

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI 2
KHOA VẬT LÝ

PHẠM THỊ THU HƯỜNG

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA VÀ ỨNG DỤNG

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Lê Đình Trọng

HÀ NỘI - 2017

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành khóa luận với đề tài “*Phương pháp phân tích điện hóa và ứng dụng*”, tôi xin tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất đến thầy giáo PGS.TS. Lê Đình Trọng đã tận tình, chu đáo hướng dẫn tôi trong quá trình thực hiện khóa luận tốt nghiệp này.

Là một sinh viên lần đầu nghiên cứu khoa học nên khó tránh khỏi thiếu sót nên tôi mong nhận được những đóng góp ý kiến của các thầy cô và bạn bè để khóa luận được hoàn thiện hơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày 20 tháng 4 năm 2017

Sinh viên

Phạm Thị Thu Hường

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Khóa luận tốt nghiệp với đề tài “*Phương pháp phân tích điện hóa và ứng dụng*” được hoàn thành với sự cố gắng của bản thân cùng với sự giúp đỡ tận tình của thầy giáo PGS. TS. Lê Đình Trọng, tôi xin cam đoan khóa luận này là thành quả của quá trình làm việc nghiêm túc của bản thân và nội dung của khóa luận không trùng lặp với các công trình nghiên cứu của các tác giả trước đã công bố.

Hà Nội, ngày 20 tháng 4 năm 2017

Sinh viên

Phạm Thị Thu Hường

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
1. Lý do chọn đề tài.....	1
2. Mục đích nghiên cứu.....	2
3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	2
4. Nhiệm vụ nghiên cứu	2
5. Phương pháp nghiên cứu.....	2
6. Cấu trúc khóa luận	3
NỘI DUNG	4
Chương 1. CƠ SỞ CHUNG VỀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA	4
1.1. Cơ sở ứng dụng của các phép phân tích điện hóa.....	4
1.2. Khái niệm phương pháp phân tích điện hóa	4
1.3. Nguyên tắc và sơ đồ chung của các phép phân tích điện hóa.....	5
1.4. Phân loại các phương pháp phân tích điện hóa.....	6
Chương 2. MỘT SỐ PHÉP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA	8
2.1. Phương pháp đo thế.....	8
2.1.1. Nguyên tắc.....	8
2.1.2. Phương trình thế điện cực.....	9
2.1.3. Trang bị của kỹ thuật đo thế	10
2.1.4. Các loại điện cực	11
2.1.5. Chuẩn độ đo thế	18
2.2. Các phương pháp Vôn – Ampe.....	19
2.2.1. Mở đầu	19
2.2.2. Nguyên tắc của phép đo cực phổ	20
2.2.3. Cực phổ cổ điển	22
2.2.4. Phương pháp cực phổ xung	25

2.2.5. Cực phổ hòa tan (<i>Von-ampe hòa tan</i>).....	29
2.2.6. Chuẩn độ ampe	31
2.2.7. Chuẩn độ điện lượng.....	33
Chương 3. ỨNG DỤNG	35
3.1. Ứng dụng của phương pháp đo thế	35
3.2. Ứng dụng của các phương pháp Von-Ampe	38
3.2.1: Ứng dụng của các phương pháp cực phổ	38
3.2.2. Ứng dụng của các phương pháp chuẩn độ Von-Ampe	39
KẾT LUẬN	41
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	42

DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1: Sơ đồ một hệ máy đo thể	9
Hình 2.2: Sơ đồ cấu tạo của một điện cực calomen.....	11
Hình 2.3: Sơ đồ cấu tạo điện cực bạc clorua.....	12
Hình 2.4: Sơ đồ điện cực đo pH.....	15
Hình 2.5: Trao đổi ion ở lớp màng và lớp dung dịch sát bề mặt.	16
Hình 2.6: Sơ đồ hệ thống chuẩn độ đo thể xác định Fe^{2+} bằng dung dịch chuẩn Ce^{4+} và đường cong chuẩn độ 100.0 ml dung dịch Fe^{2+} 0.050M bằng dung dịch Ce^{4+} 0.100M trong dung dịch HClO_4 1M.	19
Hình 2.7: Sơ đồ mạch của một máy cực phổ.	21
Hình 2.8: Sơ đồ cấu tạo của một máy cực phổ dùng điện cực giọt thủy ngân.....	23
Hình 2.9: Đường cong von- ampe (Sóng cực phổ).....	24
Hình 2.10: Sơ đồ điện áp phân cực trong cực phổ xung biến đổi đều.....	26
Hình 2.11: Dạng điện áp phân cực của phương pháp cực phổ xung biến đổi đều (a) và cực phổ xung vi phân (b).	28
Hình 2.12: So sánh trực tiếp sóng cực phổ cổ điển với cực phổ xung vi phân của một dung dịch $1,2 \times 10^{-4}$ M chlodiazepoxide trong 3 ml dung dịch H_2SO_4 0,05M..	28
Hình 2.13: Quá trình phân tích Von-Ampe hòa tan anot.....	29
Hình 2.14: Cấu tạo của một điện cực giọt thủy ngân treo và giá đỡ dùng trong cực phổ Von-Ampe hòa tan.....	31
Hình 2.15: Hệ thống chuẩn độ ampe điện cực Pt quay và các dạng đường chuẩn độ ampe.	32
Hình 2.16: Sơ đồ của một thiết bị chuẩn độ điện lượng và cấu tạo của bình chuẩn độ.	34

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Phân tích điện hóa là phương pháp phân tích có tính chọn lọc, cho phép xác định hàm lượng chất cần phân tích với hàm lượng nhỏ và vết, cho phép có thể phân tích hàng loạt mẫu trong thời gian ngắn, được ứng dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm hiện đại để phân tích mẫu nước, mẫu dung dịch,...

Ngành công nghiệp hóa lọc dầu tiêu thụ lượng nước rất lớn cho quá trình hóa dầu, nước cung cấp cho nồi hơi,... Nước cung cấp cho các mục đích sử dụng này đòi hỏi phải đảm bảo chất lượng nhất định. Bên cạnh đó quá trình lọc dầu cũng thải ra một lượng nước thải rất lớn. Để đảm bảo không gây ô nhiễm thì nước thải này cũng cần thiết kiểm tra nghiêm ngặt trước khi thải ra môi trường.

Các phương pháp phân tích điện hóa đã chiếm được vị trí cao trong việc xác định định lượng các vết các chất vô cơ trên thế giới với sự tiến bộ của kỹ thuật điện tử, máy móc dùng trong phân tích điện hóa ngày càng hoàn thiện và đa dạng. Từ đó ra đời hàng loạt các phương pháp có độ nhạy cao, độ phân giải tốt và thao tác đơn giản hơn so với các phương pháp cực phổ cổ điển. Cực phổ sóng vuông, cực phổ tast, cực phổ xung vi phân,... là những phương pháp phân tích điện hóa phổ biến trên thế giới trong những năm 80. Nhờ kết hợp với việc làm giàu trước bằng điện phân, các máy cực phổ có thể thực hiện một phương pháp mới gọi là phương pháp phân tích điện hóa hòa tan. Điện hóa hòa tan bỏ xa các phương pháp quang (kể cả hấp thụ nguyên tử) và trong chừng mực nào đó, có thể so sánh được với các phương pháp phân tích phóng xạ như kích hoạt neutron.

Việc tìm hiểu phương pháp phân tích điện hóa, trên cơ sở đó có thể vận dụng trong công tác nghiên cứu cũng như thực tiễn kỹ thuật và đời sống là

cần thiết, không thể thiếu được cho các nhà hóa học, vật lý học, khoa học môi trường,... Vì vậy tôi đã chọn “*Phương pháp phân tích điện hóa và ứng dụng*” làm đề tài nghiên cứu trong khóa luận tốt nghiệp của mình.

2. Mục đích nghiên cứu

- Hiểu và biết được cơ sở lý thuyết của các phương pháp phân tích điện hóa.
- Biết được một số ứng dụng của phép phân tích điện hóa.
- Làm quen và sử dụng các thiết bị dùng trong phân tích điện hóa: máy chuẩn độ điện thế, máy đo độ dẫn, cực phổ...
- Bước đầu thực hiện các bài thí nghiệm về phương pháp phân tích điện hóa.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Cơ sở lý thuyết phương pháp phân tích điện hóa:

- Các tính chất, quy luật và các hiện tượng điện hóa có liên quan đến các phản ứng điện hóa học xảy ra trên bề mặt hay ranh giới tiếp xúc giữa các cực và dung dịch phân tích.
- Các tính chất điện hóa của dung dịch điện hóa giữa các cực trong bình phản ứng.

Thiết bị đo điện hóa: Bình đo điện hóa, các điện cực, máy đo,...

Thực nghiệm phân tích điện hóa.

4. Nhiệm vụ nghiên cứu

- Cơ sở lý thuyết của các phương pháp phân tích điện hóa.
- Tiến hành các thực nghiệm phân tích điện hóa.

5. Phương pháp nghiên cứu

Phân tích và tổng hợp lý thuyết, nghiên cứu tài liệu liên quan đến phương pháp phân tích điện hóa và ứng dụng, trình tự tiến hành các phép phân tích trong phòng thí nghiệm.

Thực nghiệm khoa học: thực hành thao tác phân tích trên máy đo độ dẫn, đo điện thế, đo điện lượng và thiết bị đo cực phổ với các mẫu chuẩn và mẫu phân tích.

Xử lý số liệu. Tính toán và đánh giá kết quả.

6. Cấu trúc khóa luận

Ngoài phần mở đầu và kết luận, nội dung khóa luận được dự kiến trình bày trong 3 chương:

Chương 1: Cơ sở chung về phương pháp phân tích điện hóa

Chương 2: Một số phép phân tích điện hóa

Chương 3: Ứng dụng

NỘI DUNG

Chương 1

CƠ SỞ CHUNG VỀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

1.1. Cơ sở ứng dụng của các phép phân tích điện hóa

Các phương pháp phân tích điện hoá học dựa trên cơ sở ứng dụng:

- Các tính chất, quy luật và các hiện tượng điện hoá có liên quan đến các phản ứng điện hoá xảy ra trên bề mặt hay ranh giới tiếp xúc giữa các cực (điện cực) và dung dịch phân tích [5,tr.37].

- Các tính chất điện hoá của dung dịch tạo nên môi trường giữa các cực.

Như vậy, các phép phân tích điện hóa dựa trên ứng dụng của các quá trình điện hóa, nói chung là điện hóa học.

1.2. Khái niệm phương pháp phân tích điện hóa

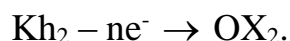
Phản ứng điện hóa chủ yếu xảy ra trong bình điện phân. Lập một bình điện phân gồm hai điện cực anốt (A) và catốt (C) nhúng vào dung dịch điện giải và nối hai điện cực này vào nguồn điện một chiều.

Năng lượng cung cấp bởi nguồn điện phải đủ lớn để có được phản ứng khử (ở catốt) hoặc oxy hóa (ở anốt).

Điện tử do nguồn điện cung cấp đến điện cực C, nếu thế ở C đủ bé ta có phản ứng khử:



đồng thời ở A, chất khử Kh_2 cho điện tử tạo ra chất OX_2 :



Các hiện tượng xảy ra trong bình điện phân:

- Sự trao đổi điện tử ở điện cực nhanh hay chậm tùy thuộc theo bản chất của mỗi phản ứng (ở catốt nhận điện tử, anốt nhường điện tử).

- Sự truyền khối là hiện tượng ion trong dung dịch đi về phía điện cực do sự khuếch tán, đối lưu, điện ly. Vận tốc truyền khối lớn hay nhỏ cũng ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng điện hóa. Vì vậy phản ứng điện hóa tùy thuộc vào các yếu tố sau: Thế điện cực, vận tốc trao đổi điện tử ở điện cực và vận tốc truyền khối.

Vận tốc trao đổi điện tử và truyền khối có những giá trị nhất định, biến thiên giữa các giới hạn xa nhau.

Như vậy, các phương pháp phân tích điện hóa đã được phát triển từ lâu, nhưng phát triển mạnh và được sử dụng nhiều là khoảng 30 năm trở lại đây. Nó là những phương pháp phân tích công cụ không những dùng định tính và định lượng mà còn là phương tiện để nghiên cứu lý thuyết các quá trình điện hoá và các phản ứng hoá học của các chất vô cơ (ion kim loại, muối) và các chất hữu cơ.

