và định lượng.

20.5.2. Phân tích quang phổ bán định lượng

Trong phân tích quang phổ bán định lượng sai số thường là 10% hay lớn hơn. Tuy có độ chính xác không cao, nhưng do tính đơn giản và có thể phân tích nhanh nên phương pháp được ứng dụng khá rộng rãi, đặc biệt trong phân tích kim loại và hợp kim. Trong phân tích bán định lượng, việc đánh giá cường độ các vạch quang phổ được thực hiện bằng mắt khi quan sát trực tiếp phổ qua thị kính hay trên kính ảnh.

Cách phân tích phổ biến nhất trong phân tích quang phổ bán định lượng là phương pháp cặp vạch đồng đẳng. Để phân tích, trước hết người ta phải chọn cặp vạch phân tích (vạch nghiên cứu và vạch so sánh) và cần phải tìm với nồng độ nào của nguyên tố phân tích, các cặp vạch có cường độ bằng nhau. Thí dụ khi tiến hành phân tích tạp chất Pb trong Sn kim loại, cường độ của vạch thiếc $\lambda_{Sn} = 276,11$ so với cường độ các vạch Pb $\lambda_{Pb} = 280,20$ (1), $\lambda_{Pb} = 282,32$ (2) và $\lambda_{Pb} = 287,32$ (3) (λ tính bằng nanomet). Người ta tìm thấy nếu $C_{Pb} = 0,1\%$ thì $I_{Sn} = I_{Pb}$ (1). Nếu $C_{Pb} = 0,6\%$ thì $I_{Sn} = I_{Pb}$ (3) và nếu $C_{Pb} = 1,6\%$ thì $I_{Sn} = I_{Pb}$ (2).

Trong trường hợp cần phân tích Pb trong các mẫu kim loại, hợp kim khác người ta cũng dựa vào bảng vạch quang phổ để tìm các cặp vạch đồng đẳng, tìm xem với tương quan nồng độ nào giữa vạch nguyên tố phân tích và nguyên tố nền thì chúng có cường độ bằng nhau v.v... thủ tục phân tích được tiến hành như với cặp Sn/Pb vừa trình bày trên đây.

Quá trình phân tích như vừa trình bày có thể thực hiện bằng các máy quang phổ nhìn bằng mắt để xác định một số nguyên tố trong thép (Ni, Cr, W, Mn v.v...). với các cán bộ phân tích có kinh nghiệm nhờ các máy quang phổ nhìn bằng mắt (stiloscope, stilometre) người ta có thể phân tích 6,7 nguyên tố trong vài phút với giới hạn từ 0,01 ÷ 0,10% sai số $\pm 10\%$.

Phương pháp phân tích quang phổ bán định lượng có thể thực hiện bằng cách nghiên cứu, khảo sát các quang phổ đã ghi trên kính ảnh. Ở đây phép phân tích có thể được

thực hiện bằng hai cách: phương pháp so sánh và phương pháp hiện vạch.

Trong phương pháp so sánh, người ta ghi phổ của vài mẫu chuẩn đầu (etalon) và mẫu phân tích trên cùng một kính ảnh. Sau đó so sánh vạch phổ nghiên cứu trong các mẫu chuẩn và mẫu phân tích. Qua so sánh, người ta có thể tìm được giới hạn nồng độ nguyên tố nghiên cứu trong mẫu phân tích.

Trong phương pháp hiện vạch, người ta dựa vào sự xuất hiện hoặc biến mất các vạch có độ nhạy cao của nguyên tố trong mẫu nghiên cứu để đánh giá nồng độ trong mẫu phân tích. Thí dụ nguyên tố Pb có một số vạch quang phổ nhạy (tính bằng nm) ứng với một số nồng độ khác nhau của Pb: 283,30 (0,001%); 280,20 (0,003%); 266,31 (0,01%); 247,63 ($\leq 0,1\%$); 239,37 (0,1%); 233,24 ($> 1\%$).

Khi trong phổ nghiên cứu có vạch 283,30 nm ta có thể phán đoán trong mẫu nghiên cứu có thể có Pb với $C_{Pb} \approx 0,001\%$. Khi có cả hai vạch 280,30 và 283,30 ta có thể có Pb với $C_{Pb} \approx 0,003\%$ v.v...

20.5.3. Phương pháp quang phổ định lượng bằng kính ảnh

Khi nghiên cứu tính năng của kính ảnh, người ta đã tìm thấy sự phụ thuộc của độ đen S với độ chiếu sáng E theo phương trình (20.21). Trong trường hợp phân tích quang phổ thì E chính là cường độ I của vạch quang phổ và $E = I$. Thay I vào (20.21) ta có:

$$S = \gamma \log I + \gamma \log t - i \quad (20.26)$$

Với chế độ sáng xác định khi phân tích quang phổ và trên cùng một kính ảnh thì hai hạng số cuối của (20.26) là không đổi nên

$$S = \gamma \log I + \text{const} \quad (20.27)$$

Ứng dụng (20.27) cho độ đen của cặp vạch phân tích và vạch so sánh ta có:

$$S_{nc} = \gamma \log I_{nc} + \text{const}$$

$$S_{ss} = \gamma \log I_{ss} + \text{const.}$$

Từ đó

$$S_{nc} - S_{ss} = \Delta S = \gamma \log \frac{I_{nc}}{I_{ss}} \quad (20.28)$$

Mặt khác nếu lấy logarit của phương trình (20.26) ta có:

$$\log \frac{I_{nc}}{I_{ss}} = \log a + b \log C_{nc} \quad (20.29)$$

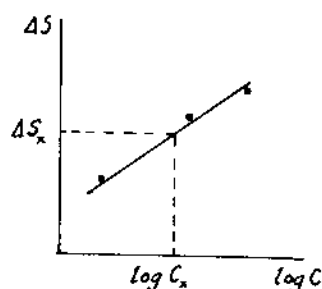
Kết hợp hai phương trình (20.28) và (20.29) ta có:

$$\Delta S = \gamma \log a + \gamma b \log C_{nc} \quad (20.30)$$

Đây là phương trình cơ bản của phương pháp phân tích quang phổ định lượng chụp ảnh.

Từ phương trình (20.30) người ta đi đến các cách phân tích khác nhau trong phương pháp quang phổ chụp ảnh. Phổ biến nhất trong các cách là phương pháp ba mẫu chuẩn (ba etalon).

Cách tiến hành như sau: Người ta ghi phổ của



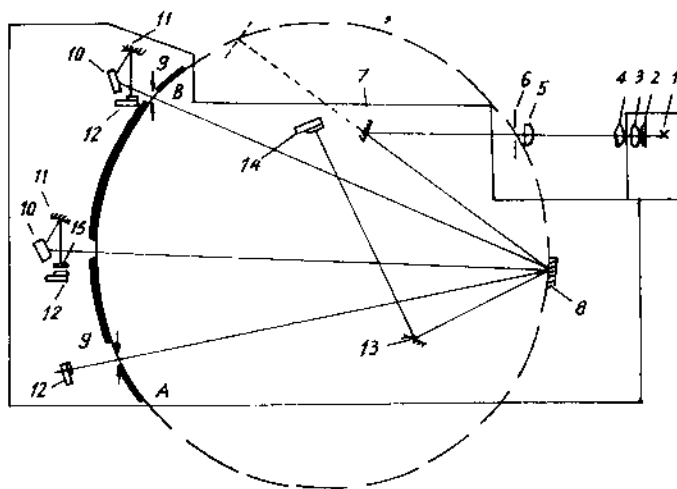
Hình 20.13. Đồ thị chuẩn theo phương pháp ba mẫu chuẩn.

mẫu phân tích và ba mẫu chuẩn trên cùng một kính ảnh với chế độ nguồn kích thích như nhau. Khi phân tích hàng loạt (thép, hợp kim...) các mẫu chuẩn phải là các bộ mẫu được một cơ quan có thẩm quyền sản xuất và phát hành. Sau khi chế hóa kính ảnh, ta đo độ đen của các cặp vạch phân tích. Xây dựng đồ thị chuẩn theo nồng độ mẫu chuẩn (phương trình 20.30). Để tăng độ chính xác của kết quả phân tích, mẫu nghiên cứu cũng như mẫu chuẩn đều được ghi phổ ba lần trên cùng kính ảnh. Do các giá trị ΔS và lấy trung bình để xây dựng đồ thị.

20.5.4. Phương pháp quang điện

Phương pháp quang phổ chụp ảnh có nhược điểm quan trọng là đòi hỏi thời gian phân tích dài. Để có kết quả phân tích bắt buộc phải qua các giai đoạn: ghi phổ lên kính ảnh, chế hóa kính ảnh (hiện hình, định hình), đo độ đen v.v... Dùng phương pháp quang điện ta có thể hạn chế hoặc loại bỏ được một số nhược điểm của phương pháp chụp ảnh.

Bằng cách đặt các tế bào quang điện hoặc nhân quang điện tử tại các khe ra của máy quang phổ cùng một số thiết bị (máy chỉ thị, máy ghi khác); người ta có thể trực tiếp đo được cường độ vạch quang phổ trong thời gian kích thích phổ. Với phương pháp ghi quang điện, thời gian phân tích tốn ít hơn, sai số phân tích nhỏ hơn so với phương pháp chụp ảnh. Với phương pháp quang điện, người ta đã loại bỏ được quá trình ghi phổ và chế hóa kính ảnh, loại bỏ được các yếu tố gây sai số do kính ảnh.



Hình 20.14. 1- Nguồn sáng; 2-5- hệ chiếu sáng; 6- khe vào; 7; 10; 13- hệ thống chiếu bằng gương phẳng; 8- mạng cách tử; 9- khe ra; 11- gương cong; 12- nhân quang điện tử; 14- nhân quang điện tử cho quang phổ bậc không; 15- lọc sóng.

Ngày nay người ta đã thiết kế và sản xuất hàng loạt các loại máy quang phổ quang điện. Trong các loại máy quang phổ quang điện, các phần tử tán sắc thường là các cách tử nhiễu xạ. Có hai loại máy quang phổ quang điện: loại làm việc theo kiểu quét và loại có nhiều kênh. Trong loại quang phổ kiểu quét chỉ có một khe ra. Tại khe ra duy nhất

này người ta có đặt tế bào quang điện hay nhân quang điện tử cùng với hệ khuếch đại và thiết bị ghi. Để đo cường độ vạch quang phổ (của các nguyên tố khác nhau) người ta phải quay hệ tán sắc để chọn cho khe ra các vạch quang phổ có bước sóng λ xác định. Thao tác này làm giảm tốc độ tiến hành phân tích. Để xác định đồng thời hàm lượng nhiều nguyên tố trong một mẫu người ta đã thiết kế và sản xuất các máy có nhiều khe ra gọi là các lượng tử kế. Trong loại máy này, người ta để riêng một khe ra để ghi cường độ vạch so sánh, còn nhiều khe khác cho các vạch phổ của các nguyên tố cần phân tích.

Trong các máy thuộc loại này người ta thường dùng các cách tử có 1800 vạch/mm hay 1200 vạch/mm và loại cách tử mặt cong có bán kính độ cong $R = 2\text{ m}$. Máy có một khe vào và nhiều khe ra. Khe ra được bố trí trên một vòng tròn được gọi là vòng tròn Rowland (chế tạo theo ý tưởng của nhà thiết kế Rowland). Giữa khe vào các cách tử người ta đặt gương phẳng để đổi chiều ánh sáng. Mạng cách tử sẽ phân li ánh sáng thành quang phổ và hội tụ các vạch phổ tại khe ra ở vị trí xác định trên cung AB. Tại khe ra người ta đặt nhân quang điện tử cũng như hệ thống khuếch đại và các máy ghi. Với các loại máy này, người ta có thể phân tích hàng chục nguyên tố trong một lần phân tích (hình 20.14).

20.5.5. Phương pháp hóa quang phổ

Để mở rộng khả năng ứng dụng phương pháp phân tích quang phổ, người ta thường kết hợp chế hóa mẫu bằng các phương pháp hóa học trước khi tiến hành phân tích quang phổ. Đó là phương pháp phân tích hóa quang phổ. Với biện pháp chế hóa hóa học, với các cách làm giàu hóa học, độ nhạy của phương pháp phân tích quang phổ có thể tăng lên vài bậc hoặc hơn. Phương pháp chế biến hóa học có thể làm cho việc phân tích được tiến hành đơn giản, tiện lợi hơn, đặc biệt là khâu mẫu chuẩn vì ở đây có thể điều chỉnh giới hạn nồng độ mẫu chuẩn. Nhờ có phương pháp hóa quang phổ, người ta có thể xác định nồng độ các tạp chất trong các chất có độ tinh khiết cao khi hàm lượng các tạp chất khoảng $10^{-5} \div 10^{-7}\%$. Các biện pháp làm giàu có thể là: kết tủa, kết tủa với chất gộp, chiết, sắc kí v.v...

20.6. Ứng dụng của phương pháp quang phổ phát xạ

Phương pháp phân tích quang phổ được ứng dụng nhiều cho các hoạt động khoa học, kĩ thuật, trong các ngành kinh tế, đặc biệt trong sản xuất luyện kim để phân tích nguyên liệu, bán thành phẩm và thành phẩm. Phương pháp quang phổ nhìn bằng mắt được sử dụng rộng rãi để phân tích các bán thành phẩm, để phân loại sản phẩm trong các nhà máy luyện kim.

Phân tích quang phổ cũng phát huy tác dụng trong phân tích các loại đất đá trong địa chất, trong ngành kỹ thuật khai khoáng, phân tích nước nguồn, nước công nghiệp, phân tích các đối tượng môi trường, y sinh học. Phân tích quang phổ cũng được ứng dụng có hiệu quả trong phân tích các chất tinh khiết, phân tích thuốc và đặc biệt trong phân tích nghiên cứu vũ trụ thì phương pháp phân tích quang phổ là một phương pháp không thể thay thế được.

CHƯƠNG 21

PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

21.1. Đặc điểm của phương pháp

Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử dựa vào khả năng hấp thụ chọn lọc các bức xạ cộng hưởng của nguyên tử ở trạng thái tự do. Đối với mỗi nguyên tố vạch cộng hưởng thường là vạch quang phổ nhạy nhất của phổ phát xạ nguyên tử của chính nguyên tử đó. Thông thường thì khi hấp thụ bức xạ cộng hưởng, nguyên tử sẽ chuyển từ trạng thái ứng với mức năng lượng cơ bản sang mức năng lượng cao hơn ở gần mức năng lượng cơ bản nhất, người ta thường gọi đó là bước chuyển cộng hưởng.

Trong phương pháp này, các nguyên tử tự do được tạo ra do tác dụng của nguồn nhiệt biến các chất từ trạng thái tập hợp bất kì thành trạng thái nguyên tử, đó là quá trình nguyên tử hóa.

Quá trình nguyên tử hóa có thể thực hiện bằng phương pháp ngọn lửa: bằng cách phun dung dịch phân tích ở trạng thái aerosol vào ngọn đèn khí; hoặc bằng phương pháp không ngọn lửa: nhờ tác dụng nhiệt của lò graphit. Trong ngọn lửa hoặc trong lò graphit chất nghiên cứu bị nhiệt phân và tạo thành các nguyên tử tự do. Trong điều kiện nhiệt độ không quá cao (1500 - 3000°C) đa số các nguyên tử được tạo thành sẽ ở trạng thái cơ bản. Bấy giờ nếu ta hướng vào luồng hơi nguyên tử một chùm bức xạ điện từ có tần số bằng tần số cộng hưởng, các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng này và làm giảm cường độ của chùm bức xạ điện từ. Các nguyên tử cũng như phân tử sẽ hấp thụ bức xạ điện từ tuân theo định luật Bouguer:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = K_p l C \quad (21.1)$$

A- mật độ quang;

I_0, I_1 - cường độ ánh sáng trước và sau khi bị các nguyên tử hấp thụ;

K_p : là hệ số phụ thuộc bước sóng λ ;

l : độ dày lớp hơi nguyên tử;

C: nồng độ nguyên tử chất nghiên cứu trong lớp hơi.

Đó là cơ sở vật lý của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.

Vậy, nếu trong phương pháp phổ phát xạ nguyên tử, nồng độ chất nghiên cứu được xác định dựa vào cường độ vạch phổ phát xạ; mà cường độ này lại tỉ lệ với nồng độ các nguyên tử bị kích thích thì phương pháp phổ nguyên tử có cơ sở khác hẳn. Ở đây tín hiệu phân tích lại liên quan đến các nguyên tử không bị kích thích.

Người ta đã chứng minh được rằng thông thường số nguyên tử ở trạng thái kích thích không quá 1-2% số nguyên tử chung. Đó là lý do để phương pháp hấp thụ nguyên tử có độ nhạy cao. Đối với một số nguyên tố phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử có thể xác định đến nồng độ $0,1 \div 0,001$ mg/ml. Độ chính xác của phương pháp rất cao, sai số tương đối $\pm 1 \div 4\%$.

Quá trình phân tích có thể thực hiện khá đơn giản, nhanh. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử được ứng dụng khá rộng rãi trong các lĩnh vực khoa học, kỹ thuật, kinh tế.

21.2. Điều kiện tạo thành phổ hấp thụ nguyên tử

21.2.1. Quá trình nguyên tử hóa

Để có thể phân tích các chất theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ta phải biến chất nghiên cứu từ trạng thái tập hợp nào đó thành trạng thái nguyên tử tự do, đó là quá trình nguyên tử hóa. Quá trình nguyên tử hóa thường được thực hiện với tác dụng của các loại nguồn nhiệt theo phương pháp ngọn lửa hay không ngọn lửa.

Giả sử kim loại nghiên cứu Me trong dung dịch hợp chất MeX, dung dịch MeX được phun vào ngọn lửa đèn khí ở dạng aerosol. Trong ngọn lửa đèn khí sẽ xảy ra quá trình nhiệt phân của phân tử MeX.



Bên cạnh quá trình (21.2) cũng có thể xảy ra các quá trình khác như quá trình tạo các hợp chất như MeO, MeOH, MeH làm giảm nồng độ nguyên tử Me.

Để giảm quá trình tạo hợp chất chứa oxi của kim loại, người ta phải tạo điều kiện để bầu khí ngọn lửa có tính khử mạnh.

Trong ngọn lửa cũng có thể xảy ra quá trình ion hóa nguyên tử tạo thành làm giảm độ nhạy của phép phân tích. Để hạn chế sự ion hóa này, người ta phải đưa vào dung dịch phân tích các chất dễ bị ion hóa để tăng "nền electron" trong bầu khí.

21.2.2. Sự hấp thụ bức xạ cộng hưởng

Khi ta hướng vào lớp hơi nguyên tử kim loại Me chùm bức xạ điện từ có tần số đúng bằng tần số cộng hưởng của nguyên tố kim loại Me, sẽ xảy ra hiện tượng hấp thụ cộng hưởng để chuyển lên mức năng lượng kích thích gần nhất



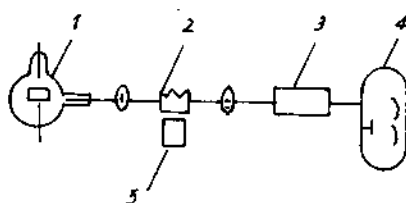
Quá trình hấp thụ (21.3) tuân theo định luật hấp thụ (21.1). Người ta chứng minh được rằng ở nhiệt độ các nguồn nhiệt không cao quá ($t \leq 3000^{\circ}\text{C}$), đối với nhiều nguyên tố, nồng độ các nguyên tử bị kích thích là không đáng kể (1 - 2% so với nồng độ chung của nguyên tử) và ít bị thay đổi theo nhiệt độ. Do đó trong phổ hấp thụ nguyên tử, số nguyên tử có khả năng hấp thụ bức xạ cộng hưởng thực tế bằng số nguyên tử chung của nguyên tố cần xác định và ít bị ảnh hưởng của nhiệt độ nguồn nhiệt. Đó là lí do tại sao phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử thường cho kết quả phân tích chính xác hơn và độ nhạy cao hơn phương pháp phổ phát xạ nguyên tử.

21.3. Các thiết bị của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử

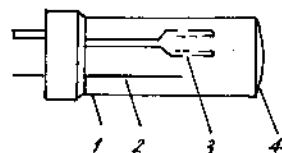
Máy hấp thụ nguyên tử có bốn khối chính: 1- nguồn phát bức xạ cộng hưởng; 2- nguồn nhiệt (ngọn lửa hay lò graphit) để nguyên tử hóa chất nghiên cứu; 3- máy phát tia đơn sắc; 4- thiết bị ghi phổ.

21.3.1. Nguồn phát bức xạ cộng hưởng

Trong phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, nguồn phát bức xạ cộng hưởng là một linh kiện hết sức quan trọng. Nguồn phát bức xạ cộng hưởng thường là các nguồn phát bức xạ có độ ổn định cao như các đèn catot rỗng hay các đèn cao tần hình cầu phát các hồ quang hoặc tia lửa điện của nguyên tố xác định. Các nguồn này phải phát các vạch phổ hẹp, có độ chói sáng cao và cường độ phải rất ổn định. Trong các loại nguồn kể trên, đèn catot rỗng là nguồn được sử dụng phổ biến.



Hình 21.1. Sơ đồ máy hấp thụ nguyên tử:
1- nguồn phát bức xạ; 2- ngọn lửa; 3- máy phát tia đơn sắc; 4- bộ thu ánh sáng; 5- dung dịch phân tích.

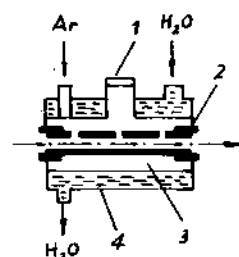


Hình 21.2. Đèn catot rỗng:
1- bóng thủy tinh; 2- anốt; 3- catốt; 4- cửa sổ thạch anh.

Đèn catot rỗng là bóng thủy tinh hình trụ, đường kính 3-5cm, có cửa sổ bằng thạch anh hay bằng thủy tinh (hình 21.2). Đèn có catốt được chế tạo bằng kim loại dưới dạng hình trụ hoặc dạng chiếc cốc nhỏ. Anốt được chế tạo bằng thanh kim loại. Cả hai cực được đặt trong bóng thủy tinh có chứa khí trơ (argon hay neon) với áp suất không lớn (0,2 - 2MPa). Đèn catot rỗng được nuôi bằng dòng điện nắn, điện áp 300 - 500V ổn định và phải có độ ổn định cao. Dòng phóng của đèn thường là vài milliampe. Khi đèn làm việc, mật độ dòng ở mặt bên trong catốt cao hơn mặt ngoài, vì vậy tại lỗ mở của catốt sẽ phát sáng. Catốt của đèn được chế tạo từ kim loại, hợp kim khó nóng chảy có chứa nguyên tố xác định. Các kim loại dễ nóng chảy hay các hỗn hợp của chúng được tráng thành lớp mỏng ở mặt trong một catốt chế tạo từ một kim loại khác khó nóng chảy.

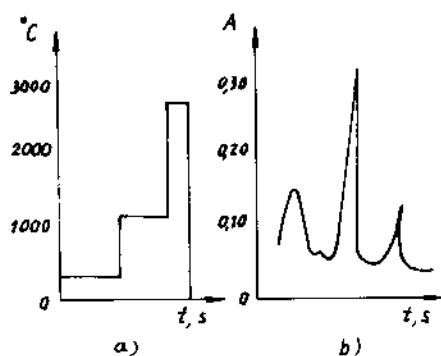
21.3.2. Thiết bị nguyên tử hóa

Trong phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử người ta hay dùng ngọn lửa làm phương tiện nguyên tử hóa. Ngọn lửa dùng trong phương pháp này cũng giống với nguồn ngọn lửa trong phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (hình 20.3). Ngoài ra trong phương pháp này còn dùng các loại lò graphit làm thiết bị nguyên tử hóa. Một trong các kiểu lò này được trình bày ở hình 21.3.



Hình 21.3. 1- cửa sổ kiểm tra nhiệt độ; 2- tiếp điểm; 3- ống graphit; 4- vỏ lò bằng thép.

Đây là loại lò ống bằng graphit có thành mỏng dài từ 3-30 mm, đường kính trong 4-5 mm. Hai đầu lò được kẹp chặt vào hai tiếp điểm graphit dày, chắc. Để lò khỏi bị cháy người ta luôn thổi quanh thành lò một dòng argon, dòng khí này cũng ngăn bớt sự thất thoát của lượng mẫu đã bay hơi khỏi buồng nguyên tử hóa. Toàn bộ lò được đặt trong bao lạnh, làm lạnh bằng dòng nước. Dung dịch mẫu được đưa vào lò bằng pipet với lượng 50-100 μl qua lỗ mở ở giữa lò. Sau khi sấy mẫu, lò được đốt nóng đến nhiệt độ không cao quá 3000°C. Khi đó bã khô của mẫu được bay hơi, hơi mẫu chứa đầy toàn bộ ống lò. Nhiệt độ của lò graphit được điều khiển bằng thiết bị điện tử theo chương trình chọn trước (hình 21.4).



Hình 21.4. a- chương trình hóa nhiệt độ lò graphit; b- tín hiệu tuyệt đối ở các giai đoạn.

