



TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
BỘ MÔN HÓA PHÂN TÍCH

Hướng dẫn thí nghiệm **HÓA PHÂN TÍCH**

Hà Nội, 2007

MỤC LỤC

Mục lục.....	1
Lời nói đầu.....	6
Những điều cần biết khi tiến hành phân tích định lượng.....	7
Giới thiệu một số dụng cụ, thiết bị cơ bản khi làm thí nghiệm phân tích định lượng.....	8
Xử lý thống kê các số liệu thực nghiệm.....	12
Phần 1: Các phương pháp phân tích hóa học	14
Chương I: Phân tích bằng phương pháp trọng lượng.....	14
Bài 1: Xác định SO_4^{2-} (sunfat) theo phương pháp khối lượng.....	16
Bài 2: Xác định sắt theo phương pháp khối lượng.....	18
Bài 3: Xác định niken trong thép	20
Chương II: Phân tích bằng phương pháp thể tích	22
Dụng cụ dùng để đo thể tích dung dịch	22
Tính toán và pha chế dung dịch trong phân tích thể tích	26
Chất chỉ thị.....	33
Các bài thí nghiệm.....	41
Bài 4: Pha chế và chuẩn độ dung dịch HCl	41
Bài 5: Xác định nồng độ dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl	43
Bài 6: Xác định hàm lượng Na_2CO_3 trong Na_2CO_3 kỹ thuật.....	44
Bài 7: Xác định nồng độ NaOH và Na_2CO_3 trong hỗn hợp.....	45
Bài 8: Xác định hàm lượng axit có trong dấm và rượu vang.....	48
Bài 9: Pha chế và xác định nồng độ dung dịch KMnO_4	49
Bài 10: Xác định hàm lượng canxi trong đá vôi.....	51
Bài 11: Xác định nồng độ dung dịch Fe^{2+} bằng KMnO_4	53
Bài 12: Xác định sắt trong dung dịch FeCl_3 bằng KMnO_4	54
Bài 13: Xác định hàm lượng Mn trong thép hợp kim.....	56
Bài 14: Xác định nồng độ Fe^{3+} bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	57
Bài 15: Xác định crôm trong thép hợp kim	60
Bài 16: Chuẩn độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ theo phương pháp iốt	61
Bài 17: Xác định đồng trong CuSO_4	65
Bài 18: Xác định antimon trong antimon kỹ thuật	67
Bài 19: Xác định Cl^- bằng dung dịch chuẩn AgNO_3	68

Bài 20: Xác định Cl^- bằng dung dịch chuẩn $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	69
Bài 21: Xác định kẽm (Zn^{2+}) bằng feroxianua kali theo phương pháp kết tủa	70
Bài 22: Xác định nồng độ complexon III bằng dung dịch ZnSO_4	71
Bài 23: Xác định độ cứng chung của nước bằng complexon III	73
Bài 24: Xác định Ca bằng phương pháp complexon	74
Bài 25: Xác định Al bằng complexon III theo phương pháp định phân ngược	75
Bài 26: Xác định Ni bằng complexon III	76
Bài 27: Xác định coban bằng complexon III	77
Phần 2: Các phương pháp phân tích hóa lý	78
Chương 1: Phương pháp trắc quang	78
Bài 28: Nghiên cứu phổ hấp thụ của phức Fe-axit sunfosalisilic	82
Bài 29: Xác định sắt bằng axit sunfosalixilic	83
Bài 30: Xác định hàm lượng sắt trong nước tự nhiên	85
Bài 31: Xác định MnO_4^- và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ trong dung dịch hỗn hợp	87
Bài 32: Xác định Ni^{2+} bằng dimethylglyoxim	88
Bài 33: Xác định amoni trong nước	89
Bài 34: Xác định Cl^- bằng thủy ngân thyoxyanate	91
Bài 35: Phương pháp đo quang xác định thành phần phức phức Cu(II)-nitrozo-r-sol	92
Bài 36: Xác định đồng theo phương pháp đo quang vi sai	95
Bài 37: Phổ điện tử của ion NO_2^-	97
Chương 2: Phương pháp điện phân	100
Bài 38: Phương pháp điện phân khối lượng xác định đồng	104
Bài 39: Phương pháp điện phân có kiểm tra thế catot xác định Pb trong oxit kẽm	106
Chương 3: Phương pháp cực phổ	108
Bài 40: Xác định Zn trong dung dịch	110
Bài 41: Xác định Cd^{2+} trong dung dịch	111
Bài 42: Phương pháp von-ampe xác định Pb^{2+}	113
Bài 43: Phương pháp von-ampe xác định Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} khi chúng có mặt đồng thời ..	114
Chương 4: Phương pháp điện thế	116
Bài 44: Xác định nồng độ HCl bằng NaOH (điện cực quinhydrone bão hòa)	118
Bài 45: Xác định nồng độ NaOH và Na_2CO_3 bằng HCl (điện cực thủy tinh)	119
Bài 46: Xác định Cl^- , I^- trong dung dịch hỗn hợp bằng AgNO_3 0,1N	122