1.3. Nguyên tắc và sơ đồ chung của các phép phân tích điện hóa

Ngày nay đã có tới 30 phương pháp phân tích điện hóa khác nhau. Song nguyên tắc và sơ đồ chung của tất cả các phương pháp này là: chất phân tích được hoà tan thành dung dịch (thường là trong môi trường nước) rồi cho vào bình đo có cấu tạo phù hợp với từng phương pháp cụ thể. Trong bình điện phân có 2 (hay 3) điện cực là:

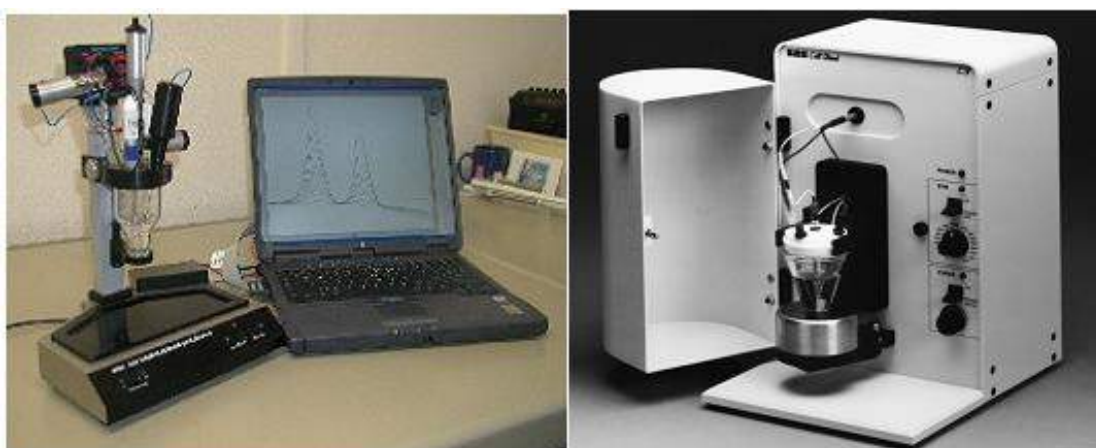
- Điện cực chỉ thị,
- Điện cực so sánh,
- Điện cực phụ trợ (có thể không có).

Các điện cực này được nối với máy đo để đo một đại lượng điện hoá đặc trưng cho bản chất của quá trình điện hoá của chất nghiên cứu. Đại lượng đo đó tỉ lệ tuyến tính với nồng độ chất nghiên cứu.

Như vậy, nói chung các phương pháp phân tích điện hoá luôn phải có một hệ thống trang bị cơ sở bao gồm:

- Bình chứa dung dịch chất nghiên cứu và chất điện ly (bình đo điện hoá),
- Các điện cực,
- Máy đo (có thể đo thế hay đo dòng hay điện trở).

Vì thế tất cả các phương pháp phân tích điện hoá đều có cơ sở lý thuyết chung về điện hoá học như cân bằng điện hoá, điện cực và thế điện cực,...



1.4. Phân loại các phương pháp phân tích điện hóa

Hiện nay các phương pháp điện hoá có rất nhiều nhưng chủ yếu được chia thành 2 nhóm:

Nhóm 1: Nhóm các phương pháp điện hóa có quá trình điện cực, thường là sự oxy hóa, sự khử của chất điện hoạt trên bề mặt điện cực.

Nhóm 2: Các phương pháp điện hoá không có phản ứng điện cực như đo độ dẫn, điện trở,...

Trong 2 nhóm này, nhóm 1 là có nhiều phương pháp, đa dạng và phong phú nên được chia thành 2 phân nhóm:

- Phân nhóm 1: là phân nhóm các phương pháp điện hoá có phản ứng điện hoá ở điện cực trong điều kiện dòng không đổi.

- Phân nhóm 2: là phân nhóm của các phương pháp điện hoá có phản ứng điện hoá ở điện cực trong điều kiện dòng khác 0. Đây là phân nhóm của

phương pháp có sự điện phân. Phân nhóm này có nhiều phương pháp điện hoá có độ nhạy cao và được ứng dụng nhiều.

Tóm tắt về sự phân loại này, chúng ta có thể thấy trong bảng 1.1.

Bảng 1.1: Phân loại các phương pháp điện hoá

Tên phương pháp	Các đại lượng quan hệ	Đại lượng kiểm soát	Đại lượng đo
<i>Phương pháp dòng bằng 0 và có phản ứng điện cực</i>			
Đo thế	$f(E, C)$	C	$E = f(C)$
Chuẩn độ đo thế	$f(E, C)$	C	$E = f(C)$
<i>Phương pháp dòng khác 0 và có phản ứng điện cực</i>			
- Von – Ampe	$f(E, I, C)$	C	$I = f(E)$
- Chuẩn độ Von-Ampe	$f(E, I, C)$	E	$I = f(C)$
- Điện lượng ($I = \text{const}$)	$f(E, I, Q)$	I	Q
- Điện lượng ($E = \text{const}$)	$f(E, I, m)$	E	M
- Chuẩn độ điện thế ($I = \text{const}$)	$f(E, I, C)$	I	$E = f(C)$
- Dòng thời gian (chronoamperometry)	$f(E, I, C, t)$	C, E	$I = f(t)$
- Cực phổ cổ điển	$f(E, I, C, t)$	C, E	$I = f(E, t)$
- Cực phổ dòng xoay chiều	$f(E, I, C, t)$	C, E và xung hình sin	$I = f(\sin, \cot g)$
- Cực phổ sóng vuông	$f(E, I, C, t)$	C, xung thế	I
- Von - Ampe hoà tan	$f(E, I, C, t)$	Eap, E	$I = f(E, t)$
- Điện thế - thời gian hoà tan	$f(E, I, C, t)$	Eap, Int	$I = f(t)$
<i>Phương pháp không phản ứng điện cực</i>			
- Đo độ dẫn và chuẩn độ đo độ dẫn	$f(X, C)$	C	x
- Đo độ dẫn cao tần và chuẩn độ cao tần	$f(x, E, C)$	C	$x + e$

Chương 2. MỘT SỐ PHÉP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

2.1. Phương pháp đo thế

2.1.1. Nguyên tắc

Các phương pháp đo thế là một họ của phương pháp phân tích điện hoá. Quá trình đo thế được thực hiện trong một bình đo có chứa dung dịch mẫu và hai điện cực, trong đó có:

- 1 điện cực so sánh có thế cố định ($E_{ss} = \text{const}$),
- 1 điện cực chỉ thị biểu thị thế của dung dịch.

Hệ điện cực này được nối với một máy đo thế. Như vậy đo thế là quá trình theo dõi sự biến thiên nồng độ của một chất (ion) trong dung dịch nhờ điện cực chỉ thị mà trên đó xảy ra các quá trình điện hoá, được chỉ thị bằng sự thay đổi (biến thiên) của thế điện cực. Thế đo được của dung dịch là hiệu số của thế ở điện cực chỉ thị (E_{ind}) và điện cực so sánh (E_{ss}), nghĩa là:

$$E_{dd} = E_{ind} - E_{ss}.$$

Trong phương pháp đo thế, điện cực so sánh thường dùng là: điện cực calomel hoặc điện cực clorua bạc.

Điện cực chỉ thị có 3 loại khác nhau:

- Điện cực đo pH, đó là các điện cực thuỷ tinh màng.
- Điện cực chọn lọc ion, đó là điện cực chế tạo đo riêng từng ion kim loại (ví dụ: K, Cd, Pb,...), đo các anion (ví dụ: Cl^- , F^- , I^- , CN^-).

Hai loại điện cực này là các điện cực màng. Nó có thể là màng rắn hay màng lỏng. Các quá trình điện hoá xảy ra trên bề mặt tiếp xúc của màng này.

- Điện cực kim loại trơ: loại điện cực này phục vụ cho quá trình chuẩn độ đo thế. Ví dụ điện cực Pt, Ag, Pd,... Các quá trình điện hoá xảy ra trên bề mặt điện cực. Các chất phân tích có thể nhận điện tử ở điện cực (sự oxy hoá) hoặc nhường điện tử cho các điện cực (sự khử).

Do đặc điểm trên, nên bề mặt của các điện cực chỉ thị có ảnh hưởng đến thế của điện cực. Vì thế phải giữ cho điện cực sạch và có bề mặt đồng nhất.

Các quá trình điện hoá ở trong kỹ thuật đo thế là có dòng bằng 0 hay là không đổi ($I = 0$, hay $I = \text{const}$). Hình 2.1 mô tả sơ đồ của một hệ thống máy đo thế.

2.1.2. Phương trình thế điện cực

Trong quá trình đo thế, các quá trình điện hoá xảy ra ở trên điện cực chỉ thị. Các quá trình đó có thể là:

- Sự oxy hoá khử của chất trên bề mặt điện cực,
- Sự trao đổi điện tích.

Chính các quá trình này làm cho thế của điện cực bị thay đổi khi nồng độ của chất thay đổi. Trong một phạm vi nhất định và ở những điều kiện nhất định thì sự thay đổi thế của điện cực chỉ thị là phụ thuộc tuyến tính theo nồng độ của chất trong dung dịch.

Nếu trên bề mặt điện cực có quá trình oxy hoá khử của chất

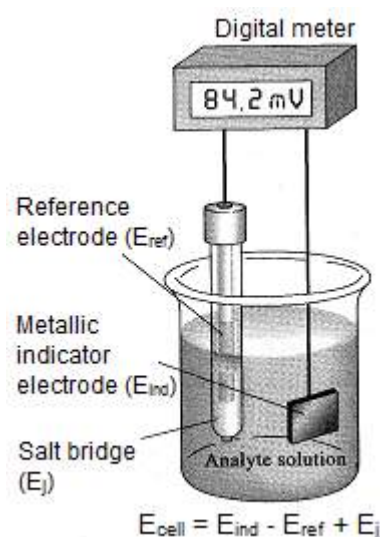


theo phương trình Nernst thế điện cực của dung dịch sẽ là:

$$E_a = E_a^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{\text{Ox}_1}{\text{Kh}_1}$$

Hay

$$E_b = E_b^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{\text{Ox}_2}{\text{Kh}_2}.$$



Hình 2.1: Sơ đồ một hệ máy đo thế

Trong đó: $[Ox_1]$, $[Ox_2]$ là nồng độ dạng oxy hoá của chất; $[Kh_1]$, $[Kh_2]$ là nồng độ dạng khử; E_a^0 , E_b^0 là thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của cặp đó; n là số electron trao đổi trong phản ứng điện hoá đó.

Như vậy, thế của điện cực chỉ thị của dung dịch sẽ là:

$$E_{dd} = (E_{ind} - E_{ss}) = \Delta E.$$

Giá trị ΔE này phụ thuộc vào nồng độ của chất phân tích và trong một phạm vi nhất định ta có:

$$\Delta E = k.C_x.$$

Đây là phương trình định lượng của phương pháp đo thế để xác định nồng độ của chất trong dung dịch.

2.1.3. Trang bị của kỹ thuật đo thế

Cơ sở của phép đo điện hoá là các quá trình xảy ra trong nguyên tố điện hoá. Vì thế trang bị cơ sở của hệ thống máy đo thế bao gồm ba phần tối thiểu cơ bản: Nguyên tố điện hoá, Máy đo thế, Bộ chỉ thị kết quả đo thế.

a) Nguyên tố điện hoá, bao gồm:

- Bình điện hoá chứa dung dịch đo,
- Điện cực chỉ thị,
- Điện cực so sánh,
- Điện cực phụ trợ (có thể không có),
- Bộ phận khuấy dung dịch đo.

b) Máy đo thế.

c) Bộ phận chỉ thị kết quả đo thế.

Ngày nay những hệ thống máy hoàn chỉnh, còn có thêm máy tính chuyên dụng, bộ phận tự động bơm mẫu vào bình điện hoá, ... để tự động hoá các quá trình đo theo những chương trình nhất định [5, tr.43].