Thường thì nhiệt độ lò được điều khiển theo thời gian và chia làm ba giai đoạn: giai đoạn sấy mẫu (để làm bay hơi dung môi); giai đoạn tro hóa (hóa phân các cấu tử hữu cơ và đuổi bớt nguyên tố nền); giai đoạn nguyên tử hóa là giai đoạn cho bay hơi riêng nguyên tố xác định và chuyển nguyên tố xác định về trạng thái nguyên tử.

21.3.3. Máy phát tia đơn sắc

Trong phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, người ta thường dùng loại máy phát tia đơn sắc với phần tử tán sắc là cách tử nhiễu xạ có một khe vào và một hay nhiều khe ra. Khe vào nhận ánh sáng từ phía ngọn lửa, ở khe ra có lắp tế bào quang điện hoặc nhân quang điện tử cùng một số thiết bị ghi tín hiệu phân tích.

Người ta cũng có thể dùng các loại máy quang phổ bất kì nào để làm máy phát tia đơn sắc, miễn là chúng phải có lắp khe ra. Thuận lợi nhất là dùng các máy có độ tán sắc đủ lớn và đều trong suốt miền phổ và đủ sáng.

21.3.4. Thiết bị ghi phổ

Dòng quang điện nhận được từ tế bào quang điện (nhân quang điện tử) được khuếch đại để có thể đo được bằng các máy chỉ thị bằng kim, hoặc máy ghi trên băng giấy. Các tín hiệu phân tích cũng có thể được mã hóa, thông qua kỹ thuật số, ghép nối với máy tính cá nhân. Thông qua kỹ thuật số và các bộ vi xử lý (máy tính) người ta có thể nhận

được kết quả phân tích ngay trong quá trình ghi phổ. Kết quả phân tích nhận được có thể dưới dạng đồ thị, hàm lượng chất nghiên cứu cùng với một số thông tin về độ chính xác, độ tin cậy v.v...

21.4. Phương pháp phân tích phổ hấp thụ nguyên tử

Việc giảm cường độ của bức xạ cộng hưởng do hiện tượng hấp thụ cộng hưởng của các nguyên tử nguyên tố nghiên cứu tuân theo định luật Bouguer - Lambert - Beer theo phương trình (21.1). Theo phương trình (21.1) mật độ quang A của ánh sáng sau khi xảy ra quá trình hấp thụ tỉ lệ với nồng độ nguyên tố nghiên cứu trong mẫu:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K_l C \quad (21.3)$$

trong đó: K - hệ số hấp thụ;

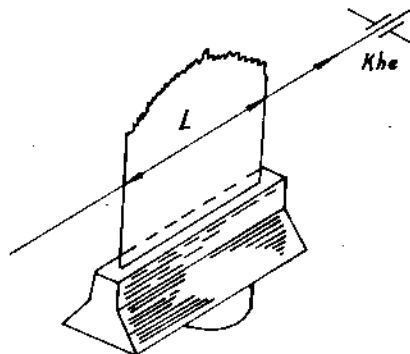
l - chiều dài lớp hấp thụ (chiều dài ngọn lửa);

C - nồng độ nguyên tố nghiên cứu trong mẫu.

Dựa vào sự phụ thuộc tuyến tính giữa mật độ quang A và nồng độ nguyên tố nghiên cứu người ta có thể xây dựng phương pháp xác định theo thủ tục của phương pháp đường chuẩn, nhưng thông thường người ta thực hiện phương pháp thêm dung dịch chuẩn.

Trong phương pháp đường chuẩn người ta đo mật độ quang của vài dung dịch chuẩn rồi xây dựng đồ thị hệ tọa độ $A - C$. Sau đó người ta đo mật độ quang của dung dịch nghiên cứu với cùng điều kiện đã đo dung dịch chuẩn, rồi dựa vào đồ thị chuẩn để xác định nồng độ dung dịch nghiên cứu.

Khi sử dụng phương pháp thêm, trước hết ta đo mật độ quang A_x của dung dịch nghiên cứu. Sau đó đưa vào dung dịch nghiên cứu một lượng dung dịch chuẩn để thu được dung dịch có nồng độ $C_x + C_{ch}$. Lại đo mật độ quang của dung dịch $C_x + C_{ch}$ là A_{x+ch} . Ở đây C_x = nồng độ chưa biết của nguyên tố nghiên cứu, C_{ch} : nồng độ dung dịch chuẩn.



Hình 21.5. Ngọn lửa trong phổ hấp thụ nguyên tử.

Từ các kết quả ta có:

$$A_x = K l C_x \quad (21.4)$$

$$A_{x+ch} = K l (C_x + C_{ch}) \quad (21.5)$$

Từ các phương trình (21.4), (21.5) ta có thể dễ dàng tính được:

$$C_x = C_{ch} \frac{A_x}{A_{x+ch} - A_x} \quad (21.6)$$

21.5. Ứng dụng của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử

Ngày nay phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử là một trong các phương pháp được ứng dụng rộng rãi trong thực tế phân tích. Cũng như phương pháp phổ phát xạ nguyên tử, đây là phương pháp phân tích có độ chọn lọc cao và trong quá trình phân tích thường người ta không cần phải thực hiện quá trình tách, phân li sơ bộ. Mọi việc chế biến, xử lí sơ bộ mẫu phân tích chỉ nhằm đưa nguyên tố nghiên cứu vào dạng dung dịch và tách dung dịch khỏi các kết tủa không tan (như SiO_2). Giai đoạn phân tích tiếp sau là việc đưa mẫu vào thiết bị nguyên tử hóa và tiến hành ghi phổ.

Phương pháp phân tích hấp thụ nguyên tử có thể được ứng dụng để phân tích các chất trong nhiều đối tượng phân tích khác nhau, đặc biệt với các chất có nồng độ bé trong mẫu phân tích. Với phương pháp hấp thụ nguyên tử người ta có thể xác định hơn 70 nguyên tố (Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Au...) trong các đối tượng khác nhau. Có thể áp dụng phương pháp hấp thụ nguyên tử để xác định các nguyên tố trong các sản phẩm hợp kim, kim loại, các đối tượng vật phẩm tự nhiên, đối tượng sinh học v.v... Thí dụ có thể xác định, Fe, Mg, Cu... trong đất đá, phân bón, các mô sinh vật và các đối tượng nông học ở cấp hàm lượng $10^{-4} + 10^{-5}\%$, để xác định Pb, Hg, Bi và nhiều nguyên tố khác trong máu, mỡ v.v...

So với phương pháp phổ phát xạ nguyên tử, phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử không đòi hỏi các điều kiện nghiêm ngặt về kích thích phổ. Trong phương pháp này, tín hiệu phân tích phụ thuộc số nguyên tử không bị kích thích, tức là phụ thuộc số nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Mà số nguyên tử ở trạng thái cơ bản ít thay đổi khi nhiệt độ thay đổi không lớn. Số vạch hấp thụ cộng hưởng đối với từng nguyên tố không nhiều vì vậy phương pháp có độ chọn lọc cao. Giới hạn phát hiện của nhiều nguyên tố khoảng $10^{-5} + 10^{-6}\%$. Sai số phân tích thường vào khoảng $1 + 5\%$.

Tuy nhiên phương pháp này cũng có một loạt hạn chế: phương pháp không ứng dụng được cho các nguyên tố có vạch cộng hưởng ở miền tử ngoại xa (C, P và các halogen...). Khi phân tích cần có thời gian đưa mẫu ở trạng thái dung dịch nên quá trình phân tích có kéo dài. Tuy nhiên, việc đưa mẫu ở trạng thái dung dịch vào làm cho việc chuẩn bị mẫu chuẩn được đơn giản hơn và kết quả phân tích có độ chính xác, độ chọn lọc cao hơn.

CHƯƠNG 22

PHƯƠNG PHÁP CHIẾT

22.1. Đặc điểm của quá trình chiết

22.1.1. Đặc điểm chung của phương pháp

Chiết là quá trình tách và phân li các chất dựa vào quá trình chuyển một chất hòa tan trong một pha lỏng (thường là nước) vào một pha lỏng khác không hòa lẫn với nó (thường là dung môi hữu cơ không hòa lẫn với nước).

Sử dụng phương pháp chiết người ta có thể chuyển lượng nhỏ chất nghiên cứu trong một thể tích lớn dung dịch nước vào một thể tích nhỏ dung môi hữu cơ. Nhờ vậy, người ta có thể dùng biện pháp chiết để nâng cao nồng độ chất nghiên cứu hay nói cách khác đây chính là phương pháp chiết làm giàu. Mặt khác dùng phương pháp chiết, người ta có thể thực hiện việc tách hay phân tách các chất trong một hỗn hợp phức tạp khi chọn điều kiện chiết thích hợp.

Quá trình chiết thường xảy ra với vận tốc lớn nên có thể thực hiện quá trình chiết tách, chiết làm giàu một cách nhanh chóng, đơn giản. Sản phẩm chiết thường khá sạch. Vì các lý do đó ngày nay phương pháp chiết không chỉ được ứng dụng trong phân tích mà còn được sử dụng vào quá trình tách, làm giàu, làm sạch trong sản xuất công nghiệp.

22.1.2. Phân loại quá trình chiết

Quá trình hóa học xảy ra khi chiết các hợp chất vô cơ bằng các dung môi hữu cơ xảy ra khá phức tạp. Do đó có nhiều cách phân loại các quá trình chiết. Vì tính chất phức tạp của quá trình chiết nên cũng dễ thấy là khó có cách phân loại nào hợp lý bao gồm được tất cả các trường hợp. Trong số các cách phân loại ta có thể nêu lên cách

phân loại của Morison và Freizer.

Dựa vào bản chất hợp chất chiết Morison và Freizer đã chia hợp chất chiết thành hai nhóm lớn. Chiết các hợp chất nội phức (hay còn gọi là các selat) và chiết các tập hợp ion. Theo các tác giả, selat là các hợp chất phối tử, trong các hợp chất này, ion kim loại kết hợp với các phối tử hữu cơ có nhiều nhóm chức tạo các hợp chất vòng. Ion kim loại liên kết ít nhất với hai nguyên tử của phối tử hữu cơ.

Còn tập hợp ion là các tập hợp không tích điện do sự trung hòa điện tích của các ion đối nhau (dương và âm). Sự tạo thành tập hợp ion chủ yếu do lực tĩnh điện. Các tác giả đã chia tập hợp ion thành ba nhóm nhỏ có thể chiết được theo các kiểu sau:

1- Quá trình chiết xảy ra do các ion kim loại tham gia tạo thành ion có kích thước lớn chứa các nhóm hữu cơ phức tạp, hoặc đôi khi ion kim loại liên kết với một ion có kích thước lớn.

2- Quá trình chiết ion kim loại do tạo các solvat. Tham gia tạo solvat là các anion (thí dụ các halogenua, tioxianat... kim loại) và các phân tử dung môi chứa oxi như rượu, ete thay vào vị trí của phân tử nước trong ion kim loại.

3- Quá trình chiết bằng amin và axit cacboxylic. Ở đây các ion kim loại được chiết dưới dạng muối có khối lượng phân tử lớn. Chính vì có khối lượng phân tử lớn mà các muối này dễ tan vào dung môi hữu cơ.

22.2. Các đặc trưng định lượng của quá trình chiết

22.2.1. Định luật phân bố Nernst

Quá trình chiết là quá trình tách và phân ly dựa vào sự phân bố khác nhau của các chất trong hai chất lỏng không hòa lẫn với nhau. Có sự phân bố khác nhau là do tính tan khác nhau của chất chiết trong các pha lỏng. Khi ta hòa tan một chất A vào hệ thống gồm hai dung môi không hòa lẫn, khi quá trình hòa tan vào hai dung môi đạt trạng thái cân bằng thì tỉ số nồng độ (chính xác hơn là tỉ số hoạt độ) của chất A trong hai dung môi là một hằng số. Đó chính là định luật phân bố Nernst.

$$K_A = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n} \quad (22.1)$$

trong đó: K_A - hằng số phân bố;

$[A]_{hc}$, $[A]_n$ hoạt độ dạng xác định của chất hòa tan (được gọi là hợp chất chiết) trong pha hữu cơ và trong pha nước.

Với một hợp chất chiết xác định thì K_A chỉ phụ thuộc nhiệt độ và bản chất dung môi. K_A càng lớn thì khả năng hợp chất A từ pha nước vào pha hữu cơ càng lớn khi thực hiện quá trình chiết. Với các dung dịch có lực ion bằng không người ta có thể thay hoạt độ bằng nồng độ.

22.2.2. Hệ số phân bố

Trong thực tế rất khó xác định dạng xác định của hợp chất hòa tan trong cả hai pha. Thí dụ với chất hòa tan là $HgCl_2$ thì ở pha hữu cơ chỉ là $HgCl_2$ nhưng trong pha nước thì có thể tồn tại cả ba dạng $HgCl_2$, $HgCl^+$ và Hg^{2+} ... Trong trường hợp này việc xác định riêng nồng độ dạng $HgCl_2$ là rất khó khăn. Để có thể ước lượng khả năng chiết một hợp chất nào đó bằng dung môi hữu cơ người ta dùng hệ số phân bố D .

Theo định nghĩa, hệ số phân bố D được xác định bằng :

$$D = \frac{C_{hc}}{C_n} \quad (22.2)$$

trong đó: C_{hc} - tổng nồng độ các dạng của hợp chất nghiên cứu trong pha hữu cơ;

C_n - tổng nồng độ các dạng hợp chất chiết trong pha nước.

Thí dụ với hợp chất chiết là $HgCl_2$ thì :

$$C_{hc} = [HgCl_2].$$

$$C_n = [HgCl_2] + [HgCl^+] + [Hg^{2+}] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}].$$

Khác với hằng số phân bố K_A , hệ số phân bố không phải là hằng số mà phụ thuộc điều kiện thực nghiệm. Hệ số phân bố D chỉ không đổi khi không có các quá trình phân li, quá trình tập hợp và các biến đổi khác của hợp chất chiết trong hai pha hữu cơ và nước.

Vì D là tỉ số giữa tổng nồng độ của các dạng hợp chất hòa tan trong pha hữu cơ và pha nước nên người ta dễ dàng xác định được bằng thực nghiệm.

22.2.3. Độ chiết (hay hệ số chiết) R

Theo định nghĩa độ chiết R của một quá trình chiết được xác định bằng tỉ số giữa lượng hợp chất chiết đã chiết được vào pha hữu cơ với lượng chất trong pha nước ban đầu:

$$R = \frac{Q_{hc}}{Q_{bd}} \quad (22.3)$$

trong đó Q_{hc} - lượng hợp chất chiết A đã chiết vào pha hữu cơ;

Q_{bd} - lượng hợp chất A trong dung dịch nước ban đầu. Rõ ràng là:

$$Q_{hc} = [A]_{hc} \cdot V_{hc} \quad (22.4)$$

$$Q_{bd} = C_A^0 \cdot V_n = [A]_{hc} \cdot V_{hc} + [A]_n \cdot V_n \quad (22.5)$$

trong đó: C_A^0 là nồng độ chất chiết A trong dung dịch nước ban đầu;

$[A]_{hc}$, $[A]_n$ là nồng độ cân bằng của chất A trong pha hữu cơ và pha nước sau khi chiết;

V_{hc} , V_n là thể tích của pha hữu cơ và pha nước khi thực hiện quá trình chiết. Thay các hệ thức (22.4) và (22.5) vào (22.3) ta có:

$$R = \frac{[A]_{hc} \cdot V_{hc}}{[A]_{hc} \cdot V_{hc} + [A]_n \cdot V_n} \quad (22.6)$$

Chia cả tử số và mẫu số (22.6) cho tích $[A]_n \cdot V_{hc}$ và chú ý rằng:

$$D = \frac{[A]_{hc}}{[A]_n} ; \text{ ta sẽ có:}$$

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_n}{V_{hc}}} \quad (22.7)$$

Nếu khi thực hiện quá trình chiết ta chọn $V_{hc} = V_n$ thì (22.7) sẽ là

$$R = \frac{D}{D + 1} \quad (22.8)$$

Từ (22.8) ta cũng có thể suy ra:

$$D = \frac{R}{1 - R} \quad (22.9)$$

(22.8) và (22.9) mô tả mối quan hệ giữa độ chiết R và hệ số phân bố D .

Thông thường thì phép chiết được xem là định lượng khi độ chiết R đạt đến 99 hay 99,9% nghĩa là khi chỉ còn một lượng nhỏ chất chiết còn lại trong pha nước.

Tuy nhiên trong thực tế không hiếm trường hợp độ chiết chỉ đạt được 90% hay nhỏ hơn sau một lần chiết. Trong trường hợp này, người ta có thể thu được độ chiết thực tế hoàn toàn khi thực hiện lặp lại quá trình chiết nhiều lần.

Các công thức (22.7) và (22.8) cho phép tính độ chiết R của quá trình chiết có hệ số phân bố D sau một lần chiết. Ta có thể tính độ chiết R_p của quá trình chiết sau p lần chiết.

Ta đã biết sau lần chiết thứ nhất ta có:

$$C_A^o \cdot V_n = [A_1]_{hc} \cdot V_{hc} + [A_1]_n \cdot V_n$$

$$\text{Chỉ số "1" chỉ lần chiết thứ nhất. Ta chú ý } D = \frac{[A_1]_{hc}}{[A_1]_n}$$

nên:

$$C_A^o V_n = D[A_1]_n V_{hc} + [A_1]_n V_n$$

Và:

$$[A_1]_n = \frac{C_A^o V_n}{D V_{hc} + V_n} = \frac{C_A^o}{D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1}$$

Tương tự sau lần chiết thứ hai ta sẽ có nồng độ hợp chất chiết còn lại trong pha nước sau lần chiết thứ hai $[A_2]_n$ sẽ là:

$$[A_2]_n = \frac{[A_1]_n}{D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1} = \frac{C_A^o}{(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1)^2}$$

và lượng chất còn lại trong pha nước sau p lần chiết $[A_p]_n$

$$[A_p]_n = \frac{C_A^o}{\left(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1\right)^p} \quad (22.10)$$

Công thức (22.10) cho phép tính toán nồng độ của chất chiết còn lại trong pha nước sau p lần chiết.

Từ (22.10) ta có thể tính số lần chiết p để đạt độ chiết R cần thiết:

$$p = \frac{\frac{\log C_A^0}{[A_p]_n}}{\log \left(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1 \right)} \quad (22.11)$$

Thí dụ để đạt độ chiết $R = 99\%$ theo (22.11) ta có

$$p = \frac{2}{\log \left(D \frac{V_{hc}}{V_n} + 1 \right)} \quad \text{thì khi } D \frac{V_{hc}}{V_n} = D.r = 1$$

với $r = \frac{V_{hc}}{V_n}$

$$p = \frac{2}{0,3} \approx 7; \text{ còn khi } Dr = 5 \text{ thì } n = \frac{2}{0,78} \approx 3.$$

còn nếu muốn tính độ chiết R_p sau p lần chiết, ta có:

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{C_A^0 V_n - [A_p] V_n}{C_A^0 V_n} = 1 - \frac{C_A^0 V_n}{(Dr + 1)^p \cdot C_A^0 V_n} \\ &= 1 - \frac{1}{(Dr + 1)^p} \end{aligned} \quad (22.12)$$

Công thức (22.12) cho phép tính độ chiết R_p sau p lần chiết khi biết hệ số phân bố D và với tỉ số $r = \frac{V_{hc}}{V_n}$ đã chọn.

Thí dụ với $p = 1$ và $r = 1$ (khi chiết chọn thể tích pha hữu cơ bằng thể tích pha nước: $V_{hc} = V_n$) ta sẽ có

$$R_1 = \frac{D}{D + 1}$$

22.2.4. Hệ số tách và hệ số làm giàu

Giả sử ta có hỗn hợp hai chất A và B trong dung dịch nước. Ta thực hiện quá trình chiết để tách hai chất A, B ra khỏi nhau. Trong điều kiện xác định, chất A có hệ số phân bố D_A và chất B có hệ số phân bố D_B . Để ước lượng khả năng tách hai chất A, B ra khỏi nhau bằng quá trình chiết này người ta dùng hệ số tách. Theo định nghĩa:

$$\chi = \frac{D_A}{D_B}$$

Nếu $\chi = 1$, ta không thể thực hiện việc tách hai chất A, B ra khỏi nhau bằng quá trình chiết tương ứng.

χ càng khác 1 bao nhiêu thì việc tách càng thực hiện được dễ dàng.

Nhưng một tham số đặc trưng toàn diện hơn cho khả năng tách là hệ số làm giàu S .

Giả sử ta cần tách các chất A và B trong hỗn hợp ra khỏi nhau bằng một quá trình chiết nào đó. Người ta gọi hệ số làm giàu $S_{B/A}$ là tỉ số nồng độ của chất A so với chất B trong pha hữu cơ lớn hơn tỉ số nồng độ chất A so với nồng độ chất B trong dung dịch nước ban đầu bao nhiêu lần. Giả sử C_A^o và C_B^o là nồng độ các chất A và B trong pha nước ban đầu và $[A]_{hc}$ và $[B]_{hc}$ là nồng độ các chất A và B trong pha hữu cơ sau khi quá trình chiết đạt trạng thái cân bằng. Theo định nghĩa ta có hệ số làm giàu của quá trình chiết tách được xác định bằng:

$$S_{B/A} = \frac{C_A^o/C_B^o}{[A]_{hc}/[B]_{hc}} = \frac{C_A^o}{C_B^o} \times \frac{[B]_{hc}}{[A]_{hc}} = \frac{C_A^o}{[A]_{hc}} \times \frac{[B]_{hc}}{C_B^o}$$

$$\text{mà ta biết } R_A = \frac{[A]_{hc}}{C_A^o} \text{ và } R_B = \frac{[B]_{hc}}{C_B^o};$$

R_A và R_B là độ chiết của chất A và chất B của quá trình chiết tương ứng; và

$$S_{B/A} = \frac{R_B}{R_A} \quad (22.13)$$

Công thức (22.13) ứng dụng cho hệ số làm giàu với quá trình tách thực hiện bằng một lần chiết.

Khi quá trình tách thực hiện với p lần chiết thì thay hệ thức (22.12) vào (22.13) ta có:

$$S_{B/A} = \frac{[(D_B r_c + 1)p - 1](D_A r + 1)p}{[(D_A r + 1)p - 1](D_B r + 1)p} \quad (22.14)$$

Khi $p = 1$ và $r = 1$, ta sẽ có

$$S_{B/A} = \frac{D_B(D_A + 1)}{D_A(D_B + 1)} \quad (22.15)$$

Bây giờ giả sử $D_A = 10^4$, còn $D_B = 0,1$ thì hệ số tách :

$$\chi = \frac{D_A}{D_B} = \frac{10^4}{0,1} = 10^5 \text{ nghĩa là hệ số tách rất lớn.}$$

Tuy nhiên quá trình chiết tách này không hoàn toàn thành công vì khi dùng quá trình chiết này để tách A khỏi B thì dù rằng ta tách được 99,99 chất A ra khỏi nước, nhưng trong sản phẩm chiết vẫn có một lượng khá lớn nhất B (gần 10%) và theo phương trình (22.15) thì hệ số làm giàu của quá trình chiết này là:

$$S_{B/A} = \frac{0,1(10^4 + 1)}{10^4(0,1 + 1)} \approx 0,1$$

Nhưng nếu cùng cùng hệ số tách $\chi = 10^5$ và nếu $D_A = 10^2$ và $D_B = 10^{-3}$ thì hệ số làm giàu $S_{B/A}$ sẽ là:

$$S_{B/A} = \frac{10^{-3}(10^2 + 1)}{10^2(10^{-3} + 1)} \approx 10^{-3}$$

nghĩa là $S_{B/A}$ sẽ nhỏ hơn hai bậc. Trong trường hợp này chất A sẽ chuyển vào pha hữu cơ 99% còn chất B chỉ chuyển vào pha hữu cơ 0,1%. Vậy hệ số làm giàu S phản ánh khả năng tách hai chất ra khỏi nhau thực chất hơn hệ số tách χ .

22.3. Chiết hợp chất nội phức

22.3.1. Đặc điểm chung của quá trình chiết hợp chất nội phức

Trong đa số các trường hợp, hợp chất nội phức được tạo ra do tương tác của các cation kim loại với các thuốc thử hữu cơ. Các thuốc thử hữu cơ này thường là những hợp chất mà phân tử của chúng có nhiều nhóm chức. Hợp chất nội phức thường là những hợp chất ít tan trong nước, tan tốt trong dung môi hữu cơ, đó chính là lý do các hợp chất nội phức dễ dàng chiết được từ pha nước vào pha hữu cơ. Các thuốc thử hữu cơ thường là các axit hữu cơ HR.

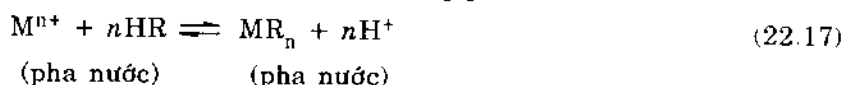
Quá trình chiết các ion kim loại M^{n+} bằng thuốc thử HR có thể bao gồm các giai đoạn sau đây:

1- Quá trình chuyển các phân tử HR giữa pha nước và pha hữu cơ:



Thuốc thử HR thường ít tan trong pha nước hơn pha hữu cơ nên cân bằng (22.16) thường xảy ra theo chiều từ trái sang phải mạnh hơn chiều ngược lại.