Bài 47: Chuẩn độ Fe^{3+} bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	123
Chương 5: Phương pháp sắc ký trao đổi ion	125
Bài 48: Phương pháp trao đổi ion trên nhựa cationit tách niken và coban.....	126
Bài 49: Tách và xác định Fe^{3+} , Zn^{2+} trong dung dịch hỗn hợp.....	128
Chương 6: Phương pháp chiết – đo quang	130
Bài 50: Xác định vi lượng đồng(II) khi có niken(II) lượng lớn bằng phương pháp chiết- đo quang	134
Tài liệu tham khảo	136

HƯỚNG DẪN THÍ NGHIỆM HÓA PHÂN TÍCH

–2007–



Bộ môn Hóa Phân tích – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Department of Analytical Chemistry – Hanoi University of Technology

Địa chỉ: Số 1 Đại Cồ Việt – Hà Nội. Phòng 411 – Tòa nhà C1 – ĐH Bách Khoa Hà Nội

Điện thoại: (+84) 04. 8692206

E.mail: hpt@mail.hut.edu.vn

Bản gốc “**Hướng dẫn thí nghiệm Hóa Phân tích**” năm 1992, 1996: *Trần Bính, Nguyễn Ngọc Thắng*

Bản năm 2007 bổ sung các bài: 35,36,37,42,43 do GS.TSKH. *Từ Văn Mặc* soạn
3,6,8,18,24,30,32,45 do *Nguyễn Lê Huy* soạn
33 do *Vũ Thị Hồng Ân* soạn

Chế bản và biên tập: *Nguyễn Lê Huy*

Hoàn thành ngày 10 tháng 5 năm 2007. In tiêu chuẩn trên khổ A4 (210x297mm)

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học phân tích là ngành khoa học về phương pháp giúp nghiên cứu các hiệu ứng và chuyển hóa hóa học, nghiên cứu các hợp chất và vật liệu mới, giúp các nhà kỹ thuật những chỉ dẫn để điều khiển và tự động hóa các quá trình công nghệ; giúp các nhà kinh tế và quản lý những cơ sở để đánh giá chất lượng sản phẩm và hoạch định kế hoạch phát triển.

Hóa học phân tích là ngành khoa học ứng dụng tổng hợp các thành tựu của các ngành khoa học khác có liên quan như: hóa học, vật lý, toán tin, sinh học, y học, môi trường, vũ trụ, địa chất, địa lý... Đây là ngành có sự tích hợp cao của nhiều ngành khoa học tự nhiên nhằm đem lại lợi ích tối đa cho khoa học, đời sống và sự phát triển của con người. Bên cạnh việc nghiên cứu phân tích định tính và phân tích định lượng các nguyên tố và hợp chất, ngày nay phân tích cấu trúc cũng thuộc ngành phân tích.

Trong tài liệu này chúng tôi trình bày các bài thí nghiệm phân tích định lượng các chất vô cơ áp dụng phương pháp phân tích hóa học và phương pháp phân tích hóa lý tương đối đơn giản có tính chất giáo khoa giúp sinh viên bước đầu làm quen với công tác phân tích hóa học. Tài liệu cũng bước đầu cung cấp một số phương pháp phân tích cấu trúc đơn giản bằng phép đo quang vùng tử ngoại và nhìn thấy nhằm giúp sinh viên bước đầu có khái niệm cho công tác nghiên cứu khoa học sau này.