2.1.4. Các loại điện cực

2.1.4.1. Các điện cực so sánh

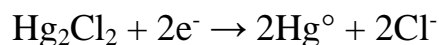
Không thể đo thế của một điện cực riêng lẻ mà phải so sánh nó với một điện cực có thế đã biết gọi là điện cực so sánh. Điện cực này dùng để đo thế tại bề mặt tiếp xúc của màng thủy tinh và dung dịch khảo sát. Có hai loại điện cực so sánh được dùng trong phương pháp đo thế là điện cực calomel và điện cực bạc clorua.

a) Điện cực calomel:

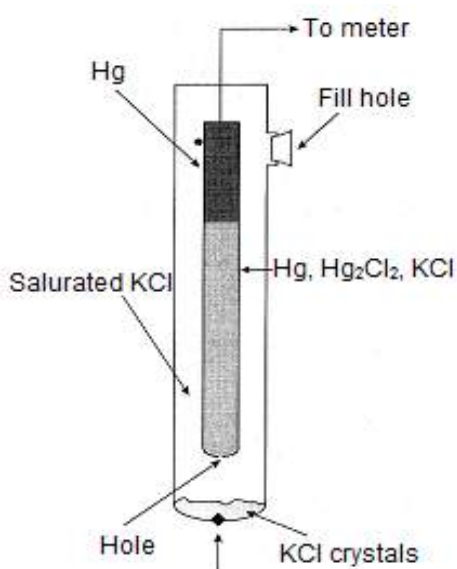
Đây là điện cực so sánh được sử dụng nhiều nhất trong phân tích điện hóa. Về cấu tạo điện cực này bao gồm Hg kim loại trong dung dịch $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(r)}$ hoà vào dung dịch điện ly KCl, ta có thể viết (Hình 2.2):



Điện cực này có giá trị thế rất ổn định nhưng vì Hg độc nên xu hướng dùng điện cực bạc hơn. Phản ứng điện cực:



Ở điều kiện tiêu chuẩn điện cực loại này có thế $E^\circ = 0,2444 \text{ V} / 25^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$, $x = \text{bão hòa}$.



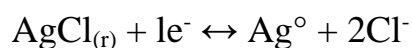
Hình 2.2. Sơ đồ cấu tạo của một điện cực calomen.

b) Điện cực bạc clorua

Điện cực so sánh loại này có cấu tạo bao gồm kim loại Ag trong dung dịch AgCl bão hòa và chất điện ly KCl và ta có thể viết (Hình 2.3).

Ag/AgCl(dd bh),KCl (dd bh).

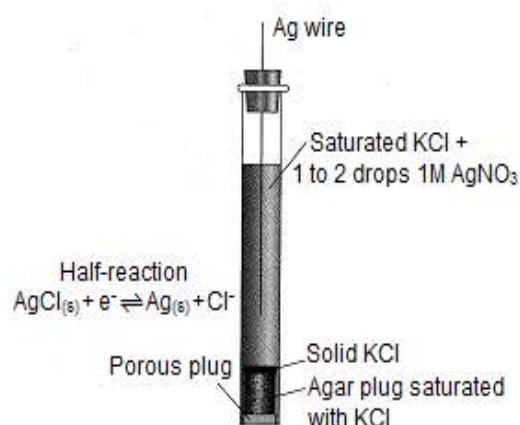
Điện cực này dùng làm điện cực so sánh trong chuẩn độ điện thế của các phản ứng trung hòa, kết tủa. Phản ứng điện cực:



Từ bảng 2.1 ta thấy nồng độ của dung dịch điện ly KCl có ảnh hưởng đến thế của điện cực. Nói chung ở nồng độ bão hòa thế điện cực là nhỏ nhất và giảm khi nhiệt độ tăng.

Bảng 2.1. Thế của các điện cực so sánh

Nhiệt độ (°C)	E (V) cực calomel với x =			E (V) cực bạc clorua với x =		
	Bão hoà	3.5 M	0.1M	Bão hoà	3.5 M	0.1M
15	0.2510	0.256	0.3370	0.2090	0.212	0.225
20	0.2480	0.255	0.3359	0.2040	0.208	0.221
25	0.2444	0.250	0.3356	0.1990	0.205	0.217
30	0.2410	0.248	0.3351	0.1940	0.201	0.212
35	0.2376	0.245	0.3344	0.1890	0.197	0.208



Hình 2.3. Sơ đồ cấu tạo điện cực bạc clorua.

2.1.4.2. Điện cực chỉ thị

Điện cực chỉ thị là điện cực mà thế của nó thay đổi, phụ thuộc vào nồng độ chất khảo sát trong dung dịch mà điện cực nhúng vào. Nó cho ta biết quá trình điện hoá trong dung dịch diễn biến thế nào. Một số điện cực so sánh cũng có thể dùng làm điện cực chỉ thị.

Điện cực chỉ thị được chia thành 2 loại như sau:

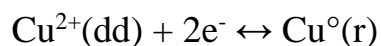
- Điện cực kim loại rắn
- Điện cực màng (màng rắn và màng lỏng).

Các điện cực kim loại lại được chia thành 4 nhóm là: điện cực loại 1, điện cực loại 2, điện cực loại 3, và điện cực loại 4.

a) *Điện cực kim loại*

- Điện cực kim loại loại 1:

Điện cực loại này là các cực kim loại có khả năng cho hay nhận điện tử, ví dụ điện cực Cu, Zn, Fe,... Điện cực này dùng để theo dõi hay xác định nồng độ của các ion kim loại trong dung dịch. Ví dụ với điện cực Cu ta có cân bằng:

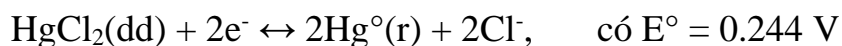


Cân bằng này xác định thế của điện cực và phương trình thế điện cực là:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

- Điện cực kim loại loại 2:

Cấu tạo của điện cực loại này gồm một thanh kim loại nhúng trong dung dịch muối khó tan của nó. Ví dụ Ag/AgCl, Hg/Hg₂Cl₂. Nó được sử dụng để nghiên cứu xác định các anion. Thế của cực được xác định bởi cân bằng:



Quá trình điện hoá trên bề mặt điện cực có liên quan chặt chẽ đến các cân bằng điện hoá này.

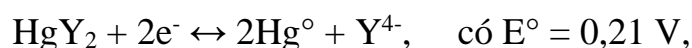
Phương trình thế điện cực của điện cực bạc ở đây là:

$$E_{\text{ind}} = E^0 + \frac{0,0592}{1} \lg a_{\text{Cl}^-},$$

a là hoạt độ.

- Điện cực kim loại loại 3:

Điện cực này là điện cực của các kim loại như Hg được nhúng trong dung dịch chất tạo phức. Nó được dùng để nghiên cứu xác định gián tiếp nồng độ các kim loại qua hợp chất phức của nó. Ví dụ khi một lượng nhỏ của HgY^{2-} thêm vào dung dịch chứa Y^{4-} (dung dịch EDTA) thì nửa phản ứng xảy ra trên điện cực catốt thủy ngân như sau:



và thế của điện cực chỉ thị loại này là:

$$E_{\text{ind}} = 0,21 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a_{\text{Y}^{4-}}}{a_{\text{HgY}_2}}.$$

Vì phức HgY^{2-} có hằng số tạo thành rất lớn ($6,3 \cdot 10^{23}$) nên nồng độ của nó không đổi với một khoảng rộng của nồng độ Y^{4-} sử dụng nên:

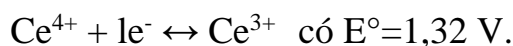
$$E_{\text{ind}} = K + \frac{0,0592}{2} \lg a_{\text{Y}^{4-}},$$

$$\text{Với } K = 0,21 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{HgY}_2}}.$$

Điện cực Hg là điện cực được sử dụng cho chuẩn độ EDTA.

- Điện cực kim loại loại 4 (điện cực oxy hoá khử):

Điện cực loại này là các kim loại trơ, ví dụ như Pt, Ag, Pd,... Các quá trình điện hoá oxy hoá - khử là xảy ra trên bề mặt liên tục. Điện cực này đóng vai trò trao đổi điện tử với cấu tử oxy hóa hoặc khử trong dung dịch. Ví dụ điện cực Pt trong dung dịch oxy hoá khử của $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, ta có:

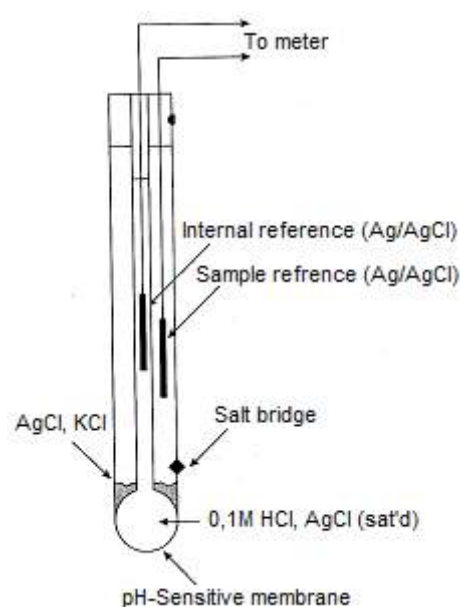


b) *Điện cực màng*

Điện cực màng là loại điện cực chỉ thị pH (đo pH) và các điện cực chọn lọc ion, ở đây quá trình điện hoá xảy ra ở trên màng của điện cực, màng điện cực có thể là màng rắn hay màng lỏng. Trong hai loại này, hiện nay màng rắn được chế tạo và sử dụng là chính.

- Điện cực đo pH:

Điện cực đo pH trong vùng pH từ 0 - 9 có nhiều dạng cấu tạo. Một trong số đó là dạng cấu tạo kết hợp cả điện cực thủy tinh và hai điện cực so sánh Ag vào trong cùng một thân ống (Hình 2.4) và ở phần đáy của nó là một màng thủy tinh mỏng nhạy pH. Có hai điện cực Ag so sánh: một điện cực so sánh ngoài được dùng để đo thế tạo ra giữa mặt bên ngoài của màng thủy tinh và lớp dung dịch mẫu đo (E_1); và một điện cực Ag so sánh trong để đo thế xuất hiện giữa bề mặt bên trong của màng thủy tinh và lớp dung dịch trong bầu thủy tinh (E_2). Một cầu muối ở gần phần cuối thân ống. Hoạt động của điện cực có thể mô tả như sau:



Hình 2.4: Sơ đồ điện cực đo pH

Điện cực thủy tinh

Dung dịch đo H^+ trong H_2O /điện cực Ag (bên ngoài)	Lớp màng thủy tinh	Bầu trong màng (AgCl bão hòa/ HCl 1M)	Điện cực so sánh Ag (bên trong)
E_1		E_2	

Tính chất và sự hoạt động của màng thủy tinh là yếu tố quyết định tính chất của điện cực. Màng thủy tinh có thành phần tùy thuộc vào nơi sản xuất. Loại màng này đáp ứng tốt cho các phép đo pH đến 9. Hiện nay một số loại màng thủy tinh sử dụng Ba và Li ở những mức độ khác nhau thay thế cho các ion canxi và natri. Loại màng này có độ chọn lọc và tuổi thọ cao [5, tr.47].

Trong màng thủy tinh, các cation như Li^+ , Na^+ có thể di chuyển trong và qua mạng lưới và chịu trách nhiệm về tính dẫn điện của màng. Cả hai lớp bề mặt của màng thủy tinh phải được hydrat hóa trước khi đo pH vì vậy điện cực sau khi đo pH xong nên bảo quản trong nước cất. Phản ứng trao đổi ion có thể viết như sau:



Nguyên nhân điện cực thủy tinh trong máy đo pH đáp ứng chọn lọc với ion H^+ mà không với các ion khác là do ion H^+ là ion duy nhất liên kết được lên lớp gel bị hydrat hóa. Những nghiên cứu với đồng vị tritium ^3H cho thấy rằng ion H^+ không đi qua lớp màng thủy tinh của điện cực pH. Còn ion Na^+ thì có thể đi qua.

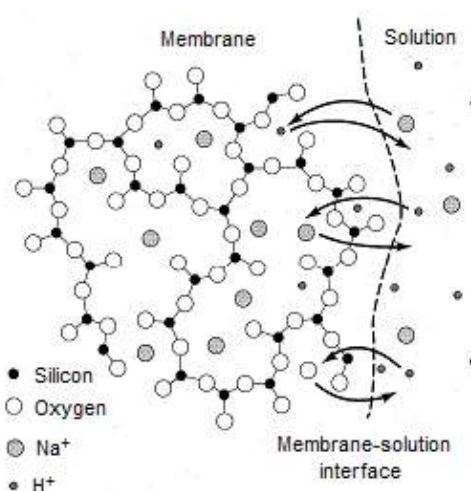
Khi cân bằng trao đổi ion trên được thiết lập thì hai bước nhảy thế xuất hiện ở hai ranh giới tiếp xúc giữa màng thủy tinh và lớp dung dịch tiếp xúc. Giá trị thế này phụ thuộc vào pH của dung dịch tiếp xúc tức phụ thuộc vào nồng độ H^+ trong dung dịch 2 bên lớp màng. Sự khác nhau về thế do sự tích điện ở 2 bên lớp màng tạo nên giá trị thế:

$$E_b = (E_1 - E_2) = 0,059 \cdot \lg(a_1/a_2).$$

Với a_1 và a_2 là hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch đo và trong dung dịch trong bầu thủy tinh. Vì hoạt độ của ion H^+ trong bầu thủy tinh được giữ không đổi nên ta có mối liên hệ giữa điện thế E_b với pH dung dịch mẫu đo là:

$$\begin{aligned} E_b &= L' + 0.0592 \cdot \lg a_1 \\ &= L' - 0,0592 \text{ pH}. \end{aligned}$$

Quá trình trao đổi ion có thể được mô tả trong hình 2.5.