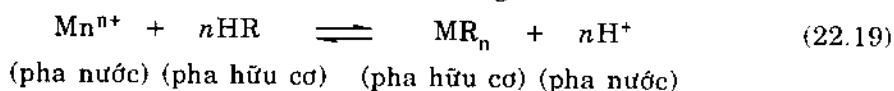
2- Sự tương tác của thuốc thử với ion kim loại trong pha nước:



3- Quá trình chuyển hợp chất nội phức MR_n từ pha nước vào pha hữu cơ:



Quá trình chiết có thể mô tả bằng phương trình tổng



Quá trình (22.19) được đặc trưng bằng hằng số cân bằng mà người ta gọi là hằng số chiết K_{ch}

$$K_{\text{ch}}^0 = \frac{a_{\text{MR}_n} \times a_{\text{H}^+}^n}{a_{M^{n+}} \times a_{\text{HR}}^n} = \frac{[\text{MR}_n]_{\text{hc}} \times [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] \times [\text{HR}]^n} \frac{\gamma_{\text{MR}_n(\text{hc})} \times \gamma_{\text{H}^+}^n}{\gamma_{\text{M}^{n+}} \times \gamma_{\text{HR}(\text{hc})}^n} \quad (22.20)$$

$$= K_{\text{ch}} \frac{\gamma_{\text{MR}_n(\text{hc})} \times \gamma_{\text{H}^+}^n}{\gamma_{\text{M}^{n+}} \times \gamma_{\text{HR}(\text{hc})}^n} \quad \text{với } K_{\text{ch}} = \frac{[\text{MR}_n]_{\text{hc}} \times [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] \times [\text{HR}]^n} \quad (22.21)$$

K_{ch}^0 là hằng số chiết ở dạng hoạt độ. Thông thường thì với lực ion của dung dịch không thay đổi ta có thể biểu diễn hằng số chiết ở dạng nồng độ K_{ch} như ở (22.21).

Ta lấy logarit phương trình (22.21) ta có:

$$\log K_{\text{ch}} = \log \frac{[\text{MR}_n]_{\text{hc}}}{[\text{M}^{n+}]} + n \log [\text{H}^+] - n \log [\text{HR}]$$

Chú ý rằng $\frac{[MR_n]_{hc}}{[M^{+n}]} = D$ chính là hệ số phân bố của quá trình chiết, vì vậy

$$\begin{aligned}\log K_{ch} &= \log D + n \log [H^+] - n \log [HR]_{hc} \\ -\log K_{ch} &= -\log D + n pH + n \log [HR]_{hc}\end{aligned}\quad (22.22)$$

và

$$\frac{-\log K_{ch}}{n} = \frac{-\log D}{n} + pH + \log [HR]_{hc}\quad (22.23)$$

Từ 22.22 ta có:

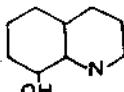
$$\frac{\log D}{n} = \frac{\log K_{ch}}{n} + pH + \log [HR]_{hc}\quad (22.24)$$

(22.24) cho thấy hệ số phân bố phụ thuộc trực tiếp pH của dung dịch chiết và ta có thể chọn giá trị pH để cho hệ số phân bố D của quá trình bằng 1 ứng với lúc có 50% chất chiết chuyển từ pha nước vào pha hữu cơ. Người ta gọi giá trị pH ứng với lúc có 50% lượng chất chiết chuyển vào pha hữu cơ là pH_{50} .

Giá trị pH_{50} là một trong những đặc trưng cho phép phán đoán khả năng chiết của quá trình chiết hợp chất nội phức.

22.3.2. Giới thiệu một số quá trình chiết hợp chất nội phức

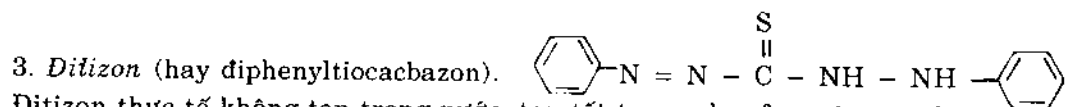
Các thuốc thử oxiquinolin và các dẫn xuất, ditizon, dixeton, okxin, ditiocacamat, axit ankyphotphoric v.v... là những thuốc thử thường được sử dụng trong quá trình chiết các hợp chất nội phức. Các thuốc thử này thường có chứa nhiều nhóm chức, có thể tác dụng với ion kim loại tạo thành hợp chất vòng, các hợp chất loại này thường khó tan trong nước; dễ tan trong dung môi hữu cơ, nên thích hợp cho việc ứng dụng vào quá trình chiết.

1. Thuốc thử 8-oxiquinolin  (là thuốc thử thuộc họ okxin).

Đây là thuốc thử ít tan trong nước ($3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), trong ete, nhưng tan tốt trong rượu, benzen, clorofom và nhiều dung môi hữu cơ khác. Trong quá trình chiết các ion kim loại, người ta hay dùng dung dịch oxiquinolin 1,5% trong clorofom. Dùng thuốc thử oxiquinolin người ta có thể chiết hơn 50 nguyên tố (trong đó có Pd, Mo, W, V, Tl, Fe, Zr, Ga, Cu, Ti, In, Bi, Ni v.v...). Để tăng tính chọn lọc của quá trình chiết với thuốc thử oxiquinolin người ta thường kết hợp việc điều chỉnh pH, chọn các chất che thích hợp cho từng ion kim loại cần chiết.

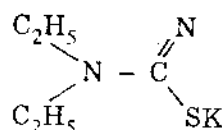
2. Thuốc thử axetylaxeton $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

Axetylaxeton là thuốc thử hòa lẫn với clorofom, benzen, ete và nhiều dung môi hữu cơ khác. Axetylaxeton cũng tan khá tốt trong nước. Ở 25°C , 1 lít nước hòa tan 172g/l. Hệ số phân bố của axetylaxeton giữa nước và benzen là 5,8, giữa nước và clorofom là 25. Người ta có thể dùng axetylaxeton vừa là thuốc thử vừa là dung môi cũng như dung dịch axetylaxeton trong clorofom, benzen, tetraclocarbon và các dung môi khác. Dùng axetylaxeton làm thuốc thử có thể chiết hơn 60 nguyên tố (Pb, Tl, Fe, Pu, U, Ga, Cu, Sc, Al, In, Th, Pb, La, v.v...). Các axetylaxetonat tan tốt trong dung môi hữu cơ, bền với nhiệt.



Ditizon thực tế không tan trong nước, tan tốt trong clorofom và tetraclorea cacbon. Hằng số phân bố của ditizon giữa nước và clorofom là 2.10^5 , giữa nước và tetraclorea cacbon là 1.10^4 . Dùng ditizon người ta có thể chiết và xác định các nguyên tố. Pd, Au, Hg, Ag, Cu, Bi, Pt, In, Zn, Cd, Co, v.v... Với sự điều chỉnh pH và chọn chất che thích hợp người ta có thể tăng tính chọn lọc của quá trình chiết. Thí dụ, khi chiết bismut từ môi trường axit yếu ta có thể tách bismut khỏi Zn, Cd, Pb và nhiều nguyên tố khác. Khi có mặt xianua ditizon chỉ chiết Zn và thiếc. Người ta cũng có thể dùng tioxianat, tiosunfat và EDTA để làm chất che cho các quá trình chiết tách.

4- *Kali dietylditiocacbammat* (DDTK)



Kali dietylditiocacbammat tan tốt trong nước, khó tan hơn trong rượu. Axit dietylditiocacbamic tan tốt trong clorofom, benzen, tetraclorea cacbon và các dung môi cùng loại. Hằng số phân bố của DDTK giữa dung môi hữu cơ và pha nước là 340 với tetraclorea cacbon và 2360 với clorofom. Dung dịch nước của axit dietylditiocacbamic không bền. Kali dietylditiocacbammat tác dụng với nhiều nguyên tố (Hg, Ag, Cu, Tl, Ni, Bi, Pb, Cd, Sb v.v...). Dùng EDTA làm chất che có thể tăng được tính chọn lọc của nhiều quá trình chiết. Một vài dietylditiocacbammat có màu: phức bismut có màu vàng; coban có màu xanh; đồng có màu nâu v.v... nhờ đó có thể dùng dietylditiocacbammat làm thuốc thử chiết đo quang các nguyên tố tương ứng.

22.4. Chiết các tập hợp ion

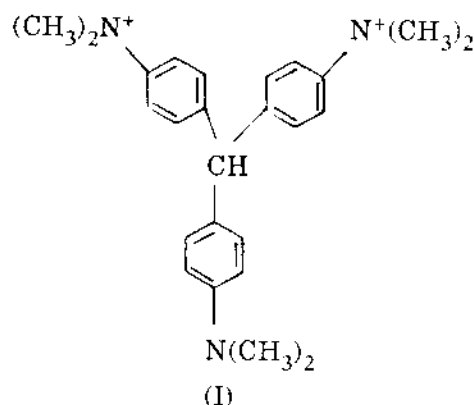
Tập hợp ion là những muối do các anion và cation có kích thước lớn tạo ra. Tập hợp ion là những tập hợp được tạo ra do các ion trái dấu, giữa các ion trái dấu phải không có các phân tử dung môi. Trong trường hợp dung dịch nước thì các anion và cation phải không ở trạng thái bị hydrat hóa. Khác với các ion, các tập hợp ion là những phân tử trung hòa điện, có khả năng bị solvat hóa bởi các phân tử dung môi hữu cơ và dễ dàng chuyển vào pha hữu cơ.

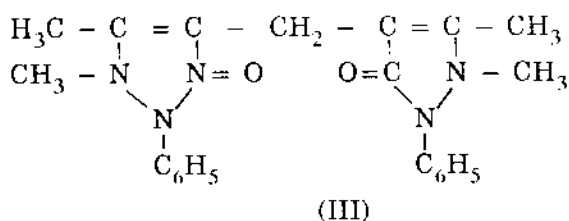
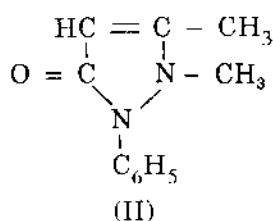
Các cation có kích thước lớn có thể tạo nên tập hợp ion như:

Các cation tetraphenylasoni $(C_6H_5)_4As^+$, tetraphenylphotphoni $(C_6H_5)_4P^+$, tetrabutylamoni $(C_4H_9)_4N^+$ và một số cation khác

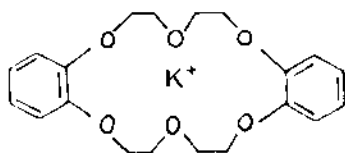
Các cation phức kim loại như phenantrolinat sắt $Fe(Phen)^{2+}$ v.v.

Cation chất màu bazơ như cation tinh thể tím (I) một số cation bazơ hữu cơ như antipirin (II) và diantipirin (III)





Trong dung dịch axit, phân tử các hợp chất này có thể kết hợp với ion H^+ , với nguyên tử oxy của nhóm cacboxylic tạo thành các cation có kích thước lớn AH^+ , A là phân tử (II) hay (III). Các cation kim loại kiềm có thể kết hợp với các ligand có kích thước rất lớn thí dụ dibenzo-18-crown-6 (được gọi là este crown) tạo thành cation kích thước hết sức lớn (IV)



(IV)

Trong (IV) ion kali liên kết với các nguyên tử oxy của phân tử este crown do lực tương tác giữa ion - lưỡng cực.

Nhiều ligand có kích thước lớn khác trong đó nguyên tử oxy được thay bằng nguyên tử lưu huỳnh, nitơ còn benzen được thay bằng gốc khác. Các este crown có đặc điểm là có độ chọn lọc cao cho một số cation, như dibenzo - 18 - crown - 6 ưu tiên tác dụng với ion kali còn các cation kim loại kiềm khác thì kém hơn nhiều.

Các cation vừa nêu trên có thể kết hợp với các anion kích thước lớn, tạo được những tập hợp ion chiết tốt bằng các dung môi hữu cơ.

Thí dụ một số anion axit vô cơ ClO_4^- , ReO_4^- ,... có thể tác dụng với cation tetraphenylasoni, phenantrolinat sắt v.v... tạo được các tập hợp ion chiết tốt bằng các dung môi hữu cơ.

Các anion của một số axit phức tạp như các axit HFeCl_4 , $\text{H}_2\text{Co}(\text{SCN})_4$, HSbCl_6 ,... có thể kết hợp với các cation chất màu bazơ hữu cơ chiết tốt bằng benzen, toluen. Thí dụ anion SbCl_6^- tác dụng với metyl tím hay rodamin B tạo được các tập hợp ion chiết tốt bằng benzen, toluen trong phương pháp chiết đo quang antimon.

Ngoài hai hệ thống chiết lớn kể trên, người ta có thể kể đến quá trình chiết theo cơ chế hòa tan vật lý (chiết iod bằng clorofom, benzen v.v...), chiết hợp chất phân tử (như HgCl_2 , AsCl_3 , AsCl_5).

22.5. Tốc độ quá trình chiết

Sự phân bố các chất giữa hai pha (nước và hữu cơ) là kết quả của nhiều quá trình hóa lý xảy ra trong các pha. Tốc độ quá trình chiết được quyết định do tốc độ tạo thành hợp chất chiết và tốc độ chuyển hợp chất chiết từ pha nước vào pha hữu cơ. Tùy thuộc quá trình chiết, tốc độ chiết được quyết định do tốc độ của một hay của cả hai quá trình.

Thông thường người ta cho rằng tốc độ chiết được quyết định do tốc độ tạo phức

chiết mà không phụ thuộc tốc độ khuấy trộn.

Hợp chất chiết thuộc loại tập hợp ion được tạo thành với tốc độ lớn nên với đa số các tập hợp ion cân bằng chiết được thiết lập trong vòng 3-5 phút. Nhiều quá trình chiết các hợp chất nội phức, cân bằng chiết cũng được thiết lập đủ nhanh và quá trình chiết thường được thiết lập trong vòng vài ba phút đến mười phút.

Tuy nhiên cũng có nhiều quá trình tạo hợp chất nội phức xảy ra với vận tốc khá chậm. Thí dụ quá trình tạo các ditizonat kẽm, tali xảy ra khá chậm, cân bằng chỉ thiết lập sau 1-3 giờ. Sự tạo hợp chất nội phức của một số ion kim loại như crom, các kim loại nhóm platin xảy ra với tốc độ bé, nên quá trình chiết hợp chất nội phức các ion kim loại này xảy ra khá chậm. Để tăng vận tốc quá trình chiết, người ta có thể dùng tác dụng nhiệt để tăng vận tốc tạo hợp chất, sau đó hạ nhiệt độ rồi mới thực hiện quá trình chiết.

Bản chất của các dung môi cũng ảnh hưởng lớn đến vận tốc quá trình chiết. Thông thường thì quá trình chiết xảy ra nhanh trong các dung môi mà thuốc thử khó tan trong dung môi đó. Thí dụ độ hòa tan của axetylaxeton trong tetraclorua cacbon gần 10 lần nhỏ hơn trong clorofom. Cân bằng phân bố axetylaxetonat sắt (III) trong hệ $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ đạt được sau 30 phút, còn trong hệ $\text{CHCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sau ba giờ.

22.6. Ứng dụng của quá trình chiết

Phương pháp chiết là một phương pháp được ứng dụng rất có hiệu quả vào các mục đích tách, phân li, làm giàu các chất, đặc biệt khi cần tách một lượng rất nhỏ các tạp chất ra khỏi một lượng lớn các chất khác. Ưu điểm lớn nhất của phương pháp chiết là quá trình thực hiện rất nhanh. Thông thường thì cần vài phút là có thể thực hiện được một phép chiết. Các thiết bị chiết lại rất đơn giản, khi tiến hành chiết, trừ phễu chiết, thường người ta không cần đòi hỏi thiết bị gì thêm. Khi chọn thuốc thử, dung môi và điều kiện chiết thích hợp người ta có thể tách được bất kỳ cấu tử nào ra khỏi một hỗn hợp bất kỳ. Trong trường hợp hợp chất chiết có màu, ta có thể sử dụng trực tiếp phần chiết vào mục đích phân tích định lượng theo phương pháp chiết đo quang. Ngoài các mục đích phân tích trong phòng thí nghiệm, ngày nay phương pháp chiết còn được sử dụng trong phương pháp thủy luyện kim, trong công nghệ hợp chất vô cơ, đặc biệt trong việc sản xuất các hợp chất nguyên tố hiếm.

CHƯƠNG 23

PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ

23.1. Các vấn đề chung của phương pháp sắc kí

23.1.1. Đặc điểm chung của phương pháp sắc kí

Sắc kí là phương pháp tách, phân li, phân tích các chất dựa vào sự phân bố khác nhau của chúng giữa hai pha động và pha tĩnh.

Khi tiếp xúc với pha tĩnh, các cấu tử của hỗn hợp sẽ phân bố giữa pha động và pha tĩnh tương ứng với tính chất của chúng (tính bị hấp phụ, tính tan v.v...). Trong các hệ thống sắc kí chỉ có các phân tử pha động mới chuyển động dọc theo hệ sắc kí. Các chất khác nhau sẽ có ái lực khác nhau với pha động và pha tĩnh. Trong quá trình pha động chuyển động dọc theo hệ sắc kí hết lớp pha tĩnh này đến lớp pha tĩnh khác, sẽ lặp đi lặp lại quá trình hấp phụ, phản hấp phụ. Hệ quả là các chất có ái lực lớn với pha tĩnh sẽ chuyển động chậm hơn qua hệ thống sắc kí so với các chất tương tác yếu hơn với pha này. Nhờ đặc điểm này mà người ta có thể tách các chất qua quá trình sắc kí.

23.1.2. Cơ sở của phương pháp sắc kí

Phương pháp sắc kí dựa vào sự phân bố khác nhau của các chất giữa hai pha động và tĩnh. Có nhiều nguyên nhân đưa đến sự phân bố khác nhau của các chất, nhưng chính sự lặp đi lặp lại hiện tượng hấp phụ - phản hấp phụ của các chất khi dòng pha động chuyển động qua pha tĩnh là nguyên nhân chủ yếu của việc tách sắc kí.

Ở điều kiện nhiệt độ không đổi, định luật mô tả sự phụ thuộc của lượng chất bị hấp phụ lên pha tĩnh với nồng độ của dung dịch (hoặc với chất khí là áp suất riêng phần) gọi là định luật hấp phụ đơn phân tử đẳng nhiệt Langmuir:

$$n = n_{\infty} \frac{bC}{1 + bC} \quad (23.1)$$

trong đó: n - lượng chất bị hấp phụ lên pha tĩnh lúc đạt cân bằng,

n_{∞} - lượng cực đại của chất có thể bị hấp phụ lên một chất hấp phụ nào đó;

b - là hằng số;

C - là nồng độ của chất bị hấp phụ.

Theo Langmuir, trên bề mặt của vật rắn có những vị trí có năng lượng bé phân bố trên toàn bề mặt, ta gọi số vị trí hay n_{∞} các phân tử chất bị hấp phụ từ dung dịch hay dòng khí có thể bị hấp phụ lên bề mặt vật rắn tại các điểm này.

Trong miền nồng độ đủ bé thì hiện tượng hấp phụ có thể trở nên tuyến tính. Thực vậy, khi C đủ bé để cho $bC < 1$ và $1 + bC \approx 1$ thì (23.1) sẽ trở thành

$$n = n_{\infty} bC = KC \quad (23.2)$$

Đây là phương trình hấp phụ tuyến tính hay còn gọi là phương trình Henry. Miền nồng độ của chất hấp phụ tuân theo định luật hấp phụ tuyến tính đôi khi được gọi là miền Henry.

Cho dù cơ chế của hiện tượng hấp phụ, trao đổi chất giữa hai pha động và tĩnh có thể khác nhau nhưng hệ quả cuối cùng vẫn là hiện tượng hấp phụ - phản hấp phụ và sự trao đổi chất nói chung tuân theo định luật hấp phụ Langmuir hoặc định luật hấp phụ Henry.

Như vậy theo quan điểm của Langmuir, hiện tượng hấp phụ xảy ra theo kiểu đơn phân tử. Thực tế có thể có trường hợp hiện tượng hấp phụ xảy ra theo kiểu đa phân tử, nhưng trong quá trình sắc ký, hiện tượng hấp phụ đơn phân tử kiểu Langmuir (và Henry) vẫn là chủ yếu.

23.1.3. Phân loại các phương pháp sắc ký

Trong phương pháp sắc ký pha động phải là các lưu thể (các chất ở trạng thái khí hay lỏng) còn pha tĩnh có thể là các chất ở trạng thái lỏng hoặc rắn. Dựa vào trạng thái tập hợp của pha động, người ta chia sắc ký thành hai nhóm lớn: sắc ký khí và sắc ký lỏng. Dựa vào cơ chế trao đổi của các chất giữa pha động và pha tĩnh mà người ta lại chia các phương pháp sắc ký thành nhóm nhỏ hơn.

Bảng 23.1 Các dạng sắc ký cơ bản

Dạng sắc ký	Pha động	Pha tĩnh	Cách bố trí pha tĩnh	Cơ chế trao đổi chất
<i>Khí</i>				
Khí - hấp phụ	Khí	Rắn	Cột	Hấp phụ
Khí - lỏng	Khí	Lỏng	Cột	Phân bố
<i>Lỏng</i>				
Lỏng - rắn	Lỏng	Rắn	Cột	Hấp phụ
Lỏng - lỏng	Lỏng	Lỏng	Cột	Phân bố
Lỏng - Nhựa trao đổi	Lỏng	Rắn	Cột	Trao đổi ion
Lớp mỏng	Lỏng	Rắn	Lớp mỏng	Hấp phụ
	Lỏng	Lỏng	Lớp mỏng	Phân bố
Giấy	Lỏng	Lỏng	Giấy sắc ký	Phân bố
Rây (sắc ký gel)	Lỏng	Lỏng	Cột	Theo kích thước phân tử

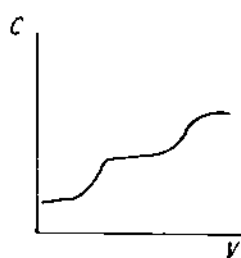
Như vậy tùy thuộc trạng thái tập hợp của các pha, loại tương tác và sự hình thành sắc ký mà người ta phân biệt các loại sắc ký như trình bày ở bảng 23.1

23.1.4. Các cách tiến hành phân tích sắc ký

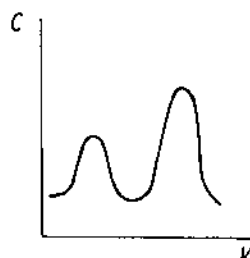
Tùy thuộc chế độ đưa mẫu vào hệ thống sắc ký cũng như các thao tác tiến hành sắc ký, người ta chia cách tiến hành sắc ký thành ba loại.

1. Phương pháp tiên lưu

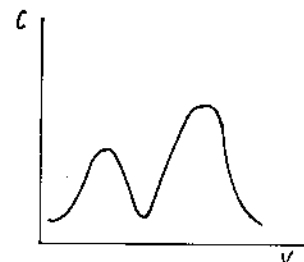
Đây là phương pháp sắc ký đơn giản nhất. Người ta cho hỗn hợp, thí dụ hai chất A, B, liên tục chảy qua cột có nạp sẵn chất hấp phụ. Người ta xác định nồng độ các cấu tử trong dung dịch chảy ra khỏi cột và xây dựng đồ thị theo hệ tọa độ: nồng độ cấu tử - thể tích dung dịch chảy qua cột. Đồ thị này thường gọi là sắc ký đồ hay đường cong thoát (có tác giả gọi là đường cong xuất). Do các cấu tử bị hấp phụ lên cột, nên trước hết từ cột chỉ chảy ra dung môi. Sau đó trong dung dịch thoát sẽ có cấu tử bị hấp phụ yếu hơn trên cột, thí dụ cấu tử A, sau đó đến phần dung dịch chứa hỗn hợp A + B. Đường cong thoát theo phương pháp tiên lưu được cho trên hình 23.1a. Trong phương pháp tiên lưu, ta chỉ thu được phần dung dịch thoát có cấu tử A tinh khiết ở lúc đầu, sau đó là hỗn hợp A + B. Phương pháp tiên lưu không cho phép tách hoàn toàn các cấu tử ra khỏi nhau nên thực tế ít được dùng vào mục đích phân tích các chất.



Hình 23.1a Đường cong thoát của phương pháp tiên lưu.



Hình 23.1b. Đường cong thoát của phương pháp rửa giải.



Hình 23.1c. Đường cong thoát của phương pháp rửa đẩy.

2. Phương pháp rửa giải

Trong phương pháp rửa giải, đầu tiên người ta cho v ml dung dịch chứa hỗn hợp các cấu tử (thí dụ hỗn hợp hai cấu tử A và B, trong đó A có ái lực với cột nhỏ hơn B) chảy qua cột. Các cấu tử A, B chứa trong v ml trước hết sẽ bị giữ lại ở phần trên của cột. Sau đó cho dung dịch rửa (thường là dung môi hòa tan các cấu tử) chảy qua cột. Lúc đó các cấu tử bị giữ ở phần trên của cột sẽ bị dung môi "rửa" và đưa dần xuống phía dưới. Cấu tử A có ái lực với cột nhỏ hơn B nên chuyển động xuống phía dưới nhanh hơn B. Nếu cột đủ dài và chế độ chảy của dung dịch rửa thích hợp thì sau một thời gian cho chảy dung dịch rửa, các cấu tử sẽ tách ra thành từng vùng. Các vùng này sẽ tuần tự thoát ra khỏi cột, mỗi vùng lại được cách nhau bằng một phần dung môi. Trên hình 23.1b là đường cong thoát của quá trình rửa giải. Trong phương pháp rửa giải người ta cũng hay dùng những dung dịch chứa một cấu tử có ái lực với cột nhưng phải nhỏ hơn

ái lực của các cầu tử cần tách với cột.