Xu hướng phát triển của hóa học phân tích trong những năm sắp tới đó là:

- Nghiên cứu cơ bản về phân tích cấu trúc (phương pháp nhiễu xạ tia X; nhiễu xạ neutron; cộng hưởng từ hạt nhân; đo quang vùng hồng ngoại, nhìn thấy, tử ngoại; phổ Raman; khối phổ; quang phổ điện tử...)
- Nghiên cứu cơ bản về phân tích và nguyên tố đặc biệt là phân tích hỗn hợp các chất hữu cơ, phát hiện nguyên tố ở dạng vết, siêu vết áp dụng các kỹ thuật sắc ký hiện đại.
- Nghiên cứu cơ bản về phân tích quá trình phục vụ sự nghiệp công nghiệp hóa và hiện đại hóa đất nước. áp dụng công nghệ tự động hóa và tin học hóa vào công tác phân tích sản xuất.
- Đào tạo nhân lực phù hợp với mục tiêu phát triển của xã hội.
- Xây dựng các phòng phân tích hiện đại, uy tín.

NHỮNG ĐIỀU CẦN BIẾT KHI TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

I. Chuẩn bị thí nghiệm

Một thí nghiệm phân tích định lượng thường bao gồm nhiều giai đoạn. Nếu mọi giai đoạn thí nghiệm đều được tiến hành cẩn thận, đúng nguyên tắc thì kết quả cuối cùng mới có thể chính xác.

Bởi vậy sinh viên phải chuẩn bị thật kỹ trước khi làm thí nghiệm:

- Nắm vững cơ sở lý thuyết của thí nghiệm, hiểu thấu đáo ý nghĩa của từng thao tác thí nghiệm.
- Nắm vững cách sử dụng các dụng cụ thí nghiệm, cách pha chế, chuẩn bị các hóa chất cần thiết.
- Trình tự thí nghiệm.
- Cách ghi chép và tính toán kết quả thí nghiệm.

Để giúp sinh viên chuẩn bị tốt, cuối mỗi bài thí nghiệm đều có câu hỏi và bài tập. Sinh viên cần hoàn thành đầy đủ các phần này trước mỗi bài thí nghiệm.

II. Tiến hành thí nghiệm

Muốn tiến hành thí nghiệm có kết quả tốt trong thời gian định sẵn, không lãng phí hóa chất, làm hư hỏng dụng cụ, thiết bị, sinh viên cần chú ý một số qui tắc sau:

1. Sắp xếp chỗ làm việc

Chỗ làm việc phải sạch sẽ, khô ráo, các dụng cụ phải bố trí thuận tiện cho việc sử dụng, tránh xảy ra va chạm, đổ vỡ..

2. Chuẩn bị dụng cụ, thiết bị

Các dụng cụ thủy tinh, sứ... phải bảo đảm sạch sẽ trước khi dùng, cần kiểm tra dụng cụ thiết bị trước khi dùng và bàn giao đầy đủ cho phòng thí nghiệm sau khi hoàn thành thí nghiệm.

3. Ghi chép

Mọi hiện tượng, số liệu trong khi thí nghiệm đều phải ghi vào sổ thí nghiệm, không ghi vào mảnh giấy rời hoặc ghi lên bàn.

Trước và trong khi làm thí nghiệm nếu còn điều gì chưa nắm vững sinh viên phải hỏi thầy, cô giáo hướng dẫn.

GIỚI THIỆU MỘT SỐ DỤNG CỤ, THIẾT BỊ CƠ BẢN KHI LÀM THÍ NGHIỆM PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

I. Dụng cụ thủy tinh

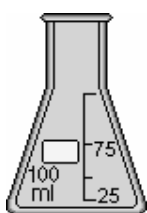
Có nhiều loại dụng cụ bằng thủy tinh được sử dụng khi tiến hành phân tích định lượng.

Về cơ bản có thể chia thành ba loại sau:

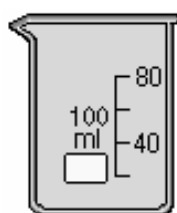
Loại dùng để đựng, bảo quản, chứa như bình, chai, lọ...

Loại dùng để đun nóng như cốc có mỏ, bình nón hay bình tam giác...