Hình 2.5: Trao đổi ion ở lớp màng và lớp dung dịch sát bề mặt.

- Chuẩn hóa một điện cực thủy tinh trong máy đo pH

Một điện cực thủy tinh pH nên được chuẩn hóa bằng hai (hoặc hơn) dung dịch đệm chuẩn được chọn thích hợp sao cho pH của dung dịch đem đo nằm trong khoảng pH của các dung dịch chuẩn đó. Các dung dịch chuẩn này được pha để có các giá trị pH ở một nhiệt độ xác định với độ chính xác đến $\pm 0,01$ đơn vị pH.

Trước khi sử dụng máy đo pH cần kiểm tra xem lỗ dẫn không khí nằm ở phía đầu ống điện cực đã được mở nắp. Rửa điện cực thủy tinh bằng nước cất và nhẹ nhàng thấm khô nó bằng giấy thấm. Nhúng điện cực trong một dung dịch chuẩn có pH gần 7 và để cho điện cực được cân bằng trong vài phút. Theo tài liệu hướng dẫn sử dụng của mỗi máy. điều chỉnh thang đo pH (thường với nút “CALIBRATION”) để đạt được giá trị pH của dung dịch đệm chuẩn.

Sau đó rửa điện cực thủy tinh với nước cất. thấm khô và nhúng nó vào trong dung dịch đệm chuẩn thứ hai có giá trị pH lớn hơn 7. Nếu điện cực hoạt động tốt tức đáp ứng đúng với phương trình Nernst thì giá trị thế sẽ thay đổi 0,05916 V trên một đơn vị pH ở 25 °C. Sự thay đổi thực tế có thể sai lệch nhẹ. Nhập giá trị pH hiển thị trên máy đo của dung dịch chuẩn thứ hai bằng nút có thể là “slop” hoặc “TEMPERATURE”. Có thể lặp lại sự chuẩn hóa này bằng hai dung dịch trên để thu được kết quả chính xác hơn.

Cuối cùng nhúng điện cực vào dung dịch cần đo pH, khuấy nhẹ dung dịch, để giá trị hiển thị được ổn định rồi đọc giá trị pH đo được.

Sau khi đo nhúng điện cực đo vào nước cất để ngăn sự mất nước của lớp thủy tinh điện cực. Nếu điện cực vừa đo dung dịch có pH > 9 thì nhúng điện cực trong dung dịch đệm pH cao.

Nếu đáp ứng của điện cực không còn nhạy hoặc nếu điện cực không thể chuẩn hóa thích hợp thì thử nhúng nó trong dung dịch HCl 6M, rồi sau đó

nhúng trong nước cất. Cuối cùng nhúng điện cực trong dung dịch NH_4HF_2 (ammonium bifluoride) trong 1 phút chứa trong bình bằng nhựa. Chất này sẽ hòa tan ít thủy tinh và làm mới bề mặt điện cực. Rửa lại bằng nước cất và thử chuẩn hóa lại lần nữa. Cần tránh để dính NH_4HF_2 vào da.

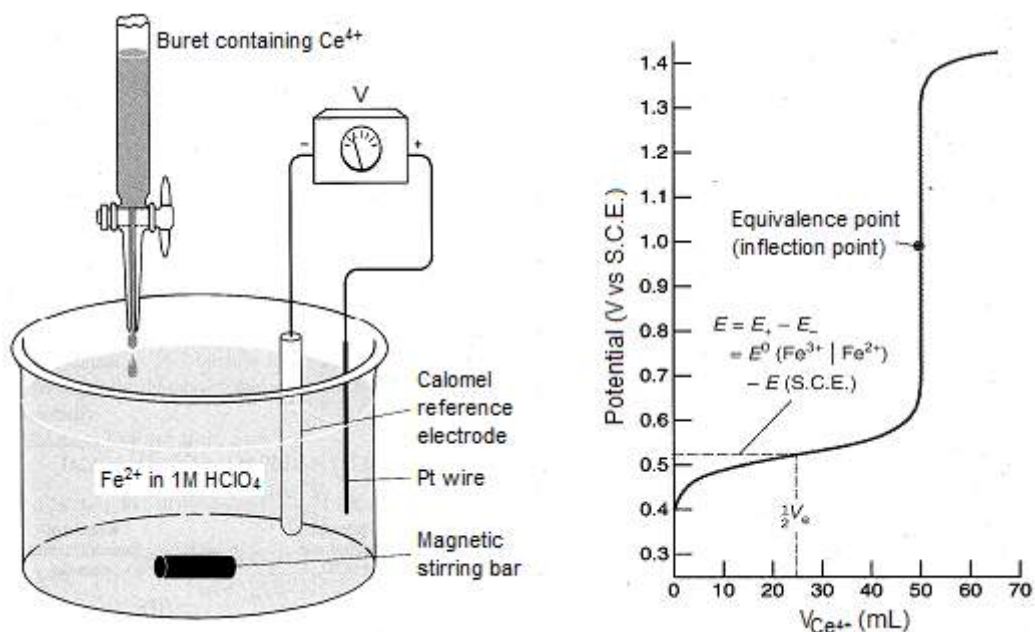
2.1.5. Chuẩn độ đo thế

Chuẩn độ đo thế là một phương pháp để xác định điểm tương đương (điểm kết thúc) của quá trình chuẩn độ [5, tr.50].

Nguyên tắc: dùng điện cực chỉ thị và điện cực so sánh để theo dõi sự thay đổi thế của dung dịch theo nồng độ chất khảo sát (trong mẫu) khi thêm dung dịch chuẩn vào mẫu. Sự biến thiên của thế thường có một số dạng như trong hình 2.6. Phép chuẩn độ đo thế được sử dụng cho các phép chuẩn độ:

- Axit bazơ:
 - + Axit mạnh bằng bazơ mạnh
 - + Axit yếu bằng bazơ mạnh
 - + Bazơ yếu bằng axit mạnh
- Chuẩn độ oxy hoá khử
- Chuẩn độ kết tủa
- Chuẩn độ tạo phức

Có thể nói kỹ thuật chuẩn độ đo thế là một phương tiện tốt để phát hiện điểm tương đương trong quá trình chuẩn độ. Nó cho kết quả tốt và chính xác hơn phương pháp dùng chỉ thị màu. Mặt khác chuẩn độ được cả ở nồng độ nhỏ. Theo cách này hiện nay đã có hàng loạt các loại hệ thống máy chuẩn độ đã được nhiều hãng sản xuất và bán ra thị trường từ đơn giản đến phức tạp và hoàn toàn tự động.



Hình 2.6: Sơ đồ hệ thống chuẩn độ đo thế xác định Fe^{2+} bằng dung dịch chuẩn Ce^{4+} và đường cong chuẩn độ 100.0 ml dung dịch Fe^{2+} 0.050M bằng dung dịch Ce^{4+} 0.100M trong dung dịch HClO_4 1M.

2.2. Các phương pháp Von – Ampe

2.2.1. Mở đầu

Phương pháp phân tích Von-Ampe là nhóm các phương pháp dựa vào đường cong Von-Ampe hay còn gọi là đường cong phân cực, là đường cong biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ dòng điện với 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 bé hơn diện tích của điện cực kia nhiều lần. Điện cực có diện tích bé được gọi là vi điện cực. Quá trình khử (hay oxy hóa) chủ yếu xảy ra trên vi điện cực.

Việc ứng dụng đường cong phân cực vào mục đích phân tích đã được nhà bác học Tiệp Khắc Heyrovski tìm ra vào năm 1922. Do phát minh về phương pháp phân tích dựa vào đường cong phân cực và những đóng góp xây dựng phát triển phương pháp phân tích, năm 1959 ông được tặng giải thưởng Nobel về hóa học.

Các phương pháp Von-Ampe được chia thành 2 nhóm. Đó là các phương pháp cực phổ (các phương pháp Von - Ampe) và các phương pháp chuẩn độ Von - Ampe. Các phương pháp cực phổ có cực phổ dòng một chiều (cực phổ cô điển) ra đời từ những năm 20 của thế kỷ XX. Nó đã được phát triển và ứng dụng nhiều. Giới hạn xác định nằm trong vùng $10^{-3} - 10^{-5}$ mol/l [5, tr.52]. Do tồn tại dòng tụ điện nên không thể xác định được ở nồng độ nhỏ hơn 10^{-5} mol/l mà các phương pháp cực phổ sóng vuông, cực phổ xung vi phân đã ra đời. Các phương pháp này do loại được đáng kể dòng tụ điện khi đo dòng điện phân của chất phân tích nên đã cho độ nhạy cao hơn. Nhưng cũng chỉ đạt được đến 10^{-6} mol/l đối với đa số các chất, chỉ vài chất mới có thể đạt độ nhạy $n.10^{-7}$ mol/l.

Cùng với sự phát triển của các phương pháp phân tích khác, phương pháp cực phổ Von - Ampe hoà tan ra đời. Đây là sự kết hợp của sự điện phân làm giàu và cực phổ để tăng độ nhạy. Vẫn với máy cực phổ, điện cực giọt Hg hay điện cực than ta có thể xác định được gần 30 kim loại bằng kỹ thuật Von - Ampe hoà tan này đến độ nhạy $10^{-5} - 10^{-8}$ mol/l. Một số trường hợp đến 10^{-9} mol/l.

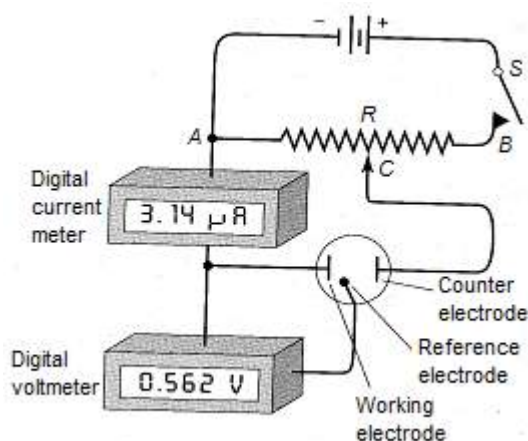
Dùng các phương pháp Von-Ampe người ta có thể xác định được nhiều ion vô cơ, hợp chất hữu cơ. Quá trình phân tích có thể được thực hiện trong môi trường nước và cả môi trường không nước. Phép phân tích có thể được thực hiện với độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác rất cao.

2.2.2. Nguyên tắc của phép đo cực phổ

Để thực hiện phép đo cực phổ để phân tích các chất chúng ta phải:

- Hòa tan chất phân tích vào một dung môi phù hợp để được dung dịch mẫu, thêm vào mẫu này chất nền phù hợp. Đó là các chất điện ly trơ, ví dụ KCl, LiCl,... Như vậy ta có dung dịch mẫu để đo.

- Mẫu đo được đặt vào bình điện hoá. Bình điện hoá có các cực làm việc, cực so sánh, và cực phụ trợ. Cực làm việc là cực ở đó phản ứng điện hoá xảy ra cần nghiên cứu. Cực so sánh hoặc là cực calomel hoặc là cực bạc clorua. Các cực này nối với máy đo.



Hình 2.7: Sơ đồ mạch của một máy cực phổ.

- Bộ phận cấp và phân thế cho điện cực phù hợp theo mỗi loại cực phổ.

- Bộ phận đo ghi dòng điện sinh ra. Đó là đường cong von-ampe của quá trình phản ứng điện hoá xảy ra ở cực chỉ thị.

Theo nguyên tắc này, hệ thống trang bị của phép đo Von-Ampe phải bao gồm tối thiểu ba bộ phận:

- Bình điện phân có các cực và que khuấy.
- Bộ phận cấp thế và phân thế cho điện cực.
- Máy đo để ghi đường cong von-ampe.