3. Phương pháp rửa đẩy

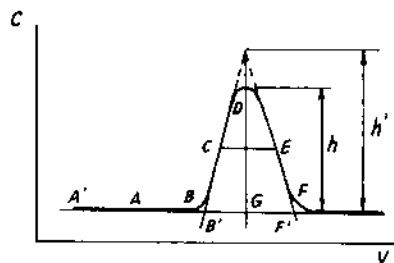
Trong phương pháp rửa đẩy, sau khi đưa mẫu vào cột, ta cho chảy qua cột một dung dịch rửa chứa chất có ái lực với pha tĩnh lớn hơn các cầu tử cần tách. Các cầu tử cần tách sẽ bị chuyển dần xuống phía dưới khi ta tiến hành quá trình rửa cột và tuần tự thoát ra khỏi cột. Cầu tử thoát ra khỏi cột đầu tiên là cầu tử tương tác với pha tĩnh yếu nhất, sau đó dần dần đến các cầu tử có ái lực với cột mạnh dần. Khác với phương pháp rửa giải, nồng độ các cầu tử không giảm qua quá trình sắc kí. Một nhược điểm quan trọng của phương pháp rửa đẩy là rất khó phân biệt các phần riêng của các cầu tử trong dung dịch thoát, vì ở đây các phần dung dịch thoát chứa các cầu tử riêng không thể tách khỏi nhau bằng các thể tích dung dịch rửa xác định (hình 23.1c).

23.2. Pic sắc kí và các đặc trưng của quá trình rửa giải

Trong phương pháp phân tích sắc kí người ta hay dùng phương pháp rửa giải. Trong phương pháp rửa giải, pha động (khí hay lỏng) thoát ra khỏi cột được phân tích liên tục. Dựa vào kết quả phân tích, người ta xây dựng đồ thị hệ tọa độ: nồng độ chất nghiên cứu C và thể tích V của pha động chảy qua cột.

Nếu gọi A' là lúc đưa dung dịch mẫu (hoặc hỗn hợp khí phân tích), A là lúc xuất hiện cầu tử không bị hấp phụ lên cột, còn B là lúc xuất hiện chất phân tích, thì đường $A'AB$ và phần kéo dài của nó là đường BF được gọi là đường không hay đường chân. Đường cong BDF là pic sắc kí (hay đỉnh sắc kí).

Pic sắc kí được đặc trưng bằng chiều cao, độ rộng, diện tích và vị trí của pic. Đường cong pic sắc kí thường có thể mô tả bằng phương trình toán học:



Hình 23.2. Các đặc trưng của phân tích sắc kí.

$$C = C_{\max} e^{-(V-V_0)^2/2\mu_c^2} \quad (23.3)$$

trong đó: V - thể tích pha động;

V_0 thể tích pha động ứng với $C_{\max}$;

μ_c - độ lệch chuẩn bằng độ rộng nửa pic ứng với:

$$\frac{C_{\max}}{C} = e^{1/2} \quad (23.4)$$

Chiều cao của pic (tỉ lệ với $C_{\max}$) được tính bằng giá trị h hay h' (hình 23.2). h' chính là khoảng cách tính từ đường chân đến giao điểm của các tiếp tuyến vẽ từ điểm uốn của đường cong. Độ rộng của pic được tính bằng khoảng cách giữa hai điểm trên đường cong ứng với nửa chiều cao h ($CE = \mu_{0.5}$). Tuy nhiên cũng còn nhiều cách tính độ rộng của pic khác nhau. Người ta có thể chọn độ rộng của pic là khoảng cách giữa các điểm uốn (μ_u) hay khoảng cách $B'F'$ là khoảng cách giữa các giao điểm của các

đường tiếp tuyến tại điểm uốn với đường chân ($B'F' = \mu_K - w$). Người ta có thể xác định mối liên quan giữa các đại lượng này:

$$\begin{aligned}\mu_{0,5} &= 2,36 \mu_c; & \mu_u &= 0,850 \mu_{0,5} - 2\mu_c \\ \mu_k &= 1,700 \mu_c; & \mu_{0,5} &= w = 4\mu_c\end{aligned}\quad (23.5)$$

Một đặc trưng quan trọng của hệ thống sắc kí là thời gian lưu và đại lượng tỉ lệ với thời gian lưu là thể tích lưu. Trên hình 23.2 đoạn AG tương ứng với thể tích lưu thu gọn (hay thể tích lưu quy đổi), cong A'G là thể tích lưu chung.

Nếu độ dài của đoạn A'G là l thì thời gian lưu t_r sẽ là

$$t_r = \frac{l}{U}$$

trong đó U - vận tốc chuyển động của băng ghi.

Thể tích lưu V_r tỉ lệ với thời gian lưu t_r :

$$V_r = t_r w$$

trong đó: w - vận tốc thể tích của pha động (dung dịch hay khí mang) chạy qua cột.

Thể tích lưu thu gọn V'_r ứng với đoạn AG được xác định bằng hệ thức:

$$V_r = V_r - V_0$$

trong đó: V_0 - tỉ lệ với đoạn A'A có độ dài tương ứng là l_0 ;

V_0 - đặc trưng cho thể tích lưu của cấu tử không bị hấp phụ hay còn gọi là thể tích "chết".

Thể tích lưu thu gọn tương ứng với thời gian lưu thu gọn t'_r : $t'_r = t_r - t_0$; t_0 tỉ lệ với độ dài l_0 đặc trưng cho thời gian lưu của cấu tử không bị hấp phụ lên cột.

Tích số của thể tích lưu thu gọn V'_r với hệ số nén J (cho sắc kí khí) được gọi là thể tích lưu hiệu quả V_{hq} :

$$V_{hq} = V'_r J.$$

Với hệ số nén

$$J = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_0)^2 - 1}{(P_1/P_0)^3 - 1}$$

P_1 và P_0 là áp suất của khí mang khi vào cột và ra khỏi cột.

Một đặc trưng quan trọng khác của phương pháp sắc kí khí là thể tích lưu riêng tuyệt đối V_m . V_m được tính theo công thức:

$$V_m = \frac{V_{hq}}{m} \frac{273,16}{T_k} \quad (23.6)$$

trong đó: m - khối lượng của chất hấp phụ;

T_k - nhiệt độ của cột.

V_m không phụ thuộc các tham số hình học của cột và có thể dùng để đặc trưng cho hệ thống chất hấp phụ - khí hấp phụ. Tuy nhiên đại lượng này cũng thay đổi theo một số nguyên nhân ngẫu nhiên.

Một đại lượng khác ít chịu ảnh hưởng của các yếu tố ngẫu nhiên hơn là thể tích lưu

tương đối. Theo định nghĩa, thể tích lưu tương đối là tỉ số giữa thể tích lưu riêng tuyệt đối với thể tích tương ứng của một chất được chọn làm chất chuẩn:

$$V_{ld} = \frac{V_{mj}}{V_{mc}}, \quad (23.7)$$

trong đó: V_{ld} - thể tích lưu tương đối;

V_{mj} - thể tích lưu tuyệt đối của chất nghiên cứu.

V_{mc} - thể tích lưu tuyệt đối của chất chọn làm chuẩn.

Giá trị thể tích lưu tương đối có thể tìm được trong các sổ tay.

Khả năng tách hoàn toàn hai cấu tử nào đó ra khỏi nhau được đặc trưng bằng chuẩn số tách K :

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5}(1) + \mu_{0,5}(2)} = \frac{\Delta V_r}{\mu_{v,0,5}(1) + \mu_{v,0,5}(2)} \quad (23.8)$$

trong đó: Δl , ΔV - khoảng cách hai cực đại của các pic của các cấu tử cần tách;

$\mu_{0,5}$ - độ rộng nửa pic của các cấu tử (1 và 2);

Chỉ số v chỉ rằng đại lượng được đo theo đơn vị thể tích.

Khi $K = 1$ việc tách được thực hiện đủ hoàn toàn.

Giả thiết rằng độ rộng nửa pic của hai pic sắc kí gần bằng nhau nghĩa là $\mu_1 \approx \mu_2$ thì K (theo biểu thức 23.8) sẽ có dạng:

$$K = \frac{\Delta V_r}{2\mu_{0,5}}$$

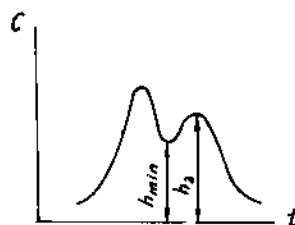
Khi các pic xen phủ lẫn nhau thì rất khó xác định độ rộng của mỗi pic (hình 23.3). Trong trường hợp này người ta có thể ước lượng độ tách theo hệ thức:

$$\psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2} \quad (23.9)$$

trong đó: h_2 - chiều cao của pic ứng với chất có nồng độ bé;

$h_{\min}$ - chiều cao của cực tiểu.

Ý nghĩa của các đặc trưng rửa giải có thể thay đổi tùy thuộc mục đích phân tích. Trong phân tích định tính, người ta quan tâm đến việc xác định các đặc trưng lưu (thời gian lưu, thể tích lưu) nên cần tránh việc làm méo giá trị của đặc trưng lưu do sự có mặt cấu tử thứ hai. Trong phân tích định lượng người ta lại chú trọng đến việc xác định chính xác diện tích hay chiều cao của pic sắc kí.



Hình 23.3. Xác định độ tách ψ .

23.3. Cơ sở lý thuyết của phương pháp sắc kí

Ngoài cơ chế hóa học xảy ra trong các quá trình sắc kí, còn có nhiều lý thuyết mô tả một cách hình thức quá trình phân tích sắc kí nhưng người ta chú ý đến phương pháp đĩa lý thuyết và lý thuyết động học. Dùng các lý thuyết này người ta có thể giải thích một cách tổng quát sự phân bố của các chất trong quá trình sắc kí.

23.3.1. Lý thuyết đĩa

Phương pháp lý thuyết đĩa đầu tiên được dùng để mô tả quá trình xảy ra trên cột chưng cất. Đến năm 1942 Martin và Singe đề nghị áp dụng lý thuyết đĩa vào quá trình sắc kí.

Theo lý thuyết đĩa, người ta tưởng tượng chia cột sắc kí theo chiều dọc của cột thành nhiều lớp, mỗi lớp được gọi là đĩa. Trong mỗi đĩa, cân bằng vật chất được thiết lập rất nhanh giữa pha động và pha tĩnh. Mỗi phần pha động mới được đưa vào đĩa sẽ làm dịch chuyển cân bằng và do đó có một phần vật chất được chuyển sang đĩa sau. Ở đĩa này cân bằng mới lại được thiết lập và vật chất lại được chuyển sang đĩa sau nữa. Do kết quả của các quá trình vừa mô tả, chất cần tách sẽ được phân bố trong một số đĩa, trong số đĩa này, các đĩa ở phần giữa có nồng độ cực đại so với các đĩa lân cận. Sự phân bố nồng độ chất nghiên cứu dọc theo cột tuân theo phương trình:

$$C = C_{\max} e^{-(x-x_0)^2/2lH} \quad (23.10)$$

trong đó: x - khoảng cách từ đầu cột đến điểm, tại đó nồng độ chất nghiên cứu bằng C ;

x_0 - tọa độ của tâm dải sắc kí;

H - chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết;

l - chiều dài của lớp chất hấp phụ, tưởng tượng được chia thành n đĩa lý thuyết.

theo đó
$$n = \frac{l}{H} \quad (23.11)$$

Nếu tử của phân số trên số mũ của các phương trình (23.3) và (23.10) có cùng đơn vị đo thì khi so sánh các phương trình này ta có:

$$H = \frac{\mu_c^2}{e} \quad \text{và số đĩa lý thuyết sẽ bằng:}$$

$$n = \left(\frac{l}{\mu_c} \right)^2 \quad (23.12)$$

Nếu chú ý đến phương trình (23.4) thì:

$$n = 5,55 \left(\frac{l}{\mu_{0,5}} \right)^2 = 16 \left(\frac{l}{w} \right)^2 \quad (23.13)$$

$$w = \mu_K = B'F' \text{ trên hình (23.2)}$$

Hiệu quả của cột càng cao nếu chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết càng bé. Vậy lý thuyết đĩa cho phép tính toán các đặc trưng quan trọng của quá trình sắc kí.

Tuy nhiên lý thuyết đĩa mang tính hình thức vì nó có tính gián đoạn, trong khi quá trình sắc kí lại có tính liên tục. Lý thuyết đĩa cũng không chú ý đến các yếu tố khác trong và ngoài cột ảnh hưởng đến sự giãn rộng của vùng sắc kí như kích thước các hạt hấp phụ, vận tốc pha động, sự khuếch tán v.v...

23.3.2. Lý thuyết động học

Sự ra đời của lý thuyết động học đã bổ sung các thiếu sót của phương pháp lý thuyết đĩa. Các đặc trưng của lý thuyết đĩa vẫn giữ nguyên ý nghĩa trong phương pháp lý thuyết động học. Lý thuyết động học dựa vào mối liên quan của chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết với các yếu tố động học như quá trình khuếch tán, sự chậm thiết lập cân bằng và tính không đồng đều của quá trình.

Chiều cao tương đương của đĩa lý thuyết phụ thuộc vận tốc dòng của pha động U được mô tả bằng phương trình Van - Deemter:

$$H = A + \frac{B}{U} + CU \quad (23.14)$$

trong đó: A, B, C - các hằng số;

U - vận tốc của pha động.

Hằng số A liên quan với tác dụng của khuếch tán xoáy, mà khuếch tán xoáy lại phụ thuộc kích thước hạt hấp phụ và mật độ nhồi cột.

B liên quan với hệ số khuếch tán của phân tử trong pha động và có chịu ảnh hưởng của tác dụng khuếch tán dọc cột.

C đặc trưng cho quá trình hấp phụ và giải hấp, quá trình chuyển khối và một số yếu tố khác.

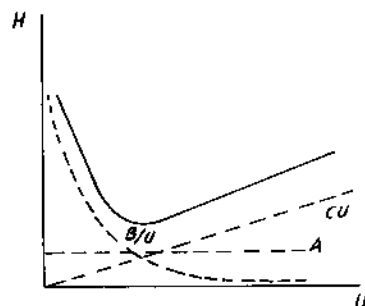
Ảnh hưởng của mỗi yếu tố thành phần của phương trình đến H phụ thuộc tốc độ pha động được trình bày trên hình (23.4)

Thành phần thứ nhất (A) có ảnh hưởng không thay đổi đối với H . Thành phần thứ hai (B) có ảnh hưởng thực sự đến H khi tốc độ dòng bé. Khi tăng vận tốc pha động, ảnh hưởng thành phần thứ ba tăng lên còn thành phần thứ hai giảm. Đường cong tổng hợp biểu diễn sự phụ thuộc của H với vận tốc dòng của pha động có dạng một hyperbol, (hình 23.4). Với tốc độ dòng không lớn, chiều cao H của đĩa lý thuyết trước hết giảm, sau đó lại tăng. Vì hiệu quả của cột càng cao khi chiều cao của đĩa lý thuyết càng bé chính ứng với cực tiểu của đường cong này. Để tìm vận tốc dòng tối ưu, ta lấy vi phân phương trình (23.14) theo U ta có:

$$\frac{dH}{dU} = \frac{-B}{U^2} + C$$

Cực tiểu xảy ra khi

$$\frac{dH}{dU} = 0 \quad \text{tức là}$$



Hình 23.4. Sự phụ thuộc chiều cao đĩa lý thuyết tương đương với tốc độ.

khí vận tốc dòng tối ưu U_{lu} :

$$U_{lu} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

Thay giá trị U_{lu} vào (23,14) ta sẽ tìm thấy chiều cao tối ưu của đĩa lý thuyết sẽ là:

$$H_{lu} = A + 2\sqrt{BC} \quad (23.15)$$

Vậy lý thuyết động học tạo cơ sở để tối ưu hóa quá trình sắc kí. Thực vậy khi kết hợp (23.14) và (23.15) ta thấy:

- 1) Đại lượng A trong phương trình không phụ thuộc vận tốc dòng;
- 2) Khi vận tốc dòng lớn, thành phần CU sẽ trở nên rất lớn, độ hiệu quả của cột sẽ kém do các chất không kịp trao đổi và cân bằng trao đổi chưa kịp thiết lập;
- 3) Nếu vận tốc dòng quá bé thì số hạng B/U sẽ trở nên lớn, nghĩa là vùng sắc kí bị giãn rộng.

Vận tốc dòng tối ưu được xác định bằng (23.15). Vận tốc dòng tối ưu trong sắc kí lỏng thường bé hơn trong sắc kí khí 10^4 lần nên trong sắc kí lỏng thời gian phân tích kéo dài hơn trong sắc kí khí. Hiện nay nhờ kĩ thuật sắc kí lỏng cao áp, ta có thể tăng vận tốc dòng mà hiệu quả tách vẫn tốt vì có thể tăng độ dài của cột.

Ngoài các yếu tố vừa nêu còn có các yếu tố khác là yếu tố ngoài cột làm giãn rộng vùng sắc kí.

4) Độ tập trung của mẫu khi đưa vào cột (hoặc trên giấy, trên lớp mỏng) ở lớp đầu cột, nếu mẫu đưa vào càng loãng rộng thì càng bị giãn rộng;

5) Sự phụ thuộc của hệ số phân bố vào nồng độ chất. Điều này thường xảy ra với sắc kí lỏng, làm cho pic sắc kí không còn đối xứng khi tăng nồng độ. Do đó không nên tách sắc kí với các dung dịch có nồng độ quá lớn.

23.4. Các thiết bị dùng trong phương pháp sắc kí

Các thiết bị dùng cho sắc kí giấy, sắc kí lớp mỏng thường khá đơn giản, có thể tự lắp ráp ở các phòng thí nghiệm hóa học bất kì. Với các loại sắc kí khác, các thiết bị có thể khá phức tạp nhưng thông thường có một số bộ phận chính sau đây: bộ nạp mẫu, cột sắc ký và detector. Ngoài ra trong thiết bị còn có cấu trúc để nạp khí mang hay dung môi, bộ chuyển đổi các xung của detector thành các chỉ số đo cần thiết.

Bộ nạp mẫu cho phép lấy chính xác lượng mẫu đưa vào cột sắc kí. Một trong các yêu cầu chính của bộ nạp mẫu là phải đảm bảo lặp lại về kích thước mẫu và giữ được điều kiện nạp mẫu vào cột không thay đổi. Bề mặt bên trong bộ nạp mẫu phải không có các tác dụng hấp phụ cũng như các hoạt động xúc tác làm thay đổi thành phần mẫu phân tích. Với các chất khí, chất lỏng, người ta thường dùng loại bơm đặc biệt, có thể lấy các thể tích mẫu từ một phần đến hàng chục microlit. Không hiếm trường hợp, người ta sử dụng bơm tiêm y tế để lấy mẫu và đưa mẫu vào hệ thống sắc kí.

Các quá trình tách sắc kí thường được thực hiện trên cột sắc kí. Các cột sắc kí rất đa dạng về hình dáng, kích thước và vật liệu chế tạo. Người ta thường dùng loại cột thẳng, cột dạng xoắn ... Chiều dài cột có thể từ một, vài mét... đến hàng chục mét. Đường kính trong của cột có thể từ vài milimet đến hàng chục milimet. Tùy thuộc tính chất của hệ thống phân tích, vật liệu chế tạo cột có thể là thép, đồng thau, thủy tinh v.v... Vật liệu chế tạo cột phải bền hóa học, trơ đối với thành phần của mẫu phân tích v.v...

Các chất hấp phụ nhồi vào cột phải có những yêu cầu sau đây: có tính chọn lọc cần thiết đối với thành phần mẫu nghiên cứu, có độ bền cơ học, bền hóa học và trơ hóa học với các cấu tử trong mẫu phân tích. Trong thực tế người ta thường dùng nhôm oxit, silicagel, than hoạt tính, các polime xốp trên cơ sở polystyrol, divinylbenzen và zeolit tổng hợp v.v... Việc chọn chất hấp phụ tùy thuộc trạng thái tập hợp của các pha, các phương pháp sắc kí và các yếu tố khác.

Đối với sắc kí khí thì nhiệt độ rất có ảnh hưởng đến quá trình tách, vì vậy cột sắc kí khí thường phải được ổn nhiệt. Thông thường trong sắc kí khí nhiệt độ thường được giữ ở nhiệt độ phòng, nhưng cũng có trường hợp phải ổn nhiệt ở nhiệt độ 0°C hoặc ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng...

Trong sắc kí giấy, sắc kí lớp mỏng và vài dạng sắc kí khác, giấy và lớp mỏng, các chất hấp phụ được trải thành lớp mỏng để làm chức năng của cột sắc kí.

Người ta dùng detector để phát hiện sự thay đổi thành phần các chất thoát ra khỏi cột (hoặc là chất khí hoặc là dung dịch). Chỉ số của detector thường được chuyển thành tín hiệu điện và được ghi lại bằng các máy chỉ thị thích hợp. Các đặc trưng quan trọng của detector là độ nhạy, giới hạn dò tìm, quán tính và phạm vi phụ thuộc tuyến tính giữa cường độ tín hiệu với nồng độ. Detector có thể làm việc theo kiểu vi phân phản ánh sự thay đổi tức thời của nồng độ hoặc theo kiểu tích phân chỉ sự thay đổi tổng cộng của nồng độ sau một khoảng thời gian nào đó.

Trong các detector tích phân để phân tích khí, chất khí thoát ra khỏi cột sẽ được hấp thụ nhờ một dung dịch thích hợp, sau đó hoặc phân tích dung dịch hấp thụ hoặc đo thể tích khí còn lại không bị hấp thụ. Thí dụ nếu khí mang là CO_2 thì sau khi khí đi qua cột người ta cho khí sục qua dung dịch NaOH hoặc KOH sau đó đo thể tích khí còn lại. Ưu điểm quan trọng của kiểu detector tích phân này là đơn giản, miễn phụ thuộc tuyến tính giữa chỉ số của detector với nồng độ khá rộng. Nhược điểm của loại detector này là quán tính đáng kể và độ nhạy thấp. Vì thế ngày nay người ta ít dùng loại detector tích phân.

Các detector kiểu vi phân bao gồm loại detector làm việc theo kiểu dẫn nhiệt, theo mật độ, theo độ dẫn điện, theo độ dẫn nhiệt của ngọn lửa, ngọn lửa ion hóa và các loại detector ion hóa khác v.v... Việc chọn detector phụ thuộc tính chất của hệ nghiên cứu, trạng thái tập hợp của các pha và các đặc điểm khác của hệ.

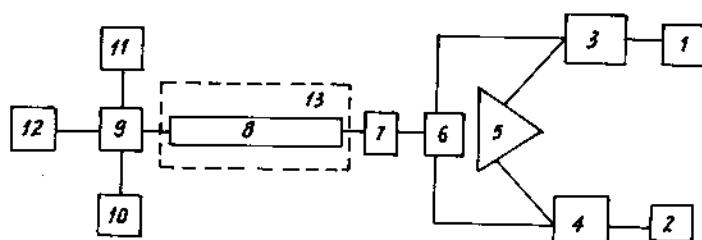
23.5. Sắc kí lỏng dạng cột

23.5.1. Đặc điểm chung của sắc kí lỏng dạng cột

Trong phương pháp sắc kí cổ điển, cột sắc kí thường là những ống thủy tinh đường kính $d = 0,5 \div 5 \text{ cm}$ và có độ dài $l = 20 \div 100 \text{ cm}$ nạp đầy chất hấp phụ và pha động. Pha động chuyển động dưới tác dụng của trọng lực. Tốc độ chuyển động của pha động được điều khiển nhờ van lắp ở phía dưới của cột. Mẫu phân tích được đưa vào ở phần trên của cột. Trong phương pháp rửa giải hoặc rửa đẩy, trong quá trình cho dung dịch rửa chảy qua cột sẽ xảy ra sự phân li, tách các cấu tử. Người ta thu thập dung dịch thoát chảy ra khỏi cột trong từng khoảng thời gian xác định, tiến hành phân tích nồng độ các cấu tử bằng các phương pháp thích hợp và xây dựng đồ thị hệ tọa độ: nồng độ cấu tử nghiên cứu C - thể tích dung dịch thoát V (đồ thị $C - V$). Ngày nay nhờ có các cải tiến về thiết bị như dạng cột, cách nạp mẫu, chất hấp phụ... người ta đã nhận được

các kết quả phân tích có độ nhạy, độ chọn lọc cao hơn và được gọi là phương pháp sắc kí lỏng có hiệu quả cao. Đây là một trong các phương pháp phân tích chính để phân tích các chất hữu cơ.