Theo nguyên tắc trên, để định lượng một chất theo phương pháp này, chúng ta có thể sử dụng phương pháp đường chuẩn hay phương pháp thêm và cơ sở của phép đo định lượng là dựa vào phương trình:

$$I_i = k.C_x,$$

trong đó k là một hằng số và $k = (n.F.S.D_x)$. Như vậy, nhờ một dãy mẫu đầu (mẫu chuẩn) có nồng độ $C_0, C_1, C_2, \dots, C_5$ chính xác, sau đó ghi cường độ I_i tương ứng, chúng ta sẽ dựng được đường chuẩn I_i - C . Rồi từ đường chuẩn này chúng ta sẽ phát hiện được nồng độ C_x cần tìm.

Khi mẫu phân tích có thành phần phức tạp và chất phân tích có hàm lượng vết (rất nhỏ, sát giới hạn phát hiện) thì người ta thường sử dụng phương pháp thêm và theo cách này chúng ta loại trừ được các yếu tố ảnh hưởng thành phần nền của mẫu và thu được kết quả tốt. Về nguyên tắc, phương pháp này dùng ngay mẫu phân tích làm nền để pha 1 dãy chuẩn. Sau đó cũng chọn điều kiện phù hợp ghi đo sóng cực phổ. Sau đó dựng đường chuẩn theo hệ tọa độ I-C, trong đó C là hàm lượng chất phân tích thêm vào mẫu chuẩn.

2.2.3. Cực phổ cổ điển

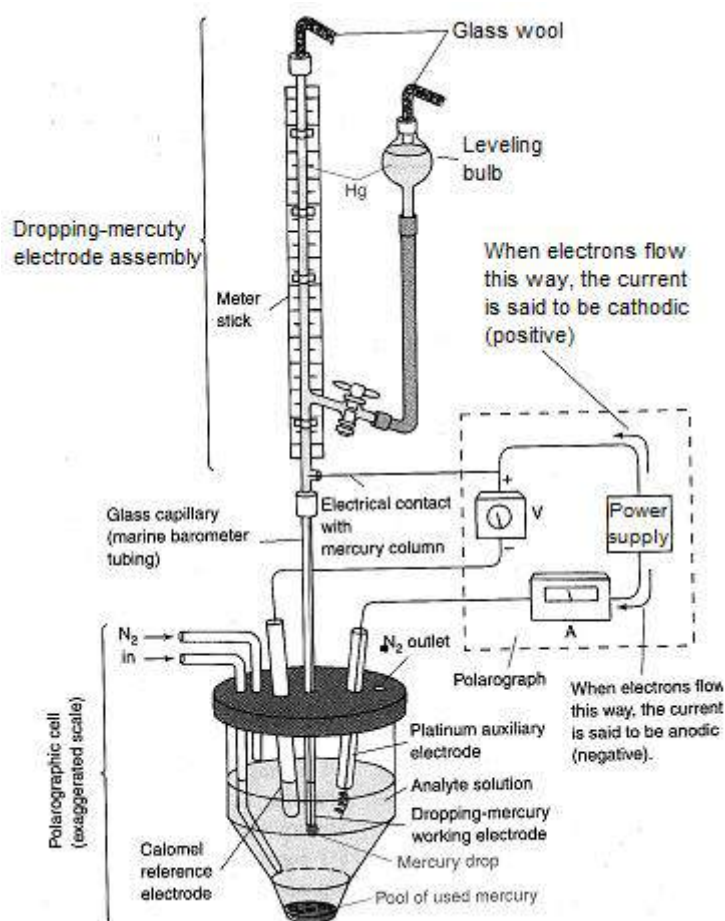
Cực phổ cổ điển là phương pháp cực phổ dòng một chiều, nó được kích thích nhờ thế một chiều biến thiên tuyến tính liên tục. Heyrovsky và các cộng sự đã nghiên cứu và phát triển phương pháp cực phổ này từ 1920 và đặc biệt được phát triển và dùng nhiều từ sau chiến tranh thế giới lần thứ 2. Đây là phương pháp được ứng dụng khá rộng rãi trong thực tế phân tích định lượng.

Trong phương pháp cực phổ cổ điển, điện cực chỉ thị là cực giọt Hg treo và rơi theo chu kỳ τ tự do tùy thuộc vào độ cao của cột Hg. Các phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt của giọt thủy ngân (Hg). Cực so sánh là cực calomel hay bạc cloua [5, tr.53].

Việc phân tích định lượng bằng phương pháp cực phổ cổ điển là dựa theo phương trình Inkovic:

$$I_i = 605n.D^{1/2}.m^{2/3}.\tau^{1/6}.C_x.$$

Trong đó: I_i là dòng khuếch tán giới hạn,
 n là số electron tham gia phản ứng điện cực,
 D là hệ số khuếch tán của chất phân tích,
 τ là chu kì giọt Hg,
 C_x là nồng độ chất phân tích (mol/l).



Hình 2.8: Sơ đồ cấu tạo của một máy cực phổ dùng điện cực giọt thủy ngân.

Với một loại dung dịch mẫu và trong những điều kiện đã chọn ta có:

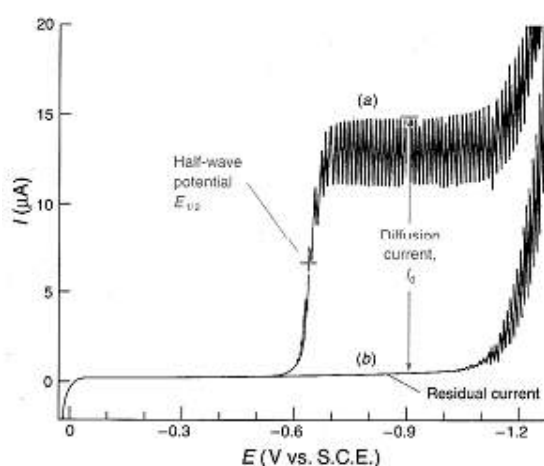
$k = (605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6})$ là một giá trị không đổi (const).

Do đó:

$$I_i = k \cdot C_x.$$

Hg của cực giọt Hg phải rơi đều đặn theo chu kỳ τ . Vì thế nếu giọt Hg không tròn đều như quả cầu, chu kỳ rơi τ của giọt Hg không hằng định thì đều là những yếu tố làm kết quả đo không lặp lại được. Vì trong phương trình ta có hằng số $k = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ mà khi các yếu tố này không ổn định thì m , D , τ sẽ không ổn định nên k không phải là hằng số. Lúc này dòng I_i sẽ bị ảnh hưởng bởi k chứ không phải chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất phân tích C_x .

Khi thay đổi thế áp vào điện cực thủy ngân và tiến hành ghi dòng tương ứng với thế đó rồi biểu diễn mối quan hệ dòng thế này sẽ thu được đường cong Von-Ampe hay còn gọi là sóng cực phổ (hình 2.9). Trong đồ thị này có giá trị thế tương ứng với giá trị dòng bằng 1/2 giá trị dòng giới hạn được gọi là thế bán sóng $E_{1/2}$ của một chất điện hoạt. Đây là một giá trị đặc trưng cho chất đó mà không phụ thuộc vào nồng độ của chúng. Vì vậy bằng việc đo giá trị $E_{1/2}$ có thể xác định định tính chất điện hoạt tạo ra sóng cực phổ đó.



Hình 2.9: Đường cong von- ampe (Sóng cực phổ)

Trong phép đo này, khi đo dòng điện ở cực chỉ thị, ngoài dòng giới hạn I_l của chất phân tích gây ra, còn có dòng tụ điện (do lớp điện kép tạo ra). Nghĩa là dòng điện đo được bao gồm:

$$I_a = I_i + I_c.$$

Nếu dòng tụ điện I_c mà lớn thì nó sẽ ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Vì thế phải loại trừ, hoặc làm giảm chúng đến mức nhỏ nhất và không đổi. Chính yếu tố này làm cho phép đo cực phổ cổ điển có độ nhạy không cao (chỉ đến 10^{-6} mol).

Để loại trừ dòng tụ điện, người ta có thể bù trừ nó bằng một nguồn thế phù hợp được nạp vào điện cực trong quá trình đo để khử dòng tụ điện và chọn thời gian đo phù hợp, thường là đo ở cuối chu kỳ giọt Hg thì dòng tụ

điện là nhỏ nhất. Đồng thời thêm chất điện ly trợ vào dung dịch mẫu với nồng độ đủ lớn để làm cho lớp điện kép hầu như bị mất tác dụng.

Do những hạn chế trên, nên đến những năm 70 của thế kỷ này, nhiều phương pháp cực phổ mới đã ra đời và phát triển như các loại cực phổ xung, cực phổ hoà tan.

2.2.4. Phương pháp 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 ra 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 phương pháp này là sẽ phân cực hóa điện cực chỉ thị (cực giọt thủy ngân) bằng các xung điện trong thời gian thích hợp. Có hai phương pháp cực phổ xung: cực phổ xung biến đổi đều và cực phổ xung vi phân.

2.2.4.1. Cực phổ xung biến đổi đều

Trong phương pháp này điện cực giọt Hg được phân cực bằng một điện áp một chiều điện áp khởi điểm cho trước và không đổi trong suốt quá trình đo (điều này như cực phổ cổ điển). Nhưng trong mỗi chu kỳ giọt Hg (điện cực chỉ thị) lại được bổ sung thêm một xung vuông góc có khoảng thời gian tồn tại ngắn (từ $40 \div 100$ ms) được đưa vào sát lúc Hg rơi (kết thúc chu kỳ). Sau đó xung này lại bị ngắt và thế điện cực trở về điện áp khởi điểm. Biên độ của xung tăng dần theo thời gian với tốc độ đều. Cường độ dòng cực phổ được ghi theo một trong hai cách sau:

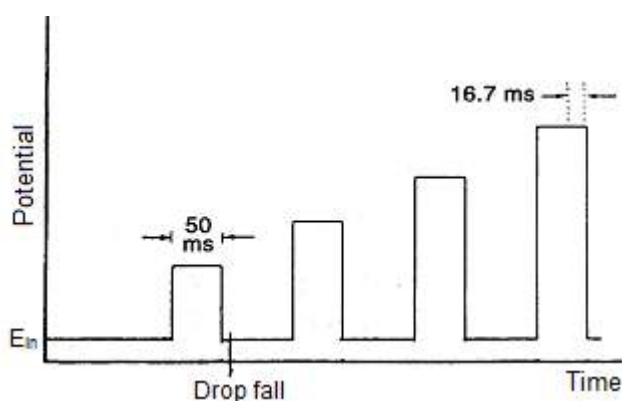
- a) Ghi tại thời điểm sau khi đặt xung (thường là 17 giây trước khi ngắt xung). Hầu hết các máy thực hiện theo cách này vì có độ nhạy cao để thực hiện.
- b) Dòng cực phổ được ghi 2 lần: lần thứ nhất trước khi cấp xung, lần thứ

2 sau khi cấp xung (thông thường là 17 ms trước khi cấp xung và 17 ms trước khi ngắt xung). Cách này cho kết quả tốt, ổn định và có độ chính xác cao nhưng cách làm phức tạp hơn.

$$I_i = n.F.S.\sqrt{\frac{D_x}{t_m}}.C_x \quad \text{hay} \quad I_i = k.C_x.$$

Ở đây: S là diện tích bề mặt điện cực tại thời điểm đo (cm^2); F là hằng số faraday; n là số electron trao đổi trong phản ứng điện cực; D_x là hệ số khuếch tán của chất phân tích; t_m là thời gian từ lúc nạp xung đến lúc đo (sec); C_x là nồng độ các chất phân tích trong dung dịch đo; I_i là cường độ dòng giới hạn.

Phương pháp cực phổ xung biến đổi đều có thể đạt được độ nhạy đến 2.10^{-7} mol/l cho hầu hết các chất có quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch [5tr.58].



Hình 2.10: Sơ đồ điện áp phân cực trong cực phổ xung biến đổi đều

2.2.4.2. Cực phổ xung vi phân

Đây là phép đo cực phổ có độ nhạy cao hơn và khả năng phân giải tốt hơn đối với các chất bị khử với các thế bán sóng gần nhau. Trong phương pháp này điện cực chỉ thị được phân cực bằng một điện áp một chiều biến thiên tuyến tính với tốc độ chậm. Song vào cuối chu kỳ giọt Hg, người ta đặt thêm một xung vi phân với biên độ trong khoảng $10 \div 100$ mV và độ dài $40 \div 100$ ms. Cường độ dòng cực phổ được ghi 2 lần. Lần 1 tại thời điểm t_1

(thường là 17 ms) trước khi nạp xung và lần 2 tại thời điểm t_2 (thường là 17 ms) trước khi cắt xung. Hai giá trị này được đưa vào bộ so sánh và kết quả dòng cực phổ là hiệu quả của 2 giá trị đó.

Tính toán lý thuyết và thực nghiệm, cho thấy rằng dòng cực phổ xung vi phân phụ thuộc vào các thông số của quá trình điện cực và phương trình dòng được tính theo công thức:

$$I_{i\max} = n.F.S.C_x \cdot \sqrt{\frac{D_x}{t_m} \cdot \frac{-1}{+1}}$$

$$\text{Với, } \sigma = \exp \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Delta E}{2} .$$

Trong đó: E là biên độ xung; các giá trị n, F, s, t_m cũng như trên.

Trong hai phương pháp cực phổ xung biến đổi đều và cực phổ xung vi phân thì phương pháp cực phổ xung biến đổi đều có độ phân giải kém hơn phương pháp cực phổ xung vi phân. Ngoài ra phương pháp cực phổ xung vi phân còn có độ nhạy cao hơn, một số trường hợp đạt đến 10^{-8} mol/l.

Phương pháp cực phổ xung biến đổi đều và cực phổ xung vi phân dùng điện cực rắn, có nhiều ưu điểm hơn điện cực giọt Hg. Vì diện tích bề mặt điện cực lớn và không đổi theo thời gian. Nhưng để đạt kết quả tốt phải quét nhanh và thời gian gián đoạn giữa 2 xung chỉ cần 10 ms. Phương pháp cực phổ xung ngoài phân tích các ion kim loại nó còn được sử dụng để phân tích các chất hữu cơ đạt kết quả tốt. Như phân tích các chất vitamin, thuốc kháng sinh...

Dạng đường cực phổ có dạng một cực đại.

- Bề mặt điện cực chỉ thị, vì ở đây mọi quá trình điện hoá xảy ra và quyết định dòng cực phổ ta cần ghi đo.

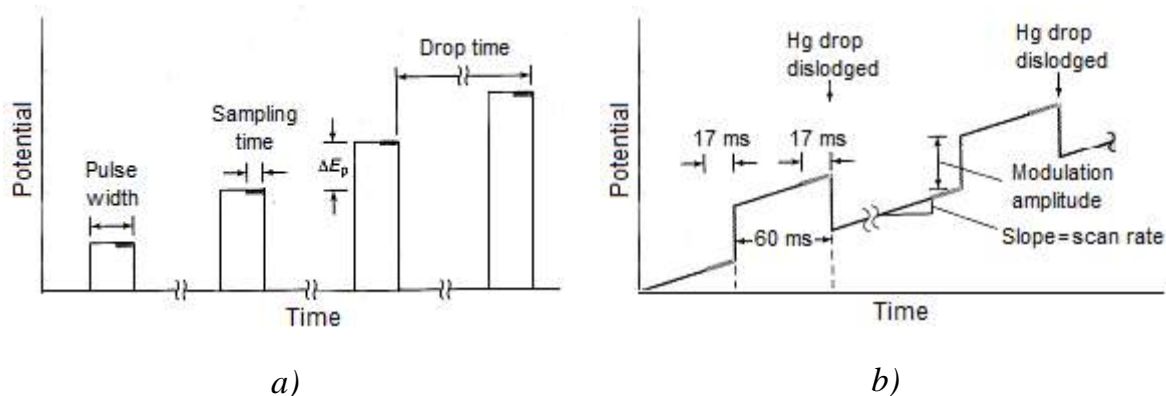
- Chất nền, chất điện ly trợ.

+ Các kỹ thuật về điều kiện nạp và ngắt xung.

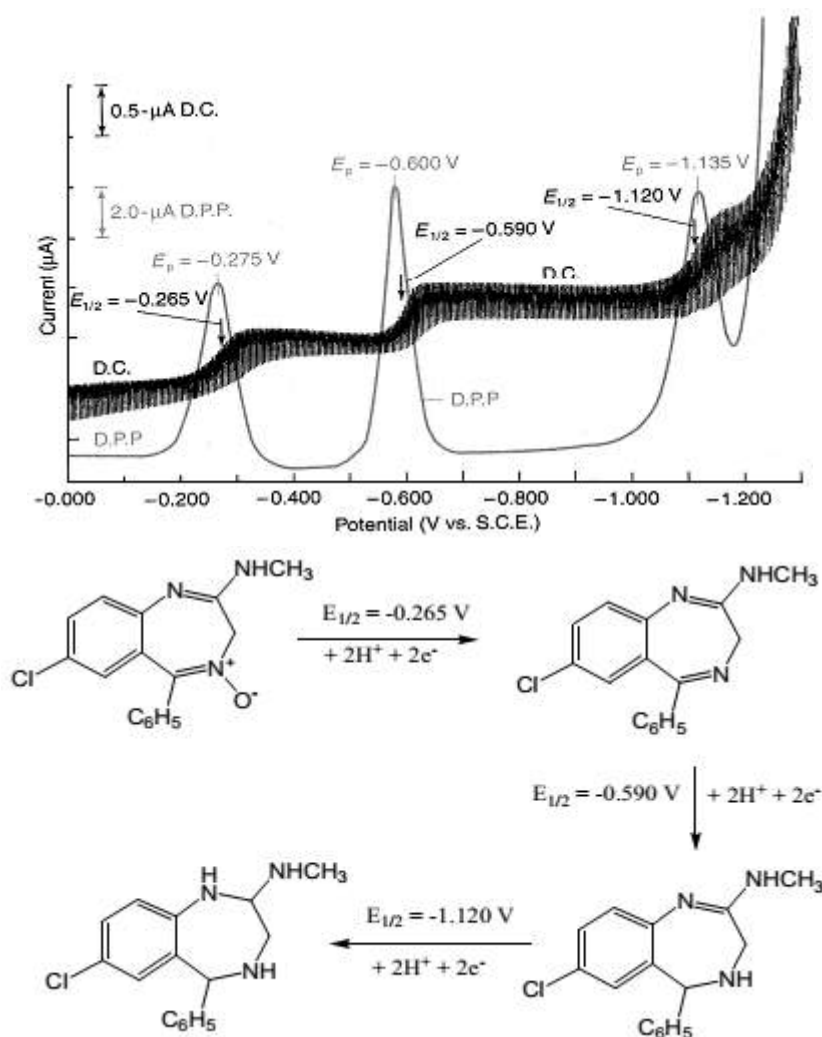
+ Các điều kiện ghi đo dòng cực phổ.

Những vấn đề này cần được nghiên cứu và chọn cho phù hợp với mỗi

loại mẫu phân tích.



Hình 2.11: Dạng điện áp phân cực của phương pháp cực phổ xung biến đổi đều (a) và cực phổ xung vi phân (b).



Hình 2.12: So sánh trực tiếp sóng cực phổ cổ điển với cực phổ xung vi phân của một dung dịch $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ chlodiazepoxide trong 3 ml dung dịch H_2SO_4 0,05M.

2.2.5. Cực phổ hòa tan (Von-ampe hòa tan)

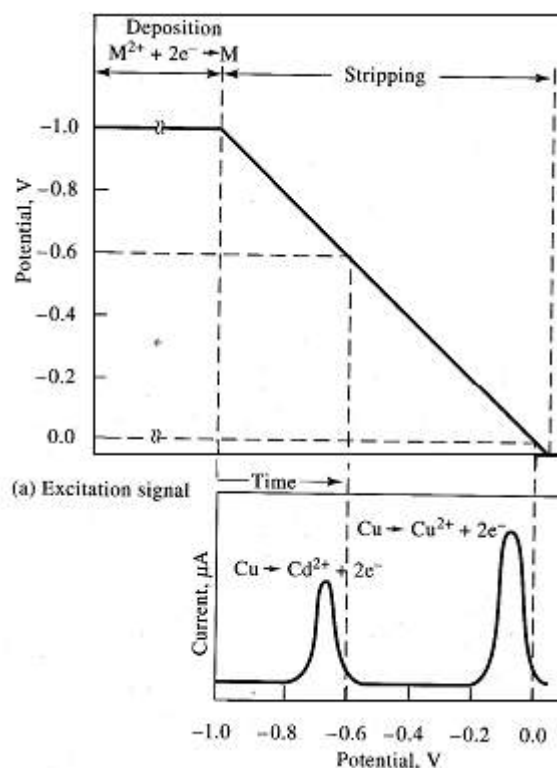
Tiến hành phương pháp này nghĩa là đo cường độ dòng hòa tan của kết tủa trên điện cực. Quá trình phân tích theo phương pháp von-ampe hòa tan gồm hai giai đoạn.

a) Giai đoạn đầu tiên là điện phân chất phân tích ở một thế nhất định không đổi E_{dp} trong suốt quá trình điện phân để làm giàu chất phân tích lên bề mặt điện cực chỉ thị dưới dạng các kim loại hay một chất kết tủa. Điện cực ở đây thường dùng là cực Hg treo hoặc màng Hg trên bề mặt cực rắn trơ than thủy tinh. Quá trình điện phân thực hiện trên máy cực phổ với những điều kiện phù hợp cho các nguyên tố chất phân tích [5, tr.60 – 61].

b) Sau khi điện phân đạt một lượng đủ lớn. Tiến hành hoà tan kết tủa bằng phương pháp điện hoá hoà tan kết tủa bằng phương pháp điện hoá hoà tan von-ampe, hay điện thế thời gian,... phương pháp Von-Ampe và điện thế thời gian là được dùng phổ biến. Đại lượng điện hoá được ghi đo trong quá trình hoà tan này là đường cong Von-Ampe [5, tr.61].

Như vậy 2 giai đoạn này là ngược nhau. Giai đoạn 1 là làm giàu chất phân tích, giai đoạn 2 là hoà tan sản phẩm đã được làm giàu vào dung dịch bằng cách phân cực điện

cực chỉ thị bằng thế ngược lại và quét thế liên tục để ghi sóng cực phổ tại



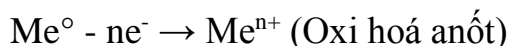
Hình 2.13: Quá trình phân tích Von-Ampe hòa tan anot.

vùng thế biến thiên đó.

1. Ví dụ: Phản ứng làm giàu ở thế không đổi trên catốt của ion kim loại Me^{n+} :



và phản ứng hoà tan anốt khi biến thiên thế theo chiều dương dần ngược lại sẽ là:



Dòng hoà tan có thể được ghi bằng cực phổ một chiều (cực phổ cô điển) hoặc ghi bằng cực phổ xung vi phân. Khi kết hợp cực phổ xung vi phân với cực phổ hoà tan, trên đường cong Von-Ampe hoà tan sẽ xuất sẽ xuất hiện các pic của chất phân tích.

Cường độ dòng cực phổ giới hạn I_l ngoài nồng độ của chất phân tích còn bị ảnh hưởng bởi loại cực chỉ thị được dùng để nghiên cứu.

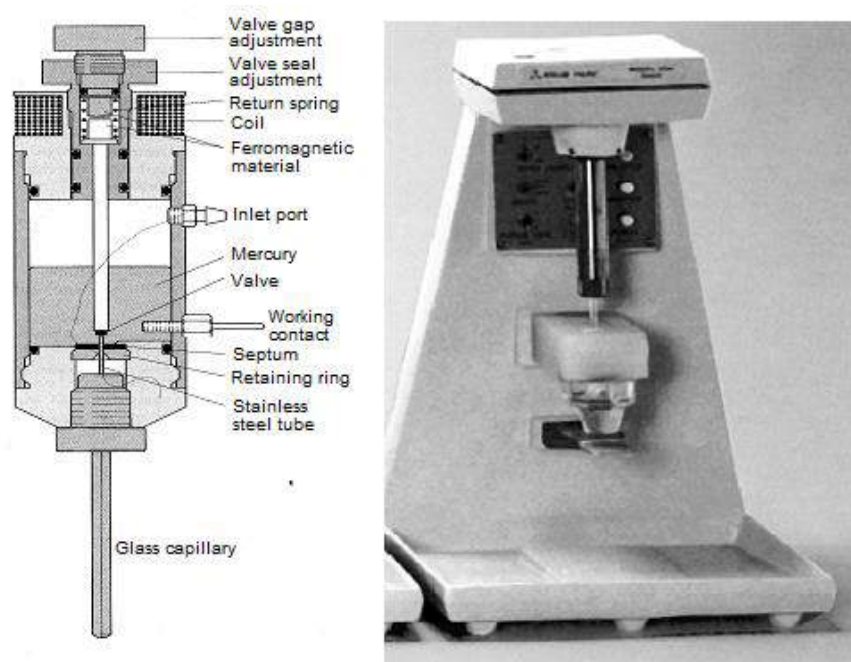
- Với điện cực giọt Hg treo

$$I_l = k.n^2.r.E.u^{1/2}.t_1.C_x$$

Ở đây: E- Biên độ xung; t_1 - Thời gian điện phân; k- Hằng số của các điều kiện thí nghiệm; n- Số electron trao đổi trong phản ứng điện cực; u- Tốc độ biến đổi thế; r- Bán kính giọt Hg

Trong những điều kiện nhất định thì E, t_1 , k, n, u, r là không đổi nên ta có:

$$I_l = K_1.C_x$$



Hình 2.14: Cấu tạo của một điện cực giọt thủy ngân treo và giá đỡ dùng trong cực phổ Von-Ampe hòa tan.