Thiết bị hiện đại của phương pháp sắc kí lỏng hiệu quả cao bao gồm: hai máy bơm 3, 4 (hình 23.5) được điều khiển bằng bộ vi xử lý 5 theo một chương trình chọn trước. Thành phần và tốc độ nạp dung dịch rửa vào hệ thống sắc kí được điều khiển theo các chế độ chọn trước theo chương trình (tuyến tính, lũy thừa hay mối quan hệ bất kì nào đó) tùy thuộc điều kiện phân tích. Để tăng nhanh tốc độ phân tích mẫu, người ta dùng các bơm có áp suất cao (đến 40 MPa). Mẫu được đưa trực tiếp vào dòng dung dịch rửa nhờ cấu trúc phun đặc biệt 7. Sau khi qua cột sắc kí 8 các chất phân tích được dò tìm bằng một detector (máy dò tìm) có độ nhạy cao 9. Tín hiệu sắc kí được ghi lại nhờ một cấu trúc ghi, thường là một máy tính cá nhân 11. Khi cần thiết người ta có thể thu thập từng phần dung dịch thoát một cách tự động theo yêu cầu. Trong phương pháp sắc kí lỏng hiệu quả cao thường dùng áp suất cao nên đôi khi người ta gọi là phương pháp sắc kí lỏng cao áp.



Hình 23.5.

- 1,2 - bình dung dịch rửa;
- 3,4 - bơm;
- 5- bộ điều khiển;
- 6- buồng trộn;
- 7- ống phun;
- 8- cột sắc ký;
- 9- detector;
- 10- bộ ghi;
- 11- khối xử lý kết quả phân tích;
- 12- bộ thu sản phẩm;
- 13- ổn nhiệt.

Cột sắc kí

Trong sắc kí lỏng hiệu quả cao, cột sắc kí thường được chế tạo bằng thép không gỉ có đường kính trong 2 ÷ 6 mm và dài 10 - 25 cm, mặt trong phải được đánh bóng. Cột được nạp các chất hấp phụ với các hạt có kích thước 3,5 hay 10 micromet, thường có dạng hình cầu. Để nạp chất hấp phụ vào cột người ta phải bơm chất hấp phụ ở dạng huyền phù trong dung môi chọn trước với áp suất 80 MPa. Những cột loại này có khả năng tách rất cao (40 ÷ 150.000 đĩa lý thuyết cho 1 m cột) gấp hàng trăm lần loại cột mở bình thường.

Detector

Trong sắc kí lỏng người ta thường dùng các quang phổ kế đo quang có độ nhạy cao, nhờ đó có thể nhận dạng các hợp chất đến nồng độ cực nhỏ 10^{-10} M trong miền ánh sáng tử ngoại đến nhìn thấy (miền quang phổ 190 ÷ 800 nm). Để dò tìm các chất không màu (không có hiệu ứng phổ hấp thụ) người ta có thể dùng các máy đo chiết suất vi sai. Khi phân tích các chất có khả năng oxy hóa - khử người ta dùng các bộ dò tìm

điện hóa (đo điện thế, cực phổ). Người ta cũng dùng các bộ dò tìm huỳnh quang, đo độ dẫn điện. Bộ dò tìm kiểu đo độ dẫn điện thường được dùng trong sắc kí trao đổi ion.

Pha tĩnh

Pha tĩnh dùng trong sắc kí lỏng thường phải không hòa lẫn với pha động, phải bền cơ học và hóa học trong điều kiện phân tích, phải có độ chọn lọc đủ cao. Pha tĩnh trong sắc kí lỏng có thể ở dạng rắn hoặc ở thể lỏng. Nếu pha tĩnh ở dạng rắn, ta có sắc kí lỏng - rắn còn nếu pha tĩnh ở thể lỏng ta có dạng sắc kí lỏng - lỏng. Pha tĩnh dạng rắn thường dùng các chất hấp phụ là silicagel, nhôm oxit hay một số chất hấp phụ biến tính v.v... Nếu pha tĩnh là nhựa trao đổi ion ta có các loại sắc kí đặc thù là sắc kí trao đổi ion và sắc kí ion.

Trong sắc kí lỏng - lỏng người ta dùng pha tĩnh ở thể lỏng hay chính xác hơn là lớp pha lỏng tạo thành màng trên bề mặt chất mang rắn nạp sẵn trong cột.

Pha tĩnh rắn thường dùng là:

Silicagel

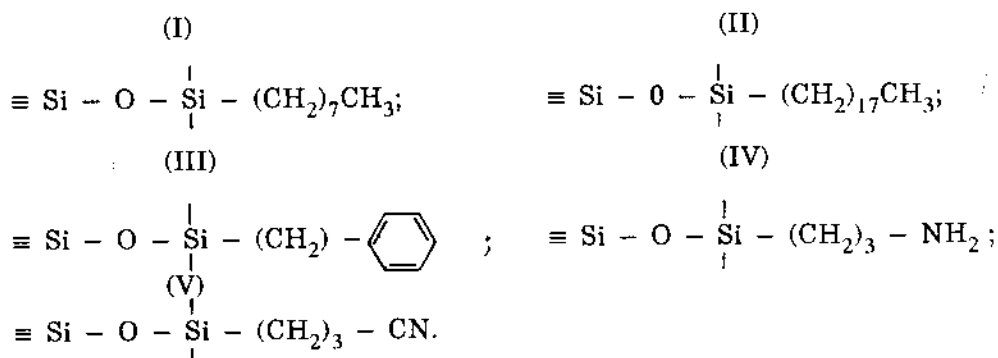
Đây là loại pha tĩnh được sử dụng rộng rãi trong dạng sắc kí lỏng - rắn. Silicagel có công thức hóa học $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ đây chính là axit silixic, thuộc loại chất hấp phụ đặc thù. Sự hấp phụ các chất lên bề mặt các hạt silicagel do sự xuất hiện liên kết hydro giữa phân tử các chất nghiên cứu và bề mặt các hạt silicagel với nhóm $\equiv \text{SiOH}$. Nếu liên kết hydro xuất hiện càng nhiều thì các phân tử bị giữ vào các hạt chất hấp phụ càng mạnh. Trong sắc kí lỏng - rắn người ta thường dùng các loại silicagel với diện tích bề mặt $100 \div 700 \text{ m}^2/\text{g}$. Silicagel có tính axit ($\text{pH} = 3 \div 5$) nên hấp phụ tốt các hợp chất có tính bazơ hơn là các hợp chất có tính axit. Silicagel thường được sử dụng để tách, phân li các hợp chất các họ: hidrocarbon, rượu, phenol, andehit, axit hữu cơ, amin, lipid, các phức chất v.v...

Nhôm oxit

Bề mặt của chất hấp phụ nhôm oxit là hợp chất có tính phân cực mạnh (do các ion nhôm và oxi) tạo nên một trường tĩnh điện mạnh. Chất hấp phụ trên cơ sở nhôm oxit hấp phụ mạnh các hidrocarbon không no, các hidrocarbon mạch vòng (là những phân tử có cấu trúc điện tử hỗn tạp) hơn silicagel.

Các chất hấp phụ biến tính

Trong sắc kí lỏng hiệu quả cao người ta thường dùng các chất hấp phụ biến tính trên cơ sở silicagel như:



Đây là các chất hấp phụ có tính chọn lọc cao.

Với các chất hấp phụ dựa trên silicagel biến tính, cân bằng hấp phụ - giải hấp được thiết lập nhanh hơn silicagel thường, độ lặp lại của các kết quả tách cao hơn silicagel thường. Các chất hấp phụ thường là các hạt dạng hình cầu có kích thước trong khoảng hẹp ($3 \pm 0,5$; 5 ± 1 ; $10 \pm$ micromet) và diện tích bề mặt $200 \div 600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Trong các chất hấp phụ biến tính kể trên thì các chất hấp phụ bằng các hidro cacbon mạch thẳng (I), (II) và hidrocarbon mạch vòng thuộc nhóm chất hấp phụ không phân cực. Các chất hấp phụ loại này có ái lực mạnh với các hợp chất kỵ nước.

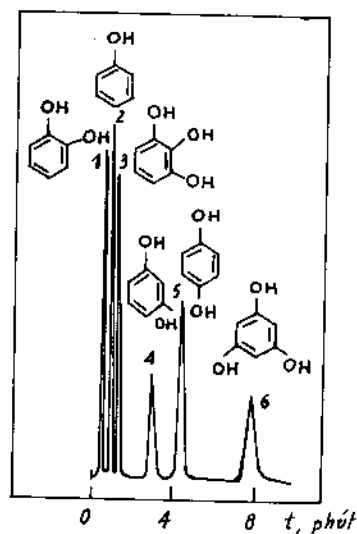
23.5.2. Sắc kí lỏng - rắn

Phương pháp sắc kí lỏng - rắn trên cột thường được sử dụng để tách và phân tích các hợp chất hữu cơ. Có hai cách sử dụng sắc kí lỏng - rắn: phương pháp sử dụng chất hấp phụ phân cực kết hợp với dung dịch rửa không phân cực (thuận pha) và phương pháp dùng chất hấp phụ không phân cực kết hợp với dung dịch rửa phân cực (ngược pha).

Trong phương pháp đầu, thời gian lưu (thể tích lưu) và độ chọn lọc của quá trình tách do liên kết đặc thù (chủ yếu là liên kết hidro) giữa các chất cần tách với pha tĩnh và liên kết không đặc thù (của chất cần tách) với pha động. Khả năng tương tác của phần hoạt động của phân tử cần tách với tâm hấp phụ của bề mặt pha tĩnh phụ thuộc nhiều vào cấu trúc không gian của chất cần tách. Nhờ vào đặc điểm này mà người ta có thể thực hiện việc tách các đồng phân bằng phương pháp sắc kí lỏng - rắn trên cột (hình 23.6).

Việc tăng số nhóm chức trong phân tử sẽ làm tăng khả năng lưu các chất trên cột do tăng khả năng tạo liên kết hidro giữa các phân tử với chất hấp phụ. Trái lại khi tăng độ dài của mạch cacbon của nhóm ankyl thì độ lưu sẽ giảm vì khi đó tương tác đặc thù của hệ chất nghiên cứu - chất hấp phụ hầu như không thay đổi mà liên kết không đặc thù của hệ chất rửa - chất nghiên cứu lại tăng.

Trong sắc kí lỏng - rắn, việc chọn đúng chất làm dung dịch rửa cũng quan trọng như việc chọn chất hấp phụ. Ở đây có sự cạnh tranh của khả năng tạo liên kết giữa phân tử chất nghiên cứu với pha tĩnh và chất hấp phụ rắn. Thực nghiệm chứng minh khả năng rửa của dung dịch rửa phụ thuộc hằng số điện môi của dung môi. Với các dung môi có hằng số điện môi lớn, khả năng rửa tốt hơn các dung môi có hằng số điện môi bé. Trong số các dung môi làm dung dịch rửa thường dùng: các hidrocarbon no (hexan, heptan) tetraclorua cacbon, clorofom, rượu etylic, metylic, nước thì khả năng rửa của dung môi đứng sau thường lớn hơn dung môi đứng trước. Khả năng rửa của dung môi cũng



Hình 23.6 Tách polioxibenzen: chất hấp phụ silicagel - dung dịch rửa: hexan, clorofom, isopropanol (78: 20: 2)

tăng lên khi thêm một lượng không lớn lắm dung môi phân cực mạnh hơn vào dung môi ít phân cực.

Trong trường hợp chất hấp phụ không phân cực, người ta hay dùng nước hoặc hỗn hợp nước - dung môi hữu cơ như hỗn hợp nước - rượu, nước - axetonitryl, nước - tetrahydrofuran làm dung dịch rửa. Ở đây hợp chất nghiên cứu có tương tác không đặc thù với pha tĩnh kỵ nước (ưa dung môi). Một trong những cơ chế lưu giữ chất nghiên cứu trên cột là tương tác của mạch cacbon ưa dung môi của chất hấp phụ với bộ phận không phân cực của phân tử chất nghiên cứu. Các nhóm chức phân cực trong dung dịch rửa có khả năng tạo liên kết hidro với phân tử nước. Sự tăng số gốc kỵ nước sẽ làm tăng khả năng tương tác của phân tử chất nghiên cứu với chất hấp phụ không phân cực và làm tăng khả năng lưu giữ chất nghiên cứu trên cột. Nhờ đặc điểm này mà với việc sử dụng sắc kí lỏng - rắn ngược pha, người ta có thể thực hiện việc tách các đồng đẳng (hình 23.6).

Sự tăng số nhóm chức phân cực sẽ làm tăng tương tác của chất nghiên cứu với pha động do đó làm giảm khả năng lưu giữ chất nghiên cứu trên cột. Thành phần của dung dịch rửa vừa có ảnh hưởng đến độ lưu giữ cũng như độ chọn lọc của việc tách các hợp chất trên pha tĩnh không phân cực. Khi tăng thành phần hữu cơ trong dung dịch thời gian lưu giảm.

Khi thay đổi dung dịch rửa khác nhau, cân bằng trong sắc kí ngược pha thiết lập nhanh hơn trong sắc kí thuận pha nhiều lần, chính vì vậy mà ngày nay trong thực tế phân tích sắc kí người ta dùng sắc kí ngược pha với dung dịch rửa là nước và rượu - nước.

Trong sắc kí lỏng - rắn người ra hay dùng detector kiểu quang phổ đo quang. Việc phân tích định tính thường được kiểm tra nhờ chất chuẩn theo thủ tục tiến hành song song. Việc phân tích định lượng thường được tiến hành theo thủ tục của phương pháp đường chuẩn với việc đo chiều cao hoặc diện tích của pic sắc kí.

Phương pháp sắc kí lỏng - rắn thường được sử dụng để phân tích các hợp chất hữu cơ trong công nghệ các hợp chất hữu cơ như: xác định các thành phần trong dầu mỏ, các hidrocarbon, để tách các đồng phân *trans*, *cis* v.v...

Phương pháp sắc kí hấp phụ lỏng (sắc kí lỏng - rắn) đóng vai trò quan trọng trong việc tách, phân tích các hợp chất khí bay hơi, các hợp chất ít bền. Đặc biệt trong những năm bảy mươi trở lại đây, việc xuất hiện sắc kí lỏng cao áp cho phép tách rất hiệu quả các hợp chất không phân cực hoặc ít phân cực.

23.6. Sắc kí trao đổi ion

Sắc kí trao đổi ion là một dạng sắc kí lỏng - rắn. Về kĩ thuật và các thiết bị thì sắc kí trao đổi ion cũng giống như các kiểu sắc kí lỏng - rắn nói chung. Điều khác biệt ở đây là pha tĩnh, là một loại hợp chất có khả năng trao đổi ion (cation và anion). Quá trình sắc kí xảy ra dựa vào phản ứng trao đổi ion giữa các thành phần trong pha động và chất trao đổi ion nạp sẵn trong cột sắc kí. Dù hiện tượng trao đổi ion được phát hiện từ giữa thế kỉ 19, nhưng việc sử dụng rộng rãi hiện tượng này vào thực tế chỉ bắt đầu từ khi người ta chế tạo được các chất trao đổi ion tổng hợp là nhựa trao đổi ion hay còn gọi là các ionit. Các loại chất trao đổi ion thiên nhiên được dùng trước đó (như các aluminosilicat) không đủ lặp lại và không bền hóa học nên không có ý nghĩa thực tế

mấy. Chất trao đổi ion tổng hợp có các ưu điểm mà các loại chất trao đổi ion thiên nhiên không có như: dung lượng trao đổi lớn, đủ lặp lại, có tính bền cơ học và hóa học (chịu được tác dụng của axit, kiềm, không bị phân hủy dưới tác dụng của các chất oxy hóa - khử v.v.).

23.6.1. Các loại nhựa trao đổi ion

Các loại nhựa trao đổi ion thường là các sản phẩm đồng trùng hợp giữa các phân tử styrol và divinylbenzen hoặc nhựa phenolformaldehyt có gắn các nhóm chức khác nhau. Tùy thuộc dấu của các nhóm chức mà người ta có được các ionit khác nhau. Người ta phân biệt cationit là những ionit có khả năng trao đổi cation, còn anionit là những ionit có khả năng trao đổi anion.

Cationit là những ionit có chứa nhóm chức axit như $-\text{SO}_3^-$, $-\text{CO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$, vậy bộ khung của cationit có nhóm chức tích điện âm. Điện tích âm của bộ khung được bù bằng điện tích dương của ion trái dấu nên về tổng thể, cationit là trung hòa điện. Do các ion dương của cationit có tính linh động (khác với nhóm chức tích điện âm của bộ khung) nên có thể chuyển vào dung dịch và xảy ra phản ứng trao đổi với lượng cation tương đương trong dung dịch. Hiện tượng trao đổi ion này dựa đến sự thiết lập cân bằng động giữa các cation có trong nhựa và cation có trong dung dịch. Ngày nay loại cationit dùng phổ biến nhất là cationit dựa vào sự sunfon hóa các sản phẩm đồng trùng hợp của styrol và divinylbenzen như các loại Dowek - 50, Imberlite - 120 v.v... Đặc điểm của các cationit sunfonic là có độ bền cơ và hóa học cao, vận tốc thiết lập cân bằng phản ứng trao đổi ion lớn.

Các ionit có khả năng trao đổi anion được gọi là các anionit. Nhóm chức trong bộ khung của anionit là các bazơ amoni bậc bốn $-\text{NR}_3^+$; bậc ba $-\text{NR}_2^+$; bậc hai $-\text{NRH}_2^+$ và bậc một NH_3^+ , piridin hoặc các bazơ hữu cơ khác. Ion trái dấu linh động là các anion. Các anionit cũng thường là sản phẩm trùng hợp hoặc ngưng tụ của các hợp chất amin khác nhau (như phenylendiamin, polietilendiamin...) với fomandehit như các loại anionit Dowek - 1, 21K, Imberlite IRA - 400, 401 v.v...

Người ta cũng dùng các ionit có nhiều nhóm chức, kể cả các ionit lưỡng tính có khả năng vừa trao đổi cation vừa trao đổi anion. Các ionit này thường là sản phẩm đa tụ giữa dietylen triamin phenol với fomandehit và trong thành phần của ionit vừa có nhóm amin vừa có nhóm axit yếu như axit phenolic...

Người ta cũng chế tạo các ionit có khả năng tạo phức với các cation kim loại bằng cách gắn vào bộ khung các nhóm chức có khả năng tạo phức như gốc của axit xitric, axit tactric, EDTA v.v... Các loại ionit có nhóm chức $-\text{CH}_2-\text{SH}$ có liên kết chọn lọc với các cation có khả năng tạo các sunfua kim loại khó tan.

Với các cationit người ta còn phân biệt cationit axit mạnh (có chứa nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$), cationit axit trung bình (có chứa nhóm $-\text{PO}_3\text{H}$) và cationit axit yếu (có nhóm $-\text{COOH}$).

Anionit có các loại anionit bazơ mạnh (chứa nhóm $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$), bazơ trung bình và bazơ yếu (tương ứng có các nhóm $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ và $\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$).

Các ionit có một số đặc trưng quan trọng sau đây:

1. Dung lượng trao đổi

Có thể coi dung lượng trao đổi xấp xỉ bằng số nhóm chức của bộ khung và mức độ ion hóa của nhóm chức ở pH xác định. Dung lượng trao đổi có thể được biểu diễn bằng

số mol đương lượng (hay milimol đương lượng) cho đơn vị khối lượng hay đơn vị thể tích ionit khi trao đổi đạt cân bằng. Trong hóa học phân tích, dung lượng trao đổi thường được biểu diễn bằng số milimol đương lượng cho 1 gam nhựa khô dạng H^+ (với cationit) hoặc dạng Cl^- hoặc OH^- (với anionit). Việc quy ước cho nhựa khô là cần thiết vì khi tiếp xúc với nước nhựa thường bị trương từ 1,5 đến 2 lần hoặc hơn. (Đối với vài loại nhựa có thể lớn hơn 5 lần).

Người ta phân biệt *dung lượng trao đổi tĩnh* là dung lượng trao đổi của nhựa được xác định trong điều kiện tĩnh: người ta cho nhựa vào dung dịch ion bão hòa và lắc cho đến khi nhựa trao đổi đạt trạng thái bão hòa. Còn *dung lượng trao đổi động* là dung lượng trao đổi được xác định trong điều kiện khi cho dung lượng bão hòa chạy qua cột đã nạp ionit ở dạng xác định. Dung lượng trao đổi này được tính theo ion trao đổi đầu tiên xuất hiện trong dung dịch thoát. Dung lượng trao đổi toàn phần là dung lượng trao đổi được xác định trong điều kiện động khi dung dịch thoát đã bão hòa ion trao đổi. Các ionit thường có dung lượng trao đổi từ 1-10 milimol đương lượng cho 1g nhựa khô.

2. Tính trương của nhựa

Như trên đã nói, khi cho ionit tiếp xúc với nước thì chúng sẽ trương lên do ngậm các phân tử nước vào các lỗ xốp của nhựa. Độ xốp của nhựa lại phụ thuộc số liên kết ngang tức là thành phần làm cầu nối các mạch polime dài với nhau tạo nên cấu trúc không gian của nhựa. Thí dụ ở loại nhựa trên cơ sở polistyrol - divinylbenzen thì các phân tử divinylbenzen làm nhiệm vụ cầu nối. Người ta thường kí hiệu số liên kết ngang trong nhựa bằng chữ X và tiếp sau đó là con số chỉ số phần trăm (%) của liên kết ngang trong bộ khung của ionit. Thí dụ với loại nhựa có ghi $X10$ là có 10% divinylbenzen trong bộ khung. Các loại nhựa trao đổi ion có từ $X1$ ÷ $X30$ nhưng thông thường từ $X8$ - $X16$.

Nhựa có số liên kết ngang càng bé thì khả năng trương càng lớn. Ví dụ loại nhựa có liên kết ngang $X0,5$ - $X2$ bị trương từ 5 ÷ 20 lần trong khi nhựa $X15$ ÷ $X20$ chỉ trương 1,5 lần khi tiếp xúc với nước.

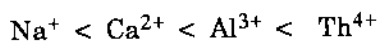
Độ trương của nhựa cũng phụ thuộc bản chất các nhóm chức trong bộ khung. Với các nhựa có cùng số liên kết ngang nhưng có nhóm chức dễ bị hydrat hóa sẽ trương nhiều hơn. Thường thì các nhóm chức có điện tích lớn dễ bị hydrat hóa hơn các nhóm chức có điện tích bé. Tuy nhiên ảnh hưởng của nhóm chức đến độ trương của nhựa chỉ thể hiện rõ ở các ionit có số liên kết ngang bé ($X < 10$).

3. Tính chọn lọc của nhựa trao đổi ion

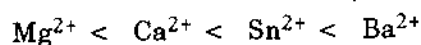
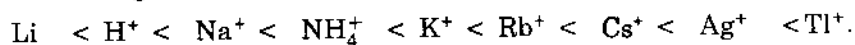
Tính chọn lọc của nhựa trao đổi ion biểu hiện ở ái lực của nhựa với các ion. Nhựa có thể trao đổi với ion này trong dung dịch dễ hơn ion kia. Ái lực tương đối của các ion với nhựa có thể sắp xếp thành dãy đối với từng loại nhựa.

a) *Nhựa sunfon*: Trong dung dịch loãng và ở nhiệt độ thường thì:

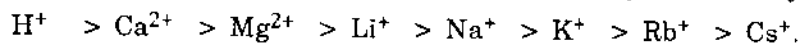
- Ái lực của các cation với nhựa tăng khi điện tích các cation tăng.



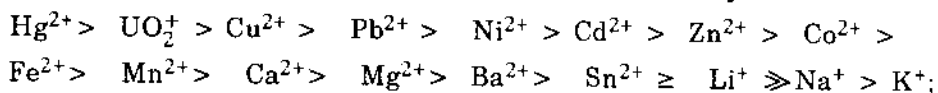
- Với các cation có cùng điện tích thì ái lực trao đổi tăng khi bán kính các ion tăng:



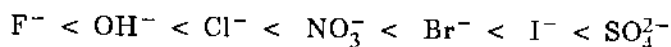
b) *Nhựa có nhóm cacboxylic, aminoaxetat*: Các loại nhựa này có nhóm chức có khả năng tạo phức với các cation kim loại. Người ta tìm thấy có sự phụ thuộc cùng chiều của ái lực của nhựa với các cation kim loại theo độ bền của phức của các nhóm chức với ion các kim loại. Thí dụ với loại nhựa có nhóm cacboxylic ta có dãy:



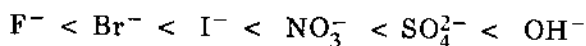
Với các loại ionit có nhóm chức là aminoaxetat ta có dãy:



c) *Với các anionit bazơ mạnh* ta có dãy:



Với anionit loại bazơ yếu ta có:



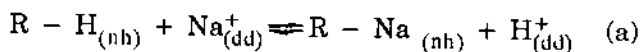
v.v....

23.6.2. Cân bằng trao đổi ion

Khi cho nhựa trao đổi ion tiếp xúc với dung dịch chất điện li sẽ xảy ra các tương tác khá phức tạp của dung dịch điện li với nhựa trong đó quan trọng nhất có các quá trình: trao đổi riêng ion, hấp phụ vật lý các ion và phân tử lên nhựa, sự trương nhựa do hiện tượng hấp thụ dung môi và sự thâm nhập của chất điện li vào sâu trong nhựa. Trong các quá trình vừa nêu thì quá trình trao đổi riêng các ion là trao đổi hợp thức.

1. Chu trình trao đổi

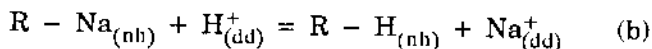
Giả sử ta có cationit dạng $\text{R} - \text{H}$ khi trao đổi với ion kim loại, thí dụ ion Na^+ , ta có cân bằng trao đổi



(nh) kí hiệu dạng nhựa, còn (dd) kí hiệu dạng dung dịch.

Trong quá trình này ion linh động H^+ của nhựa được thay thế bằng ion Na^+ trong dung dịch điện li.

Nếu sau đó lại cho nhựa dạng $\text{R} - \text{Na}$ tiếp xúc với dung dịch axit có nồng độ thích hợp thì ta có thể tái sinh nhựa trở về dạng $\text{R} - \text{H}$ ban đầu:



Ta gọi cả hai quá trình (a) và (b) kết hợp thành một chu trình trao đổi ion.

2. Hằng số cân bằng trao đổi ion

Ta xét quá trình trao đổi ion của nhựa dạng $\text{R} - \text{A}$ (R là gốc nhựa, ion linh động A^+) với ion B^+ trong dung dịch. Ta có:



$\overline{\text{RA}}$, $\overline{\text{RB}}$ ký hiệu dạng nhựa tương ứng, hay cũng có thể viết:



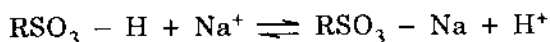
$\overline{\text{A}^+}$, $\overline{\text{B}^+}$ là các ion A^+ , B^+ ở trong nhựa còn A^+ , B^+ dạng các ion tương ứng trong dung dịch.

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$K_{cb} = \frac{[\bar{B}^+]}{[B^+]} \times \frac{[A^+]}{[\bar{A}^+]} = K_{A/B}$$

$K_{A/B}$ là hằng số cân bằng trao đổi ion giữa A và B.

Thí dụ cho cationit RSO_3H trao đổi với ion Na^+ trong dung dịch, ta có:



$$K_{H/Na} = \frac{[\bar{Na}^+]}{[Na^+]} \times \frac{[H^+]}{[\bar{H}^+]}$$

3. Hệ số phân bố

Theo định nghĩa hệ số phân bố là tỉ số nồng độ của ion trong nhựa với nồng độ ion tương ứng trong dung dịch, thí dụ hệ số phân bố P_A của ion A^+ sẽ là

$$P_A = \frac{[\bar{A}^+]}{[A^+]}$$

còn hệ số phân bố P_B của ion B^+ sẽ là:

$$P_B = \frac{[\bar{B}^+]}{[B^+]}$$

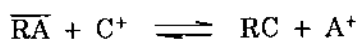
Theo đó ta có:

$$K_{A/B} = \frac{P_B}{P_A}$$

So sánh các hệ số phân bố của các ion, ta có thể đánh giá ái lực tương đối của nhựa với các ion, thí dụ nếu ta có $P_B > P_A$ thì ái lực của nhựa với ion B^+ lớn hơn so với ion A^+ .

4. Hệ số tách

Nếu một cationit dạng $R - A$ có khả năng trao đổi ion với các ion thí dụ B^+ , C^+ ... thì khi cho RA tiếp xúc với dung dịch chứa hai ion B^+ , C^+ ta sẽ có:



$$P_B = \frac{[\bar{B}^+]}{[B^+]} \quad \text{và} \quad P_C = \frac{[\bar{C}^+]}{[C^+]}$$

Để ước lượng khả năng tách hai ion B^+ và C^+ ra khỏi nhau ta dùng hệ số tách α . Trong trường hợp vừa nêu hệ số tách α được xác định bằng

$$\alpha = \frac{P_B}{P_C}$$

Nếu $\alpha \gg 1$ thì $P_B \gg P_C$ và việc tách B^+ ra khỏi C^+ thực hiện dễ dàng với loại nhựa vừa xét.

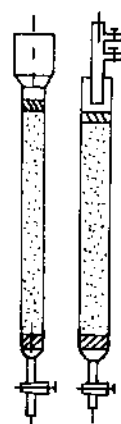
23.6.3. Ứng dụng sắc kí trao đổi ion

Phương pháp sắc kí trao đổi ion chủ yếu ứng dụng để tách các ion, thường là các ion vô cơ. Việc xác định hàm lượng các cấu tử sau khi tách có thể thực hiện bằng các phương pháp thích hợp.

1. Kỹ thuật sắc kí trao đổi ion

Cũng như các phương pháp sắc kí khác, sắc kí trao đổi ion thường được thực hiện trên cột sắc kí. Trong sắc kí trao đổi ion, quá trình tách các ion có thể thực hiện theo phương pháp tiên lưu, phương pháp rửa đẩy hay phương pháp rửa giải. Nhưng thông thường để thực hiện tách triệt để người ta hay dùng phương pháp rửa giải.

Trong phòng thí nghiệm, cột sắc kí trao đổi ion thường là các cột thủy tinh hình trụ có đường kính trong và chiều dài thích hợp. Thông thường thì tỉ lệ giữa chiều dài với đường kính ống phải lớn hơn 10. Việc chọn đường kính ống tùy thuộc mục đích của công việc, ở đáy ống phải lắp khóa để thoát dung dịch. Dưới đáy ống thường có lớp lót bông thủy tinh hay bi thủy tinh để ngăn không cho các hạt nhựa lọt vào làm tắc khóa. Trong cột thường nhồi các ionit ở dạng xác định. Với các cationit dạng nhựa thường là $R - H$ hay $R - Na$. Các anionit thường được chuẩn bị ở dạng $R - OH$ hay $R - Cl$ (hình 23.7).



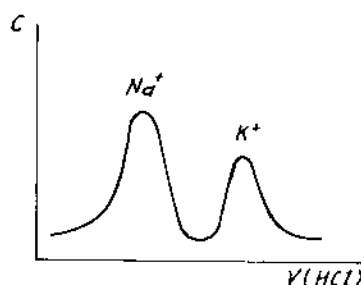
Hình 23.7. Cột sắc kí trao đổi ion.

2. Các ứng dụng của phương pháp sắc kí trao đổi ion

a- Ứng dụng để tách ion

Phương pháp đơn giản nhất để tách các ion là cho hấp phụ các cấu tử của hỗn hợp bằng ionit sau đó tiến hành rửa giải các cấu tử bằng các dung dịch thích hợp.

Thí dụ ta tiến hành tách các kim loại kiềm trong hỗn hợp như hỗn hợp Na^+ , K^+ . Ta cho Na^+ , K^+ hấp phụ trên đầu cột cationit dạng $R - H$. Sau đó tiến hành quá trình rửa giải bằng dung dịch rửa HCl 0,1M. Lúc ban đầu trong dung dịch thoát sẽ không có các ion kim loại kiềm. Sau đó mới bắt đầu xuất hiện ion Na^+ , sau khi nồng độ Na^+ trong dung dịch thoát gần bằng không mới bắt đầu có ion K^+ trong dung dịch thoát. Quá trình rửa được tiến hành đến khi dung dịch rửa hết ion K^+ .



Hình 23.8 Đường cong thoát của Na^+ , K^+ khi rửa bằng dung dịch HCl 0,1 M.

Quá trình rửa được biểu diễn ở đường cong thoát như trên hình vẽ (hình 23.8). Từ đường cong thoát ta thấy với dung dịch rửa là dung dịch HCl ta có thể tách Na^+ và K^+ ra khỏi nhau.

Một thí dụ khác là quá trình tách các ion $Zr(IV)$ và $Hf(IV)$. Để tiến hành tách, ta

cho các ion tạo phức ở dạng sunfat rồi cho phức dạng anion sunfat chảy qua cột anionit. Sau đó rửa cột bằng dung dịch H_2SO_4 1M có mặt Na_2SO_4 . Bằng dung dịch rửa này ta thu được hai phần dung dịch thoát: phần thứ nhất chứa Hf (IV) phần thứ hai chứa Zr(IV).

Bằng phương pháp sắc kí trao đổi ta cũng có thể tách các lantanit bằng cột cationit dạng R - H sau đó rửa giải các ion bằng dung dịch lactat, xitrat, EDTA v.v... Đây là phương pháp tách các nguyên tố đất hiếm rất có hiệu quả. Quá trình tách được ứng dụng ngay trong công nghiệp chế biến các nguyên tố đất hiếm.

Phương pháp sắc kí trao đổi ion cũng được dùng để tách thành công các đồng vị ví dụ để tách ^{14}N và ^{15}N trên nhựa cationit dạng sunfonic dưới dạng cation NH_4^+ . Việc tách dựa vào tính chất $^{14}\text{NH}_4^+$ bị hấp thụ kém hơn $^{15}\text{NH}_4^+$ trên cột nên bị rửa trước.

Nhưng một ứng dụng rất quan trọng của phương pháp trao đổi ion trong thực tế là làm sạch các ion vô cơ trong nước thiên nhiên hay dung dịch muối để thu được nước tinh khiết. Bản chất của quá trình làm sạch này là người ta cho nước liên tiếp chảy qua cột cationit dạng R - H và anionit dạng R - OH. Do kết quả trao đổi ion trên cột cationit, trong dung dịch xuất hiện ion H^+ . Do kết quả trao đổi anion trên cột anionit, trong dung dịch xuất hiện ion OH^- . Nhưng H^+ và OH^- lại tác dụng với nhau tạo H_2O . Kết quả là ta thu được nước tinh khiết.

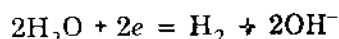
b- Ứng dụng để chế tạo màng trao đổi ion

Một ứng dụng quan trọng khác của nhựa trao đổi ion là việc chế tạo màng mỏng vừa có tính chất trao đổi ion vừa là một màng bán thấm. Màng trao đổi ion có tính chất chọn lọc. Màng cationit chỉ để cho thẩm cation còn màng anionit chỉ để thẩm anion. Điều đó mở ra khả năng ứng dụng chúng vào thực tế.

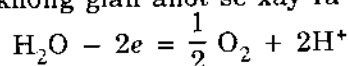
Thí dụ, nhờ màng trao đổi ion, người ta có thể điều chế các dung dịch NaOH và H_2SO_4 tinh khiết khi điện phân dung dịch Na_2SO_4 trong bình điện phân với hai màng trao đổi ion (hình 23.9).

Không gian catot cách biệt với dung dịch Na_2SO_4 bằng màng cationit M - R chỉ cho ion Na^+ qua và giữ lại ion SO_4^{2-} , còn không gian anot tách biệt với dung dịch Na_2SO_4 bằng màng R - A. Màng này chỉ cho ion SO_4^{2-} lọt qua và giữ lại ion Na^+ .

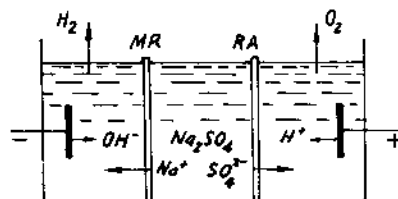
Khi điện phân dung dịch nước, trong không gian catot sẽ xảy ra sự khử phân tử nước:



còn trong không gian anot sẽ xảy ra sự oxi hóa phân tử nước:



Vậy trong không gian catot sẽ có NaOH còn trong không gian anot sẽ có H_2SO_4 . Còn không gian ở ngăn giữa sẽ còn lại nước sạch. Về nguyên tắc loại bình điện phân này có thể dùng để làm sạch nước hoặc làm ngọt nước biển. Các phương pháp vừa trình bày cho thấy khả năng ứng dụng rộng rãi các ionit vào các mục đích phân tích và công



Hình 23.9. Điện phân dung dịch Na_2SO_4 với các màng trao đổi ion.

nghe.

23.7. Sắc kí lỏng - lỏng trên cột

Về bản chất đây chính là phương pháp sắc kí phân bố. Pha động là dung dịch nước còn pha tĩnh thường là dung môi không hòa lẫn với nước. Cột sắc kí được nạp đầy một chất mang rắn, trên bề mặt có phủ một màng mỏng chất lỏng dùng làm pha tĩnh. Chất lỏng phủ trên chất mang là pha tĩnh lỏng còn dung dịch chứa cấu tử nghiên cứu chảy qua cột là pha động lỏng.

Sự tách các chất trong sắc kí lỏng - lỏng dựa vào sự khác nhau của các hệ số phân bố của các chất giữa các dung môi không hòa lẫn. Hệ số phân bố của các chất được xác định bằng:

$$K_{d/t} = C_d / C_t$$

trong đó: C_d , C_t là nồng độ của chất nghiên cứu trong pha động và pha tĩnh.

Với các chất của một dãy đồng đẳng người ta tìm thấy có sự phụ thuộc giữa $K_{d/t}$ với số nguyên tử cacbon trong dãy đồng đẳng.

Việc tìm các pha lỏng không hòa lẫn cho một quá trình tách thường dựa vào phương pháp thử nghiệm. Người ta cũng hay dùng hệ thống sắc kí lỏng - lỏng hệ ba gồm hai dung môi không hòa lẫn và một dung môi thứ ba tan trong cả hai dung môi. Các hệ thống loại này cho phép thu được các hệ pha không hòa lẫn có độ chọn lọc khác nhau. Thí dụ ta có thể chọn hệ hai dung môi không hòa lẫn là heptan - nước và dung môi thứ ba là rượu etylic tan trong cả hai dung môi.

Nói chung trong sắc kí lỏng - lỏng người ta chọn hệ dung môi không hòa lẫn, nhưng không ít trường hợp người ta cũng chọn các dung môi tan trong nhau chút ít. Để ngăn ngừa quá trình hòa tan vào nhau của các chất lỏng trong quá trình sắc kí, pha động thường được làm bão hòa trước bằng pha tĩnh. Để đảm bảo cho thành phần các pha không thay đổi, người ta cũng dùng phương pháp hóa học để gắn chặt vào chất mang. Người ta thường dùng tương tác của dung môi với nhóm OH ở trên bề mặt chất mang. Người ta cũng đã sản xuất các chất mang có gắn sẵn phân tử chất lỏng làm pha tĩnh.

Hiệu quả của cột phụ thuộc độ nhớt, hệ số khuếch tán và các tính chất vật lý khác của chất lỏng. Việc giảm độ nhớt của pha động sẽ rút ngắn thời gian phân tích, nhưng việc tăng độ nhớt lại cũng làm tăng hiệu quả của cột. Trong thực tế người ta hay dùng các chất lỏng có độ nhớt bé vì việc tăng độ nhớt tuy có làm tăng hiệu quả của cột nhưng tăng không nhiều.

Chất mang pha tĩnh cần có bề mặt đủ phát triển, trơ hóa học, giữ chặt được pha tĩnh lỏng trên bề mặt chất mang. Chất mang phải không hòa tan trong các dung môi sử dụng trong hệ sắc kí. Người ta thường dùng các chất mang có bản chất khác nhau: chất mang ưa nước như silicagel, xenlulozơ; chất mang ưa dung môi như floroplast, teflon và các polime khác. Ngày nay người ta cũng dùng phổ biến sắc kí lỏng - lỏng cao áp nhờ đó tăng được hiệu quả tách và rút ngắn thời gian phân tích. Trong phân tích sắc kí lỏng - lỏng người ta hay dùng các detector kiểu quang phổ đo quang.

Cũng như các phương pháp sắc kí khác, phương pháp sắc kí lỏng - lỏng trên cột cũng được ứng dụng để phân tích định tính cũng như phân tích định lượng: phân tích định tính dựa vào việc xác định các đặc trưng lưu của quá trình sắc kí, kết hợp với việc kiểm định các đặc trưng lưu với mẫu chuẩn. Phân tích sắc kí định lượng thường dựa

vào kết quả đo diện tích hoặc độ cao của pic sắc kí và tiến hành theo thủ tục của phương pháp đường chuẩn.

Phương pháp sắc kí lỏng - lỏng thường được ứng dụng trong phân tích các hợp chất hữu cơ.

23.8. Sắc kí lớp mỏng

23.8.1. Đặc điểm chung của phương pháp

Về bản chất, đây là hệ sắc kí lỏng - rắn mà pha tĩnh rắn được trải thành lớp mỏng trên bản kính, nhựa hay kim loại. Giọt dung dịch mẫu nghiên cứu được nhỏ trên đường xuất phát cách rìa bản 2-3 cm, còn rìa bản được nhúng vào một dung môi thích hợp. Dung môi này đóng vai trò như pha động trong sắc kí hấp phụ lỏng - rắn. Dưới tác dụng của lực mao quản, dung môi sẽ chuyển động dọc theo lớp hấp phụ và chuyển vận các cấu tử của hỗn hợp với các vận tốc khác nhau đưa đến việc tách các cấu tử. Sự khuếch tán các cấu tử trong lớp hấp phụ vừa theo chiều dọc vừa theo chiều ngang vì vậy có thể xem quá trình sắc kí thực hiện theo hai chiều. Vì các đặc điểm kĩ thuật trên đây mà phương pháp sắc kí lớp mỏng còn có các tên gọi khác: phương pháp giọt, phương pháp sắc kí dải, phương pháp sắc ký bề mặt, phương pháp sắc kí cột mở...

Phương pháp sắc kí lớp mỏng được ứng dụng để phân tích định tính, định lượng các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ. Ưu điểm cơ bản của phương pháp sắc kí lớp mỏng là thiết bị đơn giản, thời gian phân tích không kéo dài, việc tách các cấu tử có thể thực hiện khá dễ dàng v.v...

23.8.2. Các đặc trưng cơ bản của sắc kí lớp mỏng

Sơ đồ thực nghiệm để xác định các đặc trưng của sắc kí lớp mỏng được trình bày ở hình 23.10.

Tính chất hấp phụ của hệ sắc kí lớp mỏng được đặc trưng bằng độ linh động R_f ; R_f được xác định theo:

$$R_f = \frac{X_l}{X_f} \quad (23.16)$$

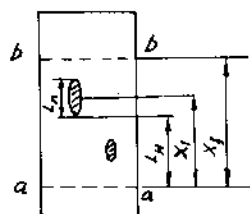
trong đó:

X_l : khoảng cách từ đường xuất phát đến tâm của vết sắc kí;

X_f : khoảng cách từ đường xuất phát đến mức dung môi sau cùng so với đường xuất phát.

Đúng ra R_f phải được tính bằng tỉ số giữa vận tốc chuyển động của tâm vết sắc kí với vận tốc của dung môi. Tuy nhiên việc xác định các vận tốc tương ứng hết sức khó khăn nên R_f thường được xác định theo (23.10)

Theo định nghĩa R_f là đại lượng đặc trưng cho hệ sắc kí lớp mỏng. R_f phải không phụ thuộc nồng độ và các yếu tố khác. Tuy nhiên thực nghiệm chứng minh R_f đo được theo thực nghiệm không đủ lặp lại, đặc biệt khi phân tích các chất vô cơ. R_f chịu ảnh hưởng của các yếu tố: chất lượng và tính hoạt động của chất hấp phụ, độ ẩm của chất hấp phụ, chất lượng của dung môi và các yếu tố khác, ... đó là những yếu tố rất khó



Hình 23.10. a - a tuyến xuất phát;
b - b tuyến dung môi ở cuối thí nghiệm.

kiểm soát. Trong thực tế người ta thường dùng đại lượng tương đối:

$$R_{\text{td}} = \frac{R_{\text{tx}}}{R_{\text{tc}}} \quad (23.17)$$

R_{tc} cũng được tính theo (23.16) của một chất chọn làm chuẩn. Chất chuẩn (chất làm chứng) được hòa tan trong cùng dung môi với chất nghiên cứu và được nhỏ trên đường xuất phát bên cạnh mẫu nghiên cứu. Vậy quá trình sắc kí của chất chuẩn và mẫu nghiên cứu được thực hiện trong cùng điều kiện.

Số đĩa lí thuyết n trong phương pháp sắc kí lớp mỏng được tính theo hệ thức:

$$n = 16 \left(\frac{l_n}{l_{11}} \right)^2$$

l_n và l_{11} được xác định như ở hình 23.10.

Và chiều cao tương đương H của đĩa lí thuyết là:

$$H = \frac{l_{11}}{n} = \frac{l_n^2}{16l_{11}}$$

Hệ số tách K_f của sắc kí lớp mỏng có liên quan với số đĩa lí thuyết và độ linh động R_f

$$K_f = \frac{R_{\text{fx1}} - R_{\text{fx2}}}{\sqrt{R_{\text{fx1}}} - \sqrt{R_{\text{fx2}}}} \sqrt{n} \quad (23.18)$$

R_{fx1} và R_{fx2} là độ linh động của hai cấu tử cạnh nhau của hỗn hợp.

23.8.3. Kỹ thuật sắc kí lớp mỏng

1. Chuẩn bị lớp mỏng

Để dễ trải lớp mỏng thường là các bản thủy tinh, lá nhôm hoặc màng poliete. Các loại màng trong suốt với tia tử ngoại (đến 320 nm) có ưu điểm là có thể dùng đo quang trực tiếp nhiều hợp chất trong lớp mỏng.

Chất hấp phụ để trải lớp mỏng thường là bột silicagel, alumin (Al_2O_3), kizengua, bột xenlulozơ... Chất hấp phụ có thể được trải dưới dạng nhão - có chất kết dính -, hoặc dạng bột mịn (không có chất kết dính). Để đặc trưng cho hoạt động hấp phụ của nhôm oxit người ta thường dùng thang Brokman thiết lập theo giá trị R_f của chất màu chuẩn. Trong sắc kí người ta cũng dùng các ionit lỏng và các chất có tính chất trao đổi ion, các chất là rây phân tử (thí dụ sephadex) làm chất hấp phụ.

2. Pha động

Việc chọn dung môi làm pha động phụ thuộc bản chất của chất nghiên cứu. Người ta có thể dùng các dung môi đơn hoặc các hệ dung môi gồm hai hay ba thành phần được chọn với tỉ lệ thích hợp.

Các dung môi đơn thường dùng có thể là: parafin có nhiệt độ bay hơi cao; xiclohexan; benzen; clorofom; ete; axetat etyl; axeton; rượu etylic; đimetylfomamit; đimetylsunfoxit; nước.

Các hỗn hợp dung môi hay dùng và các tỉ lệ thường được chọn là: xiclohexan: axetat etyl = 95:5; benzen: axetat etyl 95:5; clorofom: axeton = 9:1; benzen: metanol = 95:5;

xiclohexan: axetatetyl = 1:1; = 1:4; benzen: axeton = 1:1. Đôi khi người ta cũng dùng hệ dung môi có ba cấu tử như khi tách các aminoaxit người ta dùng hỗn hợp dung môi *n* - butanol - axit axetic - nước. (các con số chỉ tỉ số thể tích các dung môi).

Khi phân tích các ion vô cơ người ta hay dùng dung dịch đệm (dung môi nước) có pH xác định.

Trong sắc kí lớp mỏng đi lên, dung môi thấm từ dưới lên do tác dụng của lực mao quản.

Trong sắc kí lớp mỏng đi xuống, dung môi chuyển động từ trên xuống do tác dụng của lực mao quản lẫn tác dụng của lực do trọng trường.

Phương pháp sắc kí lớp mỏng nằm ngang được thực hiện theo kiểu vòng tròn để dung môi bay hơi tự do.

Trong sắc kí vòng tròn, người ta nhỏ một giọt dung dịch nghiên cứu ở tâm của một bản mỏng nằm ngang. Dung môi được tiếp liên tục dưới tác dụng của lực mao quản, sẽ chuyển động hướng từ tâm ra ngoài. Các cấu tử phân tích sẽ phân bố trong lớp mỏng dưới dạng các vòng tròn đồng tâm.

Thông thường trong sắc kí lớp mỏng người ta cho dung môi thấm trong lớp mỏng có chiều dài từ 10 - 12 cm, vì với các lớp mỏng dài hơn vận tốc chuyển động của dung môi sẽ rất chậm, vết bị khuếch tán rộng và giá trị R_f sẽ bị dao động nhiều.

Sau khi kết thúc quá trình sắc kí thường người ta phải tiến hành việc làm hiện hình vết sắc kí bằng phương pháp hóa học hoặc hóa lí.

Khi làm hiện hình bằng phương pháp hóa học người ta phun lên bản lớp mỏng một dung dịch thuốc thử có thể tác dụng với các cấu tử của hỗn hợp thành hợp chất màu nhìn rõ bằng mắt thường. Thí dụ hơi iốt có thể làm hiện hình rõ các hợp chất không no. Trong phương pháp vật lí người ta có thể lợi dụng hiện tượng phát quang với các tia tử ngoại. Người ta dùng một chất chỉ thị phát quang tác dụng được với các cấu tử trong hỗn hợp. Người ta cũng có thể nhận dạng các vết sắc kí bằng phương pháp phóng xạ v.v... Sau khi hiện hình được các vết sắc kí, người ta sẽ tiến hành quá trình đồng nhất và các công việc tiếp sau.

23.8.4. Phân tích định tính

Quá trình đồng nhất các chất (định tính) sẽ khá đơn giản khi vết sắc kí có màu đặc trưng hoặc có thể dùng các biện pháp khác nhau để hiện hình. Tuy nhiên số loại hợp chất như vậy, nhất là với các chất hữu cơ, không nhiều lắm.