Phương pháp Von-Ampe hoà tan có độ nhạy cao hơn tất cả các phương pháp cực phổ khác. Đồng thời lại có thể ghi được đồng thời nhiều nguyên tố trong dung dịch mẫu phân tích. Vì thế hiện nay phương pháp được ứng dụng nhiều nhất so với các phương pháp cực phổ khác.

2.2.6. Chuẩn độ ampe

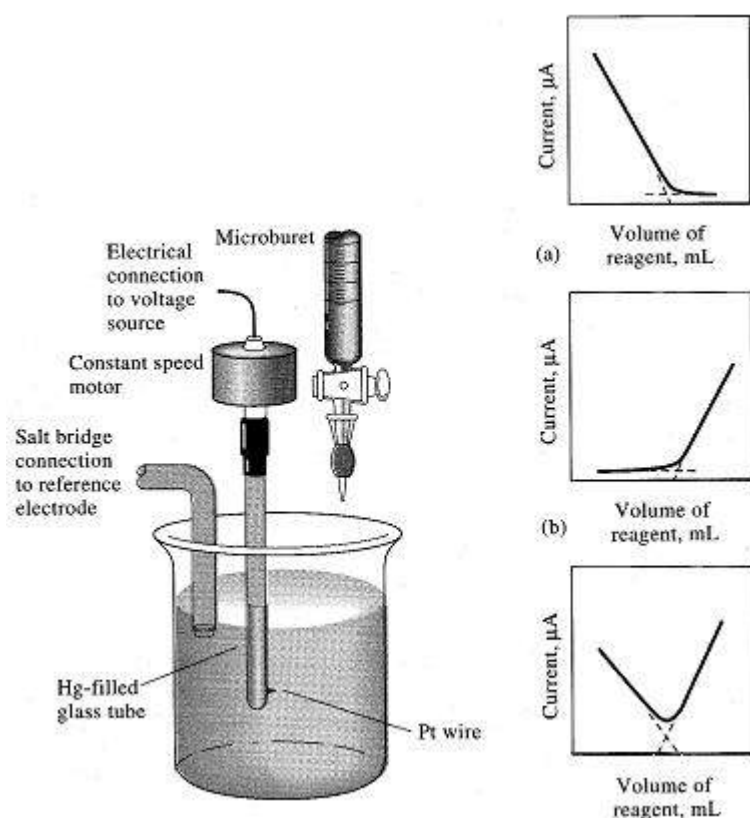
Trong chuẩn độ ampe người ta theo dõi sự thay đổi cường độ dòng (I) trong quá trình thêm dần thuốc thử vào dung dịch chuẩn độ.

Thông thường chuẩn độ có thể tiến hành khi sử dụng một điện cực chỉ thị. Điện cực chỉ thị có thể là điện cực giọt thủy ngân, điện cực platin, điện cực than chì,...

Tùy theo bản chất của các chất phân tích và chuẩn độ mà đường cong chuẩn độ có dạng khác nhau. Nhưng dù ở dạng nào thì ở điểm tương đương của quá trình chuẩn độ đường cong này luôn có điểm gây đột ngột và thực tế của phản ứng oxy hoá khử trên điện cực chỉ có 3 dạng (hình 2.15). Dạng (a) là dạng

chuẩn độ trong đó chất phân tích phản ứng ở vi điện cực còn thuốc thử thêm vào thì không. Dạng (b) thì thuốc thử tham gia phản ứng điện cực còn chất phân tích thì không. Còn dạng (c) thì cả hai đều tham gia phản ứng điện cực.

Có hai loại hệ thống điện cực trong chuẩn độ ampe. Một loại sử dụng một điện cực phân cực đơn cặp đôi với điện cực so sánh; còn loại kia sử dụng một cặp hai vi điện cực rắn giống nhau nhúng trong dung dịch được khuấy. Trong loại thứ nhất thì điện cực thường là một điện cực Pt quay được chế tạo bằng cách hàn một dây Pt trong một ống tube thủy tinh được quay bởi một mô-tơ (hình 2.15).



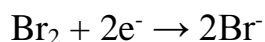
Hình 2.15: Hệ thống chuẩn độ ampe điện cực Pt quay và các dạng đường chuẩn độ ampe.

Hiện nay, chuẩn độ ampe được sử dụng rất nhiều để chuẩn độ các chất oxy hoá khử ở nồng độ nhỏ với điện cực chỉ thị là kim loại trơ như Pt, Ag...

Ngoài ra còn chuẩn độ các chất hữu cơ như các phenol, hidrazin, amin thơm, ôlefins,... bằng brom, điện cực chỉ thị được dùng là cực Pt quay hoặc một cặp vi điện cực Pt giống nhau. Brom được tạo thành bởi thêm một dung dịch chuẩn BrO_3^- vào dung dịch chất phân tích trong môi trường axit có chứa một lượng dư ion Br^- theo phản ứng:



Trước điểm tương đương dòng rất nhỏ và không đổi do brom tạo thành phản ứng hết với chất cần phân tích ví dụ phenol, sau điểm tương đương dòng điện tăng nhanh do sự khử điện hóa của lượng dư brom:



Việc sử dụng cặp vi điện cực Pt có thuận lợi là hệ thống đơn giản và không phải chuẩn bị và bảo dưỡng điện cực so sánh.

2.2.7. Chuẩn độ điện lượng

Phương pháp phân tích điện lượng dựa vào sự điện phân dung dịch nghiên cứu, đo điện lượng (số culong) nhận được từ một dòng không đổi I (ampe) trong thời gian t giây từ sự oxi hóa hoặc khử của chất cần phân tích:

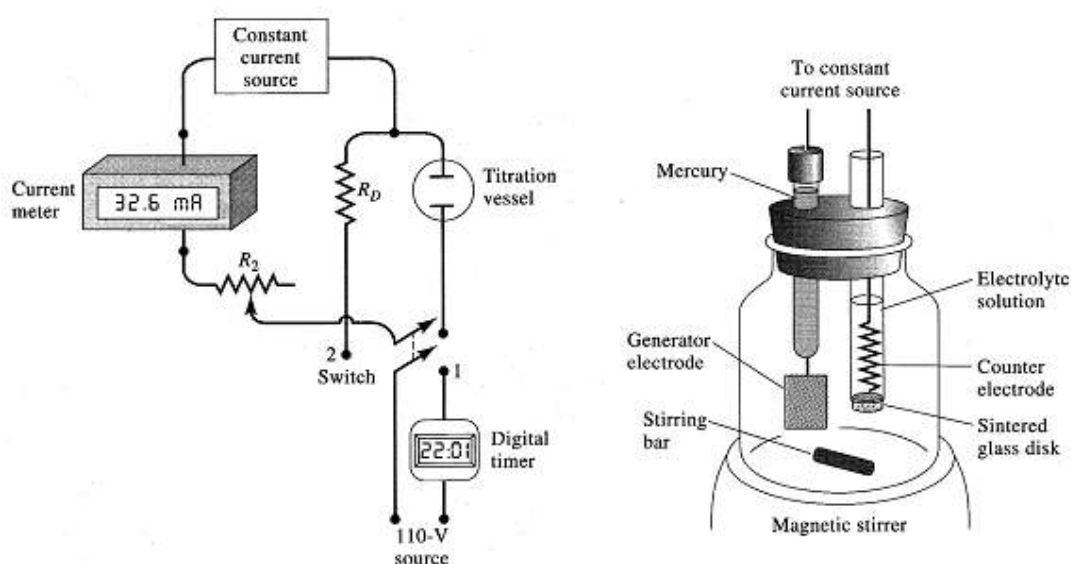
$$Q = It.$$

Lượng chất phân tích được tính theo định luật Faraday:

$$m = \frac{1}{F} \frac{A}{n} Q$$

Ở đây: m là lượng chất phân tích (gam); A là phân tử lượng; n là số electron tham gia cho nhận; F là hằng số Faraday (96485 C).

Chuẩn độ điện lượng được thực hiện với sơ đồ thiết bị được mô tả trong hình 2.16.



Hình 2.16: Sơ đồ của một thiết bị chuẩn độ điện lượng và cấu tạo của bình chuẩn độ.

Hình 2.16 trình bày sơ đồ của một thiết bị chuẩn độ điện lượng và cấu tạo của bình chuẩn độ. Bình này gồm một điện cực sinh ở đó chất phản ứng (thuốc thử) được sản xuất và một điện cực đối. Điện cực sinh thường là bảng Pt hình chữ nhật có diện tích bề mặt lớn để giảm thiểu hiệu ứng phân cực. Thường điện cực đối được tách khỏi môi trường phản ứng bởi một đĩa thủy tinh có những lỗ xóp để ngăn ảnh hưởng của các sản phẩm phản ứng tạo ra từ điện cực này.

Nguyên tắc hoạt động của thiết bị

Khi công tắc nằm ở vị trí 1 thì bộ đếm thời gian (timer) bắt đầu đếm và bắt đầu có dòng điện trong bình chuẩn độ. Khi ở vị trí 2 thì cả hai bị ngắt. Nguồn tạo ra dòng không đổi cho chuẩn độ điện lượng là một thiết bị điện tử có khả năng duy trì một dòng đến 200 mA hoặc hơn. Bình điện phân cho chuẩn độ gồm một điện cực làm việc có bề mặt tương đối lớn để giảm sự phân cực, ở đó tạo ra chất phản ứng và một điện cực đối để đóng mạch. Thường điện cực đối bị cô lập khỏi môi trường phản ứng để tránh sự ảnh hưởng của các sản phẩm tạo ra từ điện cực này [5, tr.66].

Chương 3. ỨNG DỤNG

3.1. Ứng dụng của phương pháp đo thế

- Phản ứng trung hòa: Phép chuẩn độ axit bazo điện thế đặc biệt thuận tiện khi phân tích hỗn hợp axit hay bazo đa chức vì nó tách ra được ở điểm cuối chuẩn độ.

Ví dụ: Xác định nồng độ HCl trong dung dịch mẫu bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1N.

+ Sử dụng máy chuẩn độ điện thế Titrino, cài đặt các thông số cho máy. Dung dịch chuẩn NaOH 0,1N được làm đầy chai đựng chất chuẩn. Dùng pipet lấy 10ml dung dịch HCl cần xác định cho vào cốc chuẩn độ 250ml, thêm nước cất đến khoảng 80ml, điều chỉnh máy khuấy để trộn đều dung dịch. Nhúng cặp điện cực vào cốc chuẩn độ nhấn nút START và bắt đầu quá trình chuẩn độ. Khi đã xác định được điểm cuối chuẩn độ và tính toán nồng độ của HCl trong dung dịch thì sẽ thu được bảng kết quả với đồ thị $E = f(V)$ trên đồ thị sẽ nhìn thấy bước nhảy thế của phép chuẩn độ.

+ Sử dụng máy pH/mV

Lấy 10ml dung dịch HCl cần xác định cho vào cốc chuẩn độ 250ml, thêm nước cất đến khoảng 80ml, bật khuấy trộn đều dung dịch. Nhúng cặp điện cực vào, bật khuấy từ khoảng 30 giây, tắt máy khuấy từ và đọc giá trị thế đã ổn định. Ghi giá trị thế và thể tích NaOH sau mỗi lần thêm. Từ các số liệu thu được vẽ hai đồ thị $E = f(V)$ và $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$, từ hai đồ thị này xác định hai điểm tương đương, tính nồng độ HCl.

$$\text{Tính kết quả } C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ddxactinh}}}$$

- Phản ứng kết tủa: Có thể theo dõi sự biến thiên nồng độ của ion (anion hoặc cation) trong dung dịch phân tích khi thêm một tác chất tạo thành kết tủa với ion cần xác định bằng cách đo thế E giữa 1 điện cực chỉ thị và 1 điện cực so sánh.

Ví dụ: Tiến hành chuẩn độ hỗn hợp I^- và Cl^- trong cùng một dung dịch bằng dung dịch $AgNO_3$ chuẩn.

+ Sử dụng máy chuẩn độ điện thế 702SM Titrino, cài đặt thông số cho máy.

Lấy 5ml dung dịch I^- và 10ml dung dịch Cl^- cần xác định cho vào cốc chuẩn độ 250ml, thêm 2 gam $Ba(NO_3)_2$, thêm nước cất đến khoảng 80ml, khuấy trộn dung dịch cho $Ba(NO_3)_2$ tan hết. Nhúng cặp điện cực vào dung dịch, nhấn nút START bắt đầu quá trình chuẩn độ, khi đã tìm được điểm cuối chuẩn độ thì trên màn hình sẽ xuất hiện chữ EP1.

+ Sử dụng máy pH/mV

Lấy 5ml dung dịch I^- và 10ml dung dịch Cl^- cần xác định cho vào cốc chuẩn độ 150ml, thêm 2 gam $Ba(NO_3)_2$, thêm nước cất đến khoảng 80ml, khuấy trộn dung dịch cho $Ba(NO_3)_2$ tan hết. Nhúng cặp điện cực vào dung dịch, bật khuấy từ khoảng 30 giây, tắt máy khuấy từ và đọc giá trị thế khi đã ổn định. Từ buret thêm chậm chậm dung dịch $AgNO_3$. Ghi giá trị thế và thể tích chất chuẩn sau mỗi lần thêm. Từ các số liệu thu được vẽ hai đồ thị $E = f(V)$ và $\Delta E/\Delta V = f(V)$, từ hai đồ thị này xác định hai điểm tương đương, tính nồng độ I^- và Cl^- .

- Chuẩn độ phức chất: Để phát hiện điểm cuối trong chuẩn độ tạo phức hòa tan ta có thể sử dụng điện cực kim loại và điện cực màng.

- Chuẩn độ oxy hóa khử: Thế điện cực của phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử điện thế được xác định bằng tỉ số nồng độ các dạng oxy hóa và khử của các chất tương tác, từ đó tìm được hàm thể tích của chất chuẩn. Phương pháp này được áp dụng rộng rãi cho các phản ứng oxy hóa khử thuộc hệ nhanh. Nếu phản ứng chậm, thêm 1 chất xúc tác hoặc đun nóng hoặc thêm một lượng thừa dung dịch chuẩn và chuẩn độ ngược.

Ví dụ: Tiến hành chuẩn độ xác định nồng độ Fe^{2+} trong dung dịch mẫu bằng dung dịch MnO_4^- chuẩn trong môi trường axit.

+ Sử dụng máy chuẩn độ điện thế 702SM Tritino

Cài đặt các thông số cho máy theo yêu cầu trong chuẩn độ điện thế. Dùng pipet lấy 10ml dung dịch cần xác định vào cốc chuẩn độ thêm nước cất

đến 80ml, bật khuấy để khuấy trộn đều dung dịch. Nhúng điện cực vào dung dịch trong cốc chuẩn độ, nhấn nút START bắt đầu quá trình chuẩn độ. Khi đã tìm được điểm cuối chuẩn độ, nhập công thức để tính toán nồng độ Fe^{2+} . Từ các số liệu chuẩn độ sẽ thu được đường cong chuẩn độ E theo V.

+ Sử dụng máy pH/mV

Dùng pipet lấy 25ml dung dịch cần xác định vào cốc chuẩn độ 250ml, thêm nước cất đến 100ml. Đặt cốc lên máy khuấy từ, bật khuấy từ để trộn đều dung dịch, tắt khuấy từ để dung dịch yên 30 giây, tiến hành chuẩn độ. Sau mỗi lần thêm dung dịch chuẩn khuấy trong 30 giây và để dung dịch đứng yên trong 30 giây mới bật máy đo điện thế và ghi giá trị thế khi đã ổn định. Từ các số liệu giá trị E và V_{KMnO_4} chuẩn độ, vẽ đường cong chuẩn độ $E = f(V)$ và $\Delta E / \Delta V$, sẽ nhìn thấy được bước nhảy thế và xác định chính xác thể tích tại điểm tương đương.

- Chuẩn độ tự động: Để làm nhẹ công việc chuẩn độ và đỡ tốn thời gian dùng một hệ thống theo dõi biến thiên của E sau mỗi lần thêm dung dịch chuẩn. Khi E biến thiên chậm (còn xa điểm tương đương), hệ thống cung cấp dung dịch chuẩn với tốc độ khá mạnh, khi gần điểm tương đương hệ thống tự động giảm tốc độ cung cấp dịch chuyển. Khi $\Delta E / \Delta V$ cực đại hệ thống tự động tắt máy không cho buret cung cấp thêm dung dịch nữa.

- Chuẩn độ vi phân: Để tiến hành chuẩn độ vi phân cần có 2 điện cực chỉ thị tương đương, một trong hai điện cực này cách ly khỏi dung dịch. Một điện cực được đặt bên trong ống nghiệm có lớp vỏ ngoài. Sự tiếp xúc với dung dịch qua 1 lỗ nhỏ (~1mm) ở đáy ống nghiệm. Sự khác nhau giữa thành phần dung dịch sẽ xuất hiện thế ΔE giữa các điện cực. Sau mỗi lần đo thế, người ta làm cho dung dịch trở nên đồng nhất bằng cách bóp quả lê cao su trong vài phút. Ưu điểm của phương pháp chuẩn độ vi phân không có điện cực so sánh và cầu muối, thường quan sát được cực đại rõ ở điểm cuối chuẩn độ.

3.2. Ứng dụng của các phương pháp Von-Ampe

3.2.1: Ứng dụng của các phương pháp cực phổ

3.2.1.1. Đối tượng ứng dụng

Phân tích cực phổ các chất vô cơ:

- Một số ion kim loại vì cho sóng khử trên điện cực giọt thủy ngân.
- ~20 nguyên tố kim loại: Bi, Fe, Mo, Co, Cr,...
- Al, V, U, Ti không khử trên điện cực giọt Hg thì tách Fe, Cr, Cu ra khỏi V, Ti khi phân tích một số mẫu quặng.

- Kim loại kiềm và kiềm thổ cũng khử được trên cathode khi dùng muối tetra-alkyl amoni làm chất nền cực phổ.

Phân tích cực phổ các chất hữu cơ:

- Cho sóng khử ở catot: Các nhóm cacbonyl; các peroxyd và epoxyd; các hợp chất nitro, nitroso, azo; các dây nối etylenic liên hợp với các liên kết đôi khác (vòng thơm, các nhóm chưa no); nhiều nhóm halogen hữu cơ.
- Cho sóng oxy hóa anode: Hydroquinon và mercaptan 25.

3.2.1.2. Phạm vi ứng dụng

- Định tính: So sánh mẫu thử và chuẩn theo $E_{1/2}$

Cách 1: Xác định $E_{1/2}$ theo công thức $\lg R$.

Cách 2: Theo cực đại của đường dl/dE theo E .

- Định lượng:

Hầu hết thực hiện trong môi trường nước.

Khoảng nồng độ thích hợp từ $10^{-2} - 10^{-4}$ M/l.

Sai số tương đối từ 2 - 3%.

Cách xác định nồng độ: Thường dùng phương pháp đường chuẩn và phương pháp thêm chuẩn, riêng phương pháp so sánh ít dùng.

- Tăng độ nhạy, xác định vi lượng.
- Định lượng phân biệt hỗn hợp nhiều thành phần.

- Dựa trên nguyên tắc cực phổ là đo dòng khuếch tán i_d ở giai đoạn cuối cùng trước khi giọt thủy ngân rơi xuống (không phải đo trong suốt thời gian sống của giọt thủy ngân), BarKer và cộng sự đã đề xuất 2 dạng cực phổ khác: cực phổ sóng vuông và cực phổ xung.

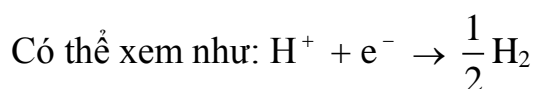
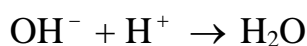
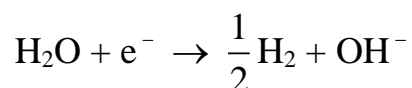
3.2.2. Ứng dụng của các phương pháp chuẩn độ Von-Ampe

3.2.2.1. Chuẩn độ ampe

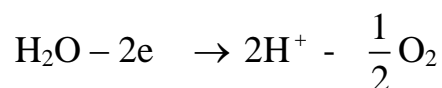
- Được ứng dụng rộng rãi trong phân tích các chất hữu cơ, vô cơ.
- Có độ chọn lọc, độ nhạy, độ chính xác và độ tin cậy cao.
- Khi các chất có thể bán sóng $E^{1/2}$ khác nhau đủ lớn (thường $\Delta E^{1/2} > 100\text{mV}$) chúng ta có thể xác định đồng thời nhiều hợp chất trong một dung dịch mà không cần tách riêng từng chất.
- Xác định các hợp chất hữu cơ, vô cơ trong các sản phẩm sinh học như: máu, sữa, các dịch sinh học khác,...
- Có thể ứng dụng cho nhiều loại phản ứng chuẩn độ: phản ứng acid-base, kết tủa, oxy hóa khử, tạo phức.
- Độ nhạy cao có thể định lượng đến nồng độ 10^{-6} M/l ít tốn thời gian hơn so với phương pháp cực phổ.
- Có thể dùng chuẩn độ ampe cho các thuốc thử hữu cơ mà trong chuẩn độ đo thể khó thực hiện vì không chọn được điện cực chỉ thị thích hợp.

3.2.2.2. Chuẩn độ điện lượng

- Chuẩn độ axit: Tạo OH^- bằng cách khử nước bên catốt (điện phân dung dịch Na_2SO_4)



- Chuẩn độ bazơ: Tạo H^+ bằng cách oxy hóa nước bên anốt



Ta có thể điều chế H^+ hoặc OH^- từ bên ngoài rồi cho vào bình điện phân phản ứng hoặc tạo ngay H^+ hoặc OH^- ngay trong dung dịch, khi đó phải cô lập điện cực phụ để cho ra sản phẩm.

- Chuẩn độ kết tủa: Để chuẩn độ ion hydrogenua X^- tạo ra Ag^+ bằng cách dùng anốt bằng Ag. Có thể dùng anốt Hg ở môi trường axit cho ra Hg^{2+} tạo kết tủa với X^- .

- Chuẩn độ phức chất: Có thể dùng Hg để chuẩn độ CN^- và một số anion. Có thể điều chế Y^{4-} bằng cách khử HgY^{2-} trên catốt Hg. Dùng Y^{4-} để chuẩn độ Ca^{2+} , Pb^{2+} , ...

- Chuẩn độ oxy hóa khử: Thường dùng các halogen làm chất trung gian vì có thể điều chế dễ dàng các halogen với hiệu suất 100%, sau đó dùng các halogen này để oxy hóa các chất khử. Đặc biệt người ta thường dùng Br_2 vừa làm chất oxy hóa vừa làm chất brom hóa các hợp chất hữu cơ như alken, phenol. Cũng có thể tạo ra một lượng Br_2 biết chính xác và sau đó xác định lượng Br_2 dư bằng phương pháp điện lượng kế với cường độ không đổi.

KẾT LUẬN

Trong quá trình thực hiện đề tài khóa luận, những kết quả chính đã đạt được:

- Hiểu và biết được cơ sở lí thuyết của các phương pháp phân tích điện hóa. Các tính chất, quy luật và các hiện tượng điện hóa có liên quan đến các phản ứng điện hóa học xảy ra trên bề mặt hay ranh giới tiếp xúc giữa các cực và dung dịch phân tích. Các tính chất điện hóa của dung dịch điện hóa giữa các cực trong bình phản ứng.

- Biết được một số ứng dụng của phép phân tích điện hóa.

- Làm quen và sử dụng các thiết bị dùng trong phân tích điện hóa: máy chuẩn độ điện thế, máy đo độ dẫn, cực phổ, bình đo điện hóa, các điện cực, máy đo,...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Tử Hiếu (1992) – *Hóa phân tích* – Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội.
2. Nguyễn Khuyến, Nguyễn Phước Thành (1993) – *Phân tích điện hóa* – Đại học Tổng hợp.
3. Hồ Viết Quý (2000) – *Phân tích hóa lí* – NXB Giáo dục.
4. Nguyễn Phước Thành, Nguyễn Bá Hoài Anh – *Giáo trình thực tập phân tích điện hóa* – Trường ĐH KHTN, Tp HCM.
5. Bùi Xuân Vững (2009) – *Hóa phân tích công cụ* - Tài liệu in nội bộ Trường ĐHSP Đà Nẵng.