Điểm xuất phát chung nhất cho phân tích định tính là dựa vào giá trị R_f vì đây là đặc trưng nhạy nhất của các chất. Tuy nhiên R_f lại phụ thuộc nhiều vào điều kiện xác định nó. Người ta có thể vượt qua trở ngại này bằng cách tuân thủ chặt chẽ các điều kiện chuẩn. Để thực hiện được việc đó người ta khống chế kích thước của bản, độ dày của lớp hấp phụ, thể tích mẫu, độ dài của tuyến dung môi và một số yếu tố khác. Khi tuân thủ các điều kiện chuẩn, giá trị R_f sẽ có độ lặp lại cần thiết và có thể dùng để so sánh với các số liệu cho trong các sổ tay, nếu chúng được đo trong cùng điều kiện và đáp ứng được yêu cầu phân tích định tính.

Nhưng phương pháp tin cậy nhất vẫn là phương pháp làm chứng. Theo phương pháp này, tại vạch xuất phát, bên cạnh giọt dung dịch mẫu nghiên cứu, người ta nhỏ một giọt chất tương ứng với thành phần giả thiết có trong mẫu. Do các yếu tố ảnh hưởng đến

R_f của các chất như nhau nên sự trùng nhau của R_f của một cấu tử trong mẫu với R_f của chất làm chứng cho phép kết luận chúng là R_f của cùng một chất. Nếu trong mẫu không có R_f nào trùng với R_f của chất làm chứng thì có nghĩa là trong mẫu không có hợp chất trùng tên với chất làm chứng.

Người ta có thể kết hợp sắc ký lớp mỏng với các phương pháp khác. Thí dụ khi kết hợp sắc ký lớp mỏng với sắc ký khí, sắc ký lớp mỏng có thể trở thành một detector đặc biệt. Khí thoát ra khỏi cột sắc ký, khí được hướng vào vách xuất phát của sắc ký lớp mỏng và cho tiến hành quá trình sắc ký lớp mỏng theo thủ tục chọn trước.

Kết quả phân tích sắc ký lớp mỏng cho kết quả độc lập khi phân tích các chất, điều đó làm tăng độ tin cậy của kết quả phân tích. Việc tiến hành sắc ký lớp mỏng các hỗn hợp khí sau khi cho qua cột sắc ký khí sẽ cho các thông tin bổ sung về thành phần các hỗn hợp khí, đặc biệt với các cột tách trên cột sắc ký khí chưa thật hoàn toàn. Việc kết hợp sắc ký lớp mỏng với sắc ký khí cũng cho biết: liệu thành phần sau khi rửa khỏi cột đã trải qua biến đổi hóa học hay không khi tiến hành quá trình sắc ký.

Việc kết hợp sắc ký lớp mỏng với phương pháp điện di cho phép mở rộng khả năng tách, đặc biệt trong quá trình tách các ion vô cơ cũng như tăng vận tốc tách. Người ta cũng có thể kết hợp sắc ký lớp mỏng với phương pháp chiết và các phương pháp tách khác nhằm tăng độ chọn lọc và khả năng tách các hỗn hợp phức tạp.

23.8.5. Phân tích định lượng

Người ta có thể tiến hành phân tích định lượng các chất theo phương pháp sắc ký lớp mỏng trực tiếp trên bản hoặc xử lý bản bằng các biện pháp thích hợp để lấy cấu tử nghiên cứu ra khỏi bản.

Khi xác định trực tiếp các cấu tử theo các vết sắc ký trên bản, người ta phải đo diện tích vết sắc ký thí dụ đo bằng thước đo milimet và tìm lượng chất nghiên cứu theo đồ thị chuẩn đã lập sẵn.

Người ta cũng có thể tiến hành đo trực tiếp độ đậm của các vết sắc ký trên bản bằng phương pháp quang phổ đo quang nhờ các densitomet. Nồng độ chất nghiên cứu cũng được xác định theo thủ tục của phương pháp đường chuẩn.

Nhưng cách phân tích cho kết quả chính xác nhất vẫn là phương pháp tách chất phân tích ra khỏi bản. Việc tách các chất ra khỏi bản có thể thực hiện được bằng cơ học hay bằng cách rửa với dung môi thích hợp. Sau đó ta tiến hành xác định nồng độ các chất trong dung dịch rửa bằng các phương pháp thích hợp.

23.8.6. Ứng dụng của phương pháp sắc ký lớp mỏng

Lúc mới được phát minh (do Izmailov và Shraiber phát minh năm 1938) phương pháp sắc ký lớp mỏng chỉ mới được áp dụng để xác định các hợp chất trích li từ thực vật. Cho đến nay phương pháp sắc ký lớp mỏng đã trở thành một phương pháp tách và phân tích các chất hữu cơ cũng như vô cơ.

1. Các hợp chất hữu cơ

Đây là phương pháp dùng để tách hầu hết các hợp chất hữu cơ, quá trình tách thực hiện nhanh, có độ chọn lọc cao. Với các chất chỉ cần có sự khác nhau rất ít về cấu trúc hay cấu hình là có thể thực hiện việc tách chúng ra khỏi nhau bằng phương pháp sắc ký lớp mỏng. Phương pháp có thể sử dụng để tách và cô lập các hợp chất họ axit, rượu,

glucol, alcaloit, amin, aminoaxit, protein và peptit, các chất kháng sinh v.v... Vì vậy phương pháp được sử dụng rộng rãi trong công nghệ thực phẩm, dược học, y học v.v...

2. Các hợp chất vô cơ

Phương pháp sắc kí lớp mỏng được sử dụng để tách các cation, anion vô cơ. Dùng phương pháp sắc kí lớp mỏng người ta có thể tách được các hệ cation, anion phức tạp, đặc biệt trong việc phân tích các cation kim loại có tính chất hóa học giống nhau.

Phương pháp sắc kí lớp mỏng thường được kết thúc bằng các phương pháp quang phổ đo quang, phương pháp phổ huỳnh quang, các phương pháp điện hóa v.v... Nhờ việc kết hợp này mà độ nhạy, độ chọn lọc của các phương pháp tăng lên nhiều.

Vì các lí do trên đây, phương pháp sắc kí lớp mỏng ngày càng được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của khoa học, công nghệ và đời sống.

23.9. Phương pháp sắc kí giấy

23.9.1. Đặc điểm của phương pháp

Về bản chất đây là loại sắc kí phân bố lỏng - lỏng. Pha động là chất lỏng, thường là hỗn hợp của hai hay nhiều dung môi khác nhau.

Pha tĩnh lỏng được tẩm vào chất mang là loại giấy đặc biệt mang tên *giấy sắc kí*. Vì vậy phương pháp mang tên phương pháp sắc kí giấy. Ở đây giấy sắc kí đóng vai trò cột sắc kí mở. Vì các lí do đó phương pháp sắc kí giấy có nhiều nét giống sắc kí lớp mỏng.

23.9.2. Các đặc điểm kĩ thuật của sắc kí giấy

1. Đặc trưng kĩ thuật của sắc kí giấy

Cũng giống sắc kí lớp mỏng, trong sắc kí giấy có đặc trưng quan trọng là độ linh động $R_f = \frac{x}{x_f}$; trong đó: x - sự dịch chuyển vết sắc kí của các cấu tử; x_f - sự dịch chuyển

của tuyến dung môi. Cách thức tính R_f trong sắc kí giấy cũng giống sắc kí lớp mỏng (hình 23.10). Ban đầu chất nghiên cứu được đưa vào vạch xuất phát trên băng giấy, chất nghiên cứu sẽ dịch chuyển dưới tác dụng của pha động. Nếu các cấu tử có màu thì sau một thời gian ta có thể thấy các vết màu riêng biệt. Cấu tử đầu sẽ có

$R_{f1} = \frac{x_1}{x_f}$; cấu tử thứ hai sẽ có $R_{f2} = \frac{x_2}{x_f}$ v.v... trong điều kiện lí tưởng, hệ số R_f chỉ

phụ thuộc bản chất chất nghiên cứu, các thông số của giấy và tính chất của dung môi, nhưng không phụ thuộc nồng độ các chất và sự có mặt các cấu tử khác. Trong thực tế R_f phụ thuộc tất cả các yếu tố kể trên, kể cả kĩ thuật thực nghiệm. Tuy nhiên khi giữ các điều kiện ít nhiều không đổi thì sự dao động R_f có thể không lớn; R_f hầu như không đổi và có thể dùng để đồng nhất các chất.

2. Pha tĩnh và pha động trong sắc kí giấy

Pha tĩnh lỏng trong sắc kí lớp mỏng được tẩm vào chất mang là giấy sắc kí. Giấy sắc kí phải tinh khiết, phải có định lượng đồng đều, cấu trúc sợi và chiều sợi xenlulozơ phải đồng nhất. Trong nhiều trường hợp người ta có thể dùng loại giấy lọc dày để thay cho giấy sắc kí.

Trong trường hợp pha tĩnh là nước, người ta có thể dùng giấy sắc kí để trong không khí ẩm mà không cần phải tẩm nước vì trong bầu không khí ẩm thì giấy hấp thụ một lượng đáng kể nước (từ 20-25% khối lượng giấy). Khi chọn pha tĩnh là dung môi hữu cơ, giấy có tính ưa nước sẽ kị dung môi. Trong trường hợp này để có thể dùng giấy làm chất mang, ta phải tẩm giấy bằng dung dịch các chất kị nước (như parafin, dầu thực vật...).

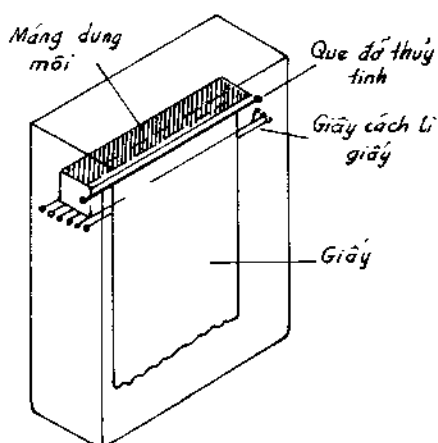
Pha động có thể là nước hoặc dung môi hữu cơ.

Để tách các chất tan trong nước, người ta thường chọn pha động là dung môi hữu cơ, pha tĩnh là nước. Còn nếu các cấu tử nghiên cứu hòa tan trong dung môi hữu cơ, người ta dùng nước làm pha động, còn pha tĩnh là dung môi hữu cơ. Các hệ dung môi trong sắc kí cần đáp ứng một số yêu cầu sau: dung môi pha động và dung môi pha tĩnh phải không trộn lẫn, thành phần của dung môi phải không thay đổi trong quá trình sắc kí, dung môi phải dễ dàng được đuổi ra khỏi giấy, phải không quá hiếm và không gây nguy hiểm, độc hại cho người sử dụng.

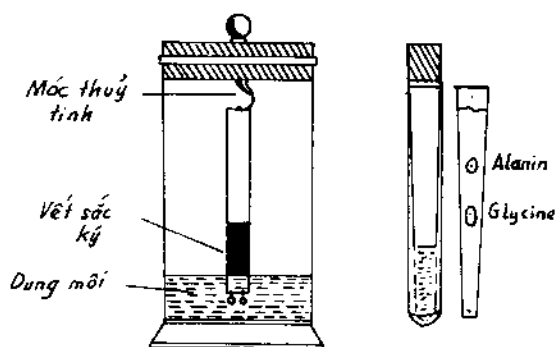
Các cấu tử của mẫu nghiên cứu phải có tính tan khác nhau trong các dung môi đã chọn, nếu không sẽ không thực hiện được sự tách. Tính tan của các cấu tử trong dung môi là pha động phải bé hơn trong dung môi là pha tĩnh, nhưng dù sao tính tan của các cấu tử trong từng dung môi phải vừa phải. Nếu tính tan của cấu tử trong pha động quá lớn, các cấu tử sẽ chuyển động cùng với tuyến dung môi. Nhưng nếu tính tan của các cấu tử trong pha động lại quá bé, các cấu tử sẽ không chuyển động khỏi vạch xuất phát hoặc chuyển động không đáng kể và người ta cũng sẽ không thực hiện được việc tách các hợp chất.

3. Kỹ thuật thực hiện sắc kí giấy

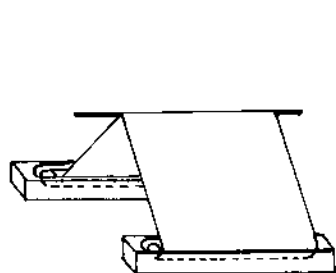
Cũng như trong sắc kí lớp mỏng, giọt mẫu phân tích cũng được nhỏ vào đúng vạch xuất phát. Tùy thuộc cách cho dung môi chạy mà người ta chia sắc kí giấy làm mấy



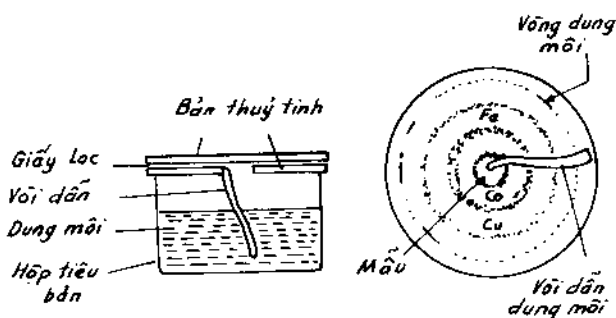
Hình 23.11a. Sắc kí xuống.



Hình 23.11b. Sắc kí lên.



Hình 23.11c. Sắc kí vừa lên - vừa xuống.



Hình 23.12. Sắc kí vòng tròn.

loại: sắc kí chạy một chiều lên hoặc xuống; sắc kí chạy hai chiều (vừa lên vừa xuống) (hình 23.11 a, b, c); sắc kí giấy vòng tròn (hình 23.12); sắc kí điện di kết hợp sắc kí với điện di. Trong phương pháp sắc kí điện di người ta có thể thực hiện: cho tác dụng điện trường và sắc kí đồng thời hoặc có thể thực hiện liên tiếp: trước hết ta tiến hành điện di sau đó tiến hành sắc kí.

Sau khi tiến hành sắc kí người ta thường thực hiện việc hiện hình vết sắc kí bằng các phương pháp hóa học hay vật lý như đã mô tả ở phương pháp sắc kí lớp mỏng.

4. Phân tích sắc kí định tính và định lượng

Việc phân tích định tính theo phương pháp sắc kí giấy dựa vào đo giá trị R_f của các cấu tử như ở sắc kí lớp mỏng.

Quá trình phân tích sắc kí định lượng cũng dựa vào việc đo diện tích vết sắc kí, đo cường độ màu của các vết màu hoặc tiến hành rửa chất nghiên cứu trong từng vết sắc kí và xác định nồng độ các dung dịch bằng các phương pháp thích hợp như ở phương pháp sắc kí lớp mỏng.

Ngày nay phương pháp sắc kí giấy được sử dụng khá rộng rãi để phân tích các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ, đặc biệt để tách và phân tích các hỗn hợp có tính chất hóa học giống nhau.

23.10. Sắc kí gel

Đây là dạng sắc kí đặc biệt dựa vào sự khác nhau của kích thước phân tử của các hợp chất. Người ta cũng gọi đó là lọc gel hay sắc kí rây. Pha tĩnh trong sắc kí gel là dung môi ở trong các lỗ của gel còn pha động chính là dung môi đó chạy qua, nói cách khác pha động và pha tĩnh đều cùng là một dung môi hoặc hỗn hợp các dung môi. Gel thường dùng được chế tạo từ dextran, poliacrilanit cũng như một số hợp chất thiên nhiên hoặc tổng hợp khác.

Trong sắc kí gel người ta có thể tách các phân tử có kích thước lớn (không bị hấp phụ lên gel vì kích thước các phân tử này vượt quá kích thước lỗ gel) khỏi các phân tử có kích thước bé. Các phân tử kích thước bé có thể xuyên vào các lỗ của gel, sau đó người ta có thể rửa chúng ra khỏi gel.

Với loại sắc kí gel người ta có thể tiến hành tách hết sức tinh vi vì người ta có thể điều chỉnh kích thước lỗ của gel thí dụ bằng cách thay đổi dung môi để thay đổi độ

tương của gel. Sắc kí gel có thể được thực hiện ở dạng cột hay dạng lớp mỏng.

Trong thực tế người ta hay dùng các loại gel mềm, gel nửa cứng hoặc gel cứng.

Gel mềm là những hợp chất cao phân tử có số liên kết ngang không đáng kể. Loại này có hệ số thể tích - là tỉ số thể tích dung môi ở trong gel với thể tích dung môi ngoài gel - bằng 3. Với loại gel mềm khi trương thể tích gel tăng đáng kể. Các loại gel như sephadex, dextran, tinh bột, aga... thuộc loại gel mềm. Loại gel này dùng để tách các hợp chất có khối lượng phân tử thấp, hình thức thực hiện là kiểu lớp mỏng. Loại sắc kí này thường được gọi là lọc gel.

Loại gel nửa cứng thường được chế tạo bằng phương pháp trùng hợp. Loại gel được dùng phổ biến nhất là sản phẩm đồng trùng hợp của styrol và divinylbenzen hay sản phẩm trùng hợp hóa của vinylaxetat. Hệ số thể tích của các gel này bằng từ $0,8 + 1,2$. Khi trương thể tích của chúng tăng không nhiều (từ $1,2 + 1,8$ lần). Loại sắc kí gel nửa cứng được gọi là sắc kí gel xuyên thấu.

Gel cứng thường là silicagel hay thủy tinh xốp với lỗ xốp có kích thước xác định. Loại gel này thực chất không phải là gel. Loại gel cứng có hệ số thể tích không lớn ($0,8 + 1,1$). Loại gel này thường được dùng trong sắc kí gel cao áp.

Các dung môi dùng trong sắc kí gel phải hòa tan được tất cả các cấu tử trong hỗn hợp, thấm ướt trên bề mặt gel nhưng không bị gel hấp phụ.

Trong thực tế sắc kí gel thường được dùng để xác định sự phân bố các phân tử polime theo kích thước phân tử. Người ta sử dụng sắc kí gel trong phân tích sinh học để tách và làm sạch các polipeptit, protein và các hợp chất có phân tử lớn khác.

23.11. Phương pháp sắc kí khí

Trong sắc kí khí pha động là chất khí hoặc hơi. Tùy thuộc trạng thái pha tĩnh mà người ta phân biệt: sắc kí hấp phụ khí pha tĩnh là chất hấp phụ rắn; sắc kí khí - lỏng khí pha tĩnh là chất lỏng hay chính xác hơn là màng mỏng chất lỏng trên bề mặt chất mang rắn.

23.11.1. Cột sắc kí

Trong sắc kí khí cột sắc kí được chế tạo bằng ống thủy tinh, ống thép, ống đồng (ngay nay người ta còn chế tạo bằng các loại chất dẻo đặc biệt), đường kính trong của cột có thể từ $3+6$ mm, có thể dài từ vài chục centimet đến hàng chục mét. Cột có thể có dạng thẳng, hình chữ U (nếu cột ngắn) hoặc dạng hình xoắn. Bên trong cột thường nhồi các chất hấp phụ rắn (sắc kí khí - hấp phụ) hoặc chất mang có phủ màng mỏng pha tĩnh lỏng (sắc kí khí - lỏng).

Trong sắc kí khí - hấp phụ chất khí bị hấp phụ lên bề mặt chất hấp phụ rắn tuân theo định luật hấp phụ Langmuir. Cấu tạo và tính chất của chất hấp phụ rắn rất đa dạng. Người ta phân biệt ba loại chất hấp phụ rắn:

- Chất hấp phụ loại một là chất hấp phụ không đặc hiệu. Trên bề mặt các chất hấp phụ này không có nhóm chức nào (như than).
- Chất hấp phụ loại hai trên bề mặt có các điện tích (thí dụ nhóm hidroxyl của phân tử silicagel).
- Chất hấp phụ loại ba là loại chất hấp phụ mà trên bề mặt của chúng có các liên kết hoặc các nhóm chức có mật độ điện tử tập trung (ví dụ các polime có chứa nhóm

nitril). Trong sắc kí khí - hấp phụ người ta hay dùng các loại chất hấp phụ sau đây:

- Than hoạt tính không phân cực. Do có diện tích bề mặt riêng lớn ($1000 \div 1700 \text{ m}^2/\text{g}$) nên có tương tác mạnh với các chất phân tích, thường dùng để phân tích các khí nhẹ;

- Chất hấp phụ silicagel. Khả năng hấp phụ dựa vào tác dụng của nhóm OH^- trên bề mặt. Đây là chất hấp phụ có cực. Nhôm oxit cũng thuộc loại chất hấp phụ có cực.

- Zeolit: là loại aluminosilicat kết tinh có thể gặp ở trạng thái tự nhiên hoặc được tổng hợp bằng phương pháp nhân tạo. Trong loại hợp chất này có các lỗ nhỏ có kích thước cỡ kích thước phân tử ($0,4 \div 1,0 \text{ nm}$) Đây là loại rây phân tử. Rây phân tử chỉ hấp thụ các phân tử có thể xuyên qua lỗ, còn các phân tử có kích thước lớn hơn kích thước lỗ sẽ không bị hấp thụ nên có tên là rây phân tử. Người ta cũng có thể dùng thủy tinh xốp để chế tạo rây phân tử.

Từ năm 1952 xuất hiện phương pháp sắc kí khí - lỏng. Trong phương pháp này người ta cho hỗn hợp khí qua cột nạp đầy một chất mang rắn, trên bề mặt chất mang có một màng chất lỏng. Ở đây các cấu tử pha khí sẽ tương tác với màng chất lỏng, tuy không loại trừ trường hợp các cấu tử khí có thể tương tác một phần với chất rắn.

Trong quá trình sắc kí khí - lỏng thay cho hiện tượng hấp phụ chất khí lên bề mặt chất hấp phụ, đã xảy ra hiện tượng hòa tan chất khí vào pha lỏng. Ở đây hiệu quả tách không phải là quá trình hấp phụ - phản hấp phụ của chất khí mà là quá trình hòa tan và lấy khí hòa tan trong pha lỏng. Sự khác nhau về sự hòa tan chất khí sâu xa hơn sự khác nhau về hiện tượng hấp phụ, nên sắc kí khí - lỏng mở rộng khả năng tách các hỗn hợp nhiều cấu tử phức tạp. Ưu điểm của sắc kí khí - lỏng là miền đẳng nhiệt tuyến tính có phạm vi nồng độ rộng hơn trong sắc kí khí hấp phụ, do đó sắc kí đồ thường có các pic đối xứng.

Hiệu quả tách của sắc kí khí-lỏng phụ thuộc chủ yếu vào việc chọn pha lỏng. Tuy không có các nguyên tắc chặt chẽ quy định việc chọn pha lỏng, nhưng việc chọn pha lỏng cũng có một số yêu cầu sau: pha lỏng phải có độ chọn lọc cao, phải trơ hóa học với các cấu tử của hỗn hợp cũng như với chất mang rắn, phải bền nhiệt, không hòa tan khí mang, có độ nhớt và không bay hơi (hoặc bay hơi không đáng kể). Việc chọn pha lỏng thích hợp là vấn đề quan trọng trong sắc kí - lỏng, nhưng việc lựa chọn này lại phụ thuộc kinh nghiệm của người phân tích.

Thực tế chứng minh, dùng các cột chứa vài pha lỏng kết hợp với việc dùng vài chất hấp phụ rắn có thể cho hiệu quả tách tốt hơn. Trong thực hành người ta có thể cho hỗn hợp khí phân tích qua nhiều cột nối tiếp nhau, mỗi cột chứa một pha lỏng. Người ta cũng dùng loại cột chứa các chất hấp phụ hỗn hợp bằng cách trộn đều các chất hấp phụ và cho tráng màng pha lỏng bằng hỗn hợp của nhiều chất lỏng lên một chất mang rắn. Các cách vừa trình bày có tên chung là cột có pha lỏng hỗn tạp.

Trong sắc kí khí - lỏng người ta hay dùng các dung môi sau đây làm pha lỏng lỏng: dầu vazolin, dầu silicon, các phthalat (đibutyl, dioctyl...), dimetylfomamit, tricresyl photphat v.v... Đặc biệt người ta cũng dùng các tinh thể lỏng như các este azocxy.

Chất mang rắn thường là các chất trơ, có bề mặt phát triển nhưng ít lỗ xốp để không có hiện tượng hấp phụ lên bề mặt chất mang. Thường người ta hay dùng kizengua hay diatomit làm chất mang. Để tách các chất có hoạt tính mạnh, người ta dùng teflon. Đôi khi người ta cũng dùng bột thủy tinh (dạng hạt hình cầu rất mịn) làm chất mang

trong sắc kí khí - lỏng.

Hiệu quả tách cũng tăng thực sự khi dùng sắc kí mao quản. Trong loại sắc kí này, người ta dùng các ống mao quản có đường kính 0,1 - 0,5 mm và có chiều dài đến vài chục mét làm cột sắc kí. Pha lỏng được cho bám trực tiếp lên thành mao quản và mao quản trở thành chất mang pha tĩnh lỏng. Trong cột mao quản trở lực dòng khí bị giảm đáng kể (so với cột nhồi) nên có khả năng tăng chiều dài cột và hiệu quả tách do đó cũng tăng lên.

Lượng mẫu trong sắc kí mao quản có thể nhỏ hơn trong sắc kí thường nhiều (hàng nghìn lần hoặc hơn). Điều đó có gây khó khăn đáng kể cho thực hành phân tích sắc kí và đòi hỏi các cách thức riêng, đặc biệt ở khâu nạp mẫu. Việc dò tìm các chất khi phân tích các mẫu có lượng nhỏ cũng đòi hỏi các detector có hiệu quả và có độ nhạy cao, thí dụ loại detector ngọn lửa ion hóa.

Bề mặt bên trong mao quản không chỉ có pha tĩnh lỏng mà còn có thể được phủ bổ sung bằng lớp mỏng chất rắn. Trường hợp này được gọi là sắc kí mao quản có lớp chất rắn.

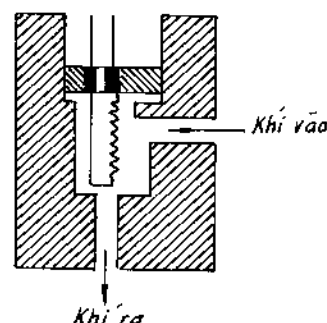
Ưu điểm của phương pháp sắc kí mao quản là có hiệu quả khi phân tích các hỗn hợp phức tạp, thời gian phân tích ngắn. Khó khăn chủ yếu vấp phải ở đây là khâu dò tìm và khâu nạp mẫu. Một nhược điểm khác là phương pháp có độ chọn lọc kém với các chất bị hấp phụ yếu.

23.11.2. Detector

Detector là bộ phận quan trọng trong sắc kí khí. Detector có nhiệm vụ ghi nhận sự thay đổi liên tục của nồng độ hay các tham số khác trong dòng khí thoát ra khỏi cột sắc kí.

Một trong các kiểu detector phổ biến nhất là cataromet. Đây là kiểu detector vi phân. Nguyên tắc làm việc của cataromet là đo điện trở của sợi dây platin hoặc vonfam đốt nóng, mà điện trở của chúng phụ thuộc nhiệt độ mà nhiệt độ lại phụ thuộc độ dẫn nhiệt của môi trường. Thành phần của dòng khí qua môi trường thay đổi sẽ làm thay đổi nhiệt độ của sợi dây platin (hay vonfam) và làm thay đổi điện trở của sợi dây. Sự thay đổi điện trở của sợi dây sẽ được kiểm tra bằng sơ đồ cầu đo độ dẫn điện (thí dụ cầu Wheatstone). Cataromet có cấu trúc đơn giản, làm việc tin cậy. Nếu độ dẫn nhiệt của hỗn hợp khí xác định khác với độ dẫn nhiệt của khí mang càng nhiều thì cataromet sẽ càng nhạy. Thông thường khi dùng cataromet làm detector người ta hay chọn heli làm khí mang, vì vừa an toàn vừa vì heli có độ dẫn nhiệt đủ cao. Ngày nay sợi dây điện trở trong cataromet thường được thay bằng các nhiệt điện trở có hệ số nhiệt dẫn điện cao hơn các sợi kim loại. Cataromet tuy có cấu trúc đơn giản, làm việc với độ tin cậy cao nhưng có nhược điểm là không đủ nhạy nên ít được sử dụng trong việc xác định các tạp chất vi lượng.

Các detector nhiệt hóa học làm việc theo nguyên tắc đo sự thay đổi độ dẫn điện của



Hình 23.13. Cataromet

dây platin khi đốt khí cháy. Chất khí ra khỏi cột sắc kí được đốt cháy có xúc tác sẽ đốt nóng sợi platin, sợi dây platin này là nhánh của cầu đo điện trở. Độ nhạy của detector nhiệt hóa học cao hơn cataromet. Tuy nhiên sợi dây platin cần phải được thường xuyên chuẩn định theo nhiệt độ và cần phải thay thế dây cũ bằng dây mới. Các detector nhiệt hóa chỉ thích hợp để phân tích các khí cháy.

Trong sắc kí khí người ta cũng hay dùng các loại detector ngọn lửa. Nguyên tắc làm việc của loại detector này là nhiệt độ của ngọn lửa hidro thay đổi khi đưa chất hữu cơ vào. Loại detector nhạy nhất là loại detector ngọn lửa ion hóa. Loại detector này cho phép quan sát đến 10^{-12} g chất nghiên cứu. Trong loại detector này người ta đo độ dẫn điện của ngọn lửa đèn khí hidro. Ngọn lửa hidro tinh khiết có độ dẫn điện bé. Khi trong ngọn lửa có tạp chất hữu cơ, ngọn lửa bị ion hóa và độ dẫn điện của ngọn lửa tăng lên. Sự ion hóa ngọn lửa sẽ tỉ lệ với nồng độ các tạp chất trong ngọn lửa nên khi đo độ dẫn điện ta có thể đo nồng độ tạp chất. Độ nhạy của loại detector ngọn lửa ion hóa rất cao vì vậy thường được sử dụng để phân tích các tạp chất hữu cơ vi lượng. Tuy nhiên ngọn lửa ion hóa chỉ nhạy với các chất hữu cơ, còn với các tạp chất vô cơ như NH_3 , H_2S , SO_2 , O_2 , N_2 , ... thì detector ngọn lửa ion hóa lại kém nhạy.

Một loại detector có độ nhạy rất cao là detector agon. Trong loại detector này phân tử chất nghiên cứu sẽ bị ion hóa khi va chạm với các nguyên tử agon siêu bền tạo ra dưới tác dụng của tia β .

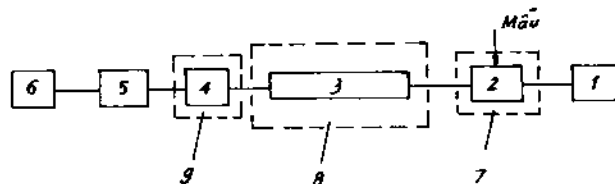
Loại detector nhiệt ion dựa vào việc đưa muối kim loại kiềm vào ngọn lửa đèn khí. Khi đưa vào ngọn lửa này hợp chất photpho sẽ tạo nên dòng ion tỉ lệ với hàm lượng nguyên tử photpho. Đây là loại detector có độ nhạy và độ chọn lọc cao đối với photpho.

23.11.3. Khí mang

Trong sắc kí khí, pha động là một dòng khí được tạo ra do một dòng chất khí chọn trước để tải chất nghiên cứu ở thể khí (hơi) qua cột sắc kí. Chất khí tải chất nghiên cứu tạo nên pha động này người ta gọi là khí mang. Việc chọn chất khí làm khí mang phụ thuộc loại detector được dùng trong hệ sắc kí. Thí dụ khi dùng cataromet hoặc detector ngọn lửa ion hóa, người ta hay dùng heli, hidro, nitơ làm khí mang. Khi dùng detector kiểu bắt điện tử (thí dụ detector agon) người ta dùng nitơ làm khí mang....

23.11.4. Phân tích định tính

1. Thiết bị chung



Hình 23.14. Sơ đồ khối của máy sắc kí khí:

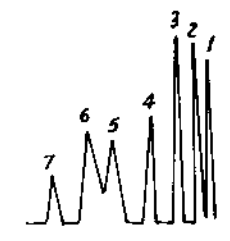
1- bình khí mang; 2- bộ nạp khí; 3- cột sắc ký; 4- detector; 5- bộ khuếch đại; 6- bộ ghi; 7, 8, 9 - ổ nhiệt.

Trên hình 23.14 là sơ đồ khối của một máy sắc kí khí. Bộ phận quan trọng của máy sắc kí khí là hệ thống cột tách và detector. Nhờ có khí mang chứa trong bình khí 1, mẫu nghiên cứu từ buồng bay hơi 2 được dẫn vào cột tách sắc kí 3, cột sắc kí được ổn nhiệt theo yêu cầu của phép phân tích nhờ thiết bị ổn nhiệt 8. Quá trình tách sẽ xảy ra trên cột sắc kí. Sau khi các cấu tử rời khỏi cột tại các thời điểm khác nhau, chúng sẽ đi vào detector 4, tại đó chúng được chuyển thành tín hiệu điện. Các tín hiệu sẽ được khuếch đại ở bộ phận khuếch đại 5 và đưa vào xử lý trong các bộ vi xử lý để cho các số liệu cần thiết trên bộ chỉ thị (ngày nay thường là các máy tính cá nhân).

2. Phân tích định tính

Trong quá trình sắc kí người ta sẽ ghi được sắc kí đồ. Từ sắc kí đồ ta sẽ nhận được các tín hiệu ứng với từng cấu tử gọi là các pic sắc kí. Thời gian lưu (hay thể tích lưu) của pic là đặc trưng định tính cho chất cần tách.

Trên hình 23.15 là sắc kí đồ tách hỗn hợp gồm 7 cấu tử. Để tiến hành phân tích định tính, ta cần so sánh kết quả thu được với bảng số liệu cho trong sổ tay. Dương nhiên là các điều kiện tiến hành sắc kí phải giống với các điều kiện ghi trong sổ tay. Việc đối chiếu để nhận biết cũng có thể tiến hành theo thể thức thử nghiệm. Thực chất là người ta so sánh thể tích lưu (hoặc thời gian lưu) của mẫu thử với thời gian lưu (hoặc thể tích lưu) của mẫu chuẩn ghi ở cùng điều kiện. Đôi khi người ta đưa chất chuẩn vào trong mẫu phân tích rồi ghi sắc kí đồ. So sánh chiều cao và diện tích của kí đồ trước và sau khi cho chất chuẩn vào mẫu. Việc tăng chiều cao và diện tích của các pic chứng tỏ sự có mặt của cấu tử giả định trong mẫu. Tuy nhiên phương pháp này cho kết quả cũng



Hình 23.15. Sắc kí đồ của hỗn hợp nước và axit:

- 1- nước; 2- axit tomic; 3- axit axetic;
- 4- axit propionic; 5- axit izobutyric;
- 6- axit n-butyric; 7- axit valeric.

không hoàn toàn tin cậy, vì thể tích lưu (hoặc thời gian lưu) của khá nhiều chất khí gần bằng nhau. Để khắc phục khó khăn này ta thực hiện sắc kí mẫu trên các cột với các chất hấp phụ khác nhau. Nếu ta thu được kết quả giống nhau trên các cột với các chất hấp phụ khác nhau, thì độ tin cậy của kết quả phân tích sẽ tăng.

Ngày nay người ta đã thực hiện cách sắc kí theo sơ đồ nhiều cấp. Theo sơ đồ này, trên cột thứ nhất ta thu được các phần tách khác nhau. Ta lại đưa các phần tách vào cột thứ hai. Trên cột thứ hai này việc tách sẽ thực hiện được sâu xa hơn và kết quả phân tích sẽ chính xác hơn, vì ở cột thứ hai này hỗn hợp đã có thành phần đơn giản hơn ở cột thứ nhất.

23.11.5. Phân tích định lượng

1. Đặc điểm chung

Để phân tích định lượng ta dựa vào việc đo các tham số khác nhau của các pic sắc kí như chiều cao, độ rộng, diện tích hay thể tích lưu hay tích số của thể tích lưu với chiều cao của pic. Các đại lượng này về nguyên tắc là tỉ lệ với nồng độ các cấu tử trong hỗn hợp.

Khi điều kiện sắc kí cũng như việc dò tìm (sự làm việc của detector) đủ ổn định thì việc tính toán kết quả có thể dựa vào chiều cao của pic. Việc tính kết quả dựa vào diện tích của pic cho phép giảm bớt yêu cầu về độ ổn định của điều kiện sắc kí so với khi tính dựa vào chiều cao của pic. Tuy nhiên, bản thân việc tính diện tích của pic cũng làm xuất hiện các nguồn sai số mới. Trong trường hợp các pic hẹp thì việc tính toán dựa vào tích số của chiều cao pic với thể tích lưu có nhiều ưu điểm. Với các pic tách không hoàn toàn, sai số đo sẽ tăng lên do các pic chập nhau một phần làm méo đường bao quanh của pic. Khi làm việc với sắc kí đồ này ta dùng thủ pháp đặc biệt, chủ yếu dựa vào chiều cao của pic.

Các phương pháp sắc kí khí định lượng chủ yếu là: phương pháp chuẩn hóa, phương pháp chuẩn hóa theo hệ số hiệu chỉnh, phương pháp đường chuẩn tuyệt đối, phương pháp nội chuẩn.

2. Phương pháp chuẩn hóa

Trong phương pháp này người ta chấp nhận giả thiết: tổng chung của một tham số nào đó của pic, thí dụ tổng chiều cao hay tổng diện tích của các pic, là 100%. Tỷ số của chiều cao (hay diện tích) của một pic với tổng chiều cao (hoặc tổng diện tích) nhân 100 sẽ là thành phần của cấu tử (với pic tương ứng) trong hỗn hợp. Như vậy trong phương pháp này, ta chấp nhận sự phụ thuộc của đại lượng đo với nồng độ là đồng nhất với mọi cấu tử trong hỗn hợp.

3. Chuẩn hóa theo hệ số hiệu chỉnh

Phương pháp sắc kí khí thường chịu ảnh hưởng nhiều yếu tố thực nghiệm: thí dụ ảnh hưởng do độ nén, độ dẫn nở... gây sai số hệ thống. Để tránh sai số hệ thống người ta tiến hành các hiệu chỉnh. Trong phương pháp chuẩn hóa theo hệ số hiệu chỉnh, người ta tính tổng các tham số của pic có tính đến độ nhạy của detector. Sự khác nhau về độ nhạy của detector được tính nhờ hệ số hiệu chỉnh cho từng cấu tử. Người ta pha chế mẫu chuẩn gồm các cấu tử tinh khiết có thành phần bằng nhau. Tiến hành phân tích sắc kí mẫu chuẩn với cùng điều kiện như lúc tiến hành mẫu phân tích. Chọn một chất trong số các cấu tử làm chuẩn (thường là cấu tử có thành phần ưu thế trong mẫu nghiên cứu) và coi hệ số của cấu tử này bằng 1. Hệ số hiệu chỉnh K_i của cấu tử i được xác định bằng:

$$K_i = \frac{A_C}{A_i}$$

trong đó: A_C - diện tích (hoặc chiều cao) của pic chuẩn;

A_i - diện tích (hoặc chiều cao) của pic cấu tử i .

Trong trường hợp nếu lấy mẫu chuẩn có thành phần không bằng nhau, thì K_i được tính theo:

$$K_i = \frac{A_C}{A_i} \cdot \frac{W_i}{W_C} \cdot K_C$$

trong đó W_i , W_C khối lượng của cấu tử i và cấu tử chuẩn trong mẫu chuẩn; K_C - hệ số hiệu chỉnh của cấu tử chuẩn. Sau đó các tham số A_i trên các pic được nhân với hệ số K_i của cấu tử i vừa tính được rồi đưa giá trị A_i , K_i vào để tính toán như làm với phương

pháp chuẩn hóa thường làm.

4. Phương pháp đường chuẩn tuyệt đối

Đây là phương pháp cho kết quả phân tích chính xác hơn hai phương pháp trên. Trong phương pháp này người ta xác định đặc trưng của các pic trong mẫu phân tích và xác định nồng độ các cấu tử theo đồ thị chuẩn. Phương pháp này khá đơn giản nhưng chính xác và là phương pháp chính để xác định nồng độ các tạp chất vi lượng. Ngoài ra trong phương pháp không đòi hỏi phải tách mọi cấu tử của hỗn hợp, mà chỉ giới hạn các cấu tử cần thiết phải xác định trong từng trường hợp cụ thể.

5. Phương pháp nội chuẩn (chuẩn trong)

Nội dung của phương pháp là đưa vào hỗn hợp phân tích một lượng chất chuẩn có nồng độ biết trước. Người ta có thể chọn một chất có tính chất hóa lý gần giống với tính chất của cấu tử của hỗn hợp, nhưng không nhất thiết phải là cấu tử của hỗn hợp làm chất chuẩn. Nếu chất chuẩn không phải là thành phần của hỗn hợp phân tích thì thành phần khối lượng của cấu tử tính theo công thức

$$W_i = \frac{Q_i}{Q_C} \cdot 100r \%$$

trong đó: Q_i , Q_C - các tham số của pic các cấu tử phân tích và cấu tử chuẩn; r tỉ lệ khối lượng của chất chuẩn trong và khối lượng mẫu.

23.11.6. Ứng dụng của phương pháp sắc kí khí

Phương pháp sắc kí khí được áp dụng để tách và phân tích các hỗn hợp khí khá phổ biến và có hiệu quả. Phương pháp sắc kí khí được áp dụng để xác định thành phần các thành phẩm, trong nghiên cứu hóa lý và một số phạm vi khác.

Người ta thường dùng phương pháp sắc kí khí để phân tích các sản phẩm dầu mỏ, khí mỏ, không khí, các sản phẩm khí trong công nghiệp hóa học, các khí thải v.v...

Người ta cũng dùng phương pháp sắc kí khí để phân tích các đồng vị của vài nguyên tố, thí dụ để phân tích khí hiđro. Phương pháp được dùng phổ biến trong các ngành hóa sinh, y, công nghiệp thực phẩm, trong kĩ thuật chế biến gỗ, trong quá trình nhiệt độ cao v.v...

Phương pháp sắc kí khí cũng có thể áp dụng để phân tích các hỗn hợp chất lỏng (hoặc các chất rắn bay hơi ở nhiệt độ tương đối thấp) sau khi cho các chất lỏng (chất rắn) bay hơi ở nhiệt độ cần thiết rồi đưa các sản phẩm hơi chạy qua cột sắc kí khí và tiến hành phân tích.

Ngày nay, người ta đã chế tạo các thiết bị sắc kí khí kết hợp khối phổ, máy tính điện tử, nhờ đó nâng cao được độ nhạy, độ chính xác cũng như có thể tự động hóa quá trình phân tích các sản phẩm tự nhiên và công nghệ, sản phẩm sinh học ...

23.12. Các ứng dụng chung của phương pháp sắc kí

Ngày nay, phương pháp sắc kí được ứng dụng để tiến hành tách phân li, phân tích nhiều hợp chất khác nhau, vô cơ cũng như hữu cơ. Trong việc phân tích các hợp chất hữu cơ, phương pháp sắc kí đóng vai trò chủ đạo.

Dùng phương pháp sắc kí người ta có thể tiến hành tách và phân tích nhiều hỗn hợp phức tạp. Người ta cũng có thể dùng phương pháp sắc kí để phân tích các chất rắn

khi đưa chúng về trạng thái lỏng (hòa tan vào dung môi thích hợp) hoặc trạng thái khí (gia nhiệt).

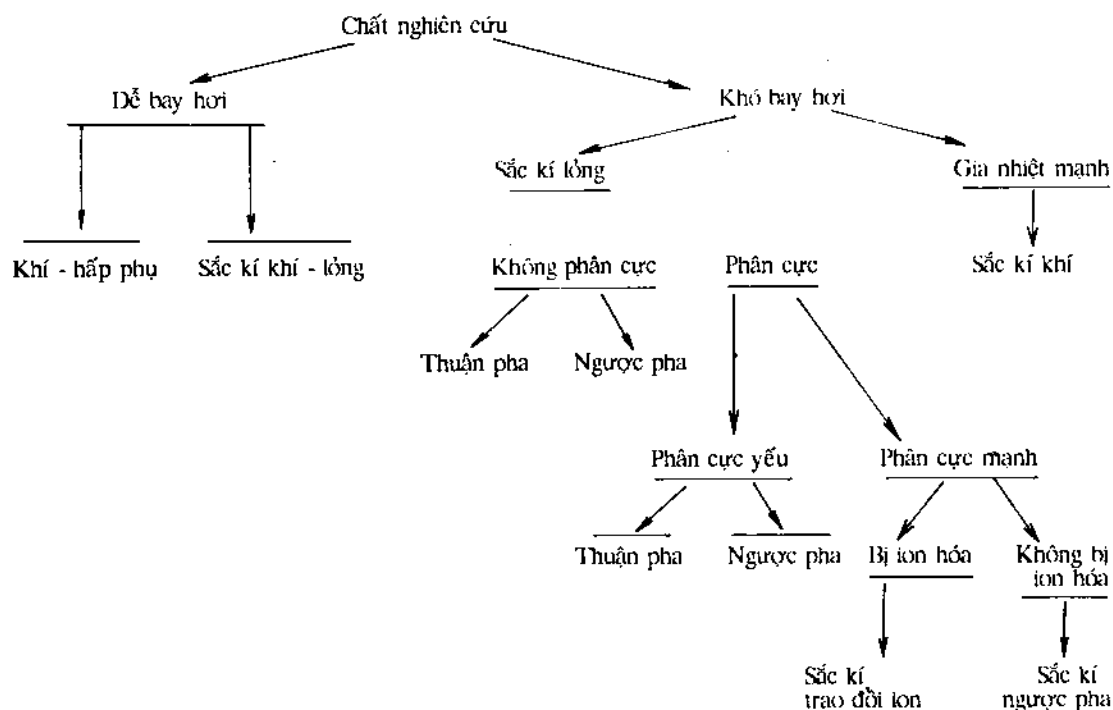
Việc phân tích định tính hoặc định lượng các chất theo phương pháp dựa vào các đặc trưng lưu của quá trình sắc kí. Tính phổ biến của các phương pháp sắc kí ngày càng gia tăng khi kết hợp sắc kí với phương pháp khối phổ hoặc một phương pháp xác định thích hợp khác.

Sắc kí phân bố lỏng - lỏng được sử dụng đặc biệt hiệu quả để phân tích các hợp chất có tính chất hóa học gần giống nhau như các amino axit.

Trong phân tích hữu cơ và hóa sinh đặc biệt có ý nghĩa là phương pháp sắc kí giấy là một phương pháp sắc kí rất đơn giản và có độ nhạy cao.

Phương pháp sắc kí lớp mỏng có độ lặp lại cao, ứng dụng để xác định các chất trong các đối tượng tự nhiên, trong dược phẩm, các mẫu hóa sinh và nhiều đối tượng khác.

Phương pháp sắc kí trao đổi ion là phương pháp thích hợp cho việc tách và phân tích các hỗn hợp các ion phức tạp. Đây cũng là phương pháp làm giàu các chất vi lượng và có thể áp dụng vào quy mô tách, làm giàu công nghiệp. Để ứng dụng phương pháp sắc kí vào việc phân tích vật chất điều quan trọng là cần chọn một sơ đồ thích hợp cho qui trình tiến hành các quá trình sắc kí. Sau đây là các nét chung cho một sơ đồ chọn các dạng sắc kí trong quá trình phân tích các chất



Hình 23.16. Sơ đồ tách và phân tích các chất theo phương pháp sắc kí.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1) Nguyễn Thạc Cát, Từ Vọng Nghi, Đào Hữu Vinh. Cơ sở lý thuyết của hóa học phân tích, Nxb DH& THCN Hà Nội 1980.
- 2) Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Hoàng Thọ Tín. Bài tập về Hóa học phân tích. NXB DH& THCN Hà Nội, 1984.
- 3) A. P. Cresskov. Cơ sở Hóa học phân tích T1 và T2.
Người dịch: Từ Vọng Nghi, Trần Tứ Hiếu. NXB DH & THCN 1976.
NXB "Mir", Moskva, 1989 - 1992.
- 4) J.N. Butler. Ionic equilibrium. Wiley, 1969.
- 5) D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler. Analytical Chemistry. An introduction. 6th edition, Saunders College Publishing, 1994.
- 6) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, Stanley Bruckenstein. Quantitative Chemical Analysis 4th edition. The Macmillan Company, Collier - Macmillan, 1969.
- 7) J. H. Kennedy. Analytical Chemistry Principles, 2nd ed. Saunders College Publishing, New York, 1990.
- 8) J. J. Brophy. Basic Electronics for Scientists, 5th ed. Mc. Graw - Hill, New York, 1990.
- 9) J. D. Ingle, Jr. & S. R. Crouch. Spectrochemical Analysis NJ: Prentice Hall, 1988.
- 10) H. H. Jaffe & M. Orchia. Theory & Applications of Ultra Violet Spectroscopy. New York, Wiley, 1962.
- 11) S. Drago. Physical Methods in Chemistry. W. B. Saunders Company, Philadelphia - London - Toronto, 1977.
- 12) D. Stole. Theory of Vibrational Spectroscopy. W. B. Saunders, Philadelphia, 1971.
- 13) V. P. Bachiev. Vvedenie v Molecularnui Spectroscopi. Izd. LGU, 1974.
- 14) V. B. Aleskovskii. Physicokhimicheskie Metodu Analyza. "Khimia", Leningrat, 1988
- 15) G. Schwedt. Khromatographicheskie Metodu v Neorganicheskom Analize. "Mir", Moskva, 1984.
- 16) L. V. Vilkov. In. A. Pentin. Physicheskie Metodu Issledovania v Khimii. "Vusshaia Skola". Moskva, 1989.

CƠ SỞ HÓA HỌC PHÂN TÍCH

Tác giả: HOÀNG MINH CHÂU (Chủ biên),
TỪ VĂN MẶC, TỬ VỌNG NGHI
Chịu trách nhiệm xuất bản: PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập: TS. NGUYỄN HUY TIẾN
Sửa bài: QUANG HUY
Trình bày bìa: LAN HƯƠNG

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO - HÀ NỘI**

In 700 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Công ty In Thương Mại (Bộ Thương Mại)

Quyết định xuất bản số: 75-2007/CXB/76-02/KHKT-22/6/2007

In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2007

2 0 7 1 5 7



Giá: 76.000đ