Loại dùng để đo như bình định mức, ống đong, buret, pipet...



a - Bình nón (bình tam giác)



b - Cốc có mỏ dung tích 100ml



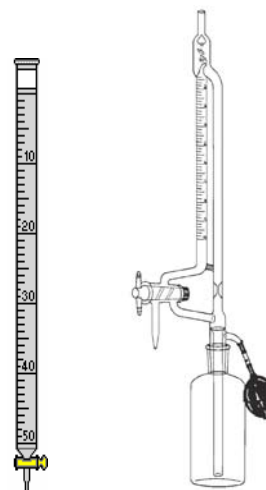
c – ống đong



d – Bình định mức



đ - pipet



e – Buret và autoburet

Hình 1: Một số loại dụng cụ thủy tinh thường dùng trong phân tích định lượng

Nói chung các dụng cụ thủy tinh đều dễ bị kiềm ăn mòn, bị HF phá hủy. Đặc biệt dụng cụ thủy tinh đều dễ bị vỡ khi va chạm, đánh rơi, dẫn nổ đột ngột.

Lưu ý rằng chỉ được đun nóng các dụng cụ thủy tinh chịu nhiệt. Không được đun dung dịch bằng các bình định mức hoặc trong các chai lọ thông thường dùng để đựng.

II. Dụng cụ bằng sứ

Bát sứ, cốc sứ, chén sứ... đều là loại dụng cụ chịu được nhiệt độ tương đối cao, có thể chịu được nhiệt độ tới 1000°C , bền với các axit vô cơ, bền cơ học tốt. Tuy nhiên chúng chịu kiềm kém và không thể sử dụng để thực hiện các phản ứng kiềm chảy.



Hình 2: Chén nung bằng sứ

III. Dụng cụ bạch kim

Bát, chén, điện cực bạch kim là những vật dụng đắt tiền, chúng chịu được nhiệt độ rất cao (bạch kim nóng chảy ở 1770°C), bền với các loại axit vô cơ (kể cả HF). Tuy nhiên bạch kim cũng bị cường thủy phá hủy vì vậy tuyệt đối không được hòa tan mẫu bằng cường thủy khi sử dụng dụng cụ bạch kim.

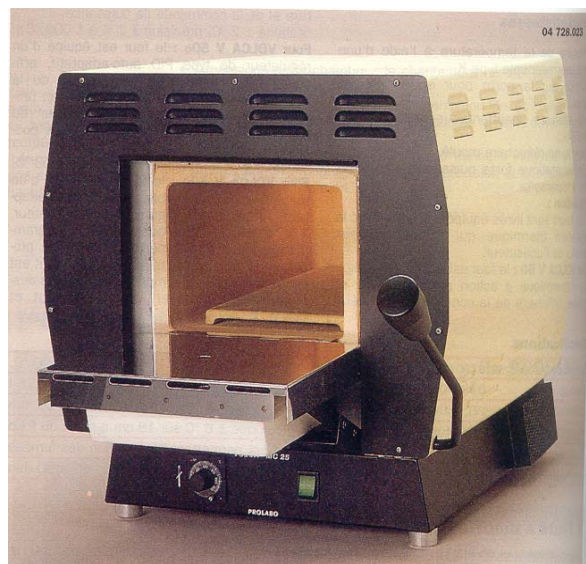
Đặc biệt bạch kim dễ tạo hợp kim với Pb, Sb, As, Bi, Sn, Ag, Au, C... vì vậy không nung các chất này trong bát, chén bạch kim và tránh nung dụng cụ bạch kim trên ngọn lửa có khói (C). Không thực hiện phản ứng kiềm chảy có chất oxy hóa vì khi đó Pt sẽ bị hòa tan làm hỏng chén.

IV. Lò nung

Có nhiều loại lò nung được sử dụng trong phòng thí nghiệm hóa phân tích, dựa theo nhiệt độ tối đa mà chúng có thể đạt được người ta chia làm ba loại lò sau:

1. Loại lò nung có thể đạt 800°C – 1000°C : loại này thường dùng sợi đốt Niken-Crom quấn xung quanh một hộp làm bằng vật liệu chịu lửa. Để điều chỉnh nhiệt độ người ta sử dụng cặp nhiệt điện nối với các role và bộ nguồn cung cấp điện áp

2. Loại lò nung có thể đạt 1100°C – 1200°C : loại này dùng sợi đốt là một hợp kim đặc biệt, có thể chịu nhiệt độ cao hơn (ví dụ như Tantan), các sợi đốt được sắp xếp sao cho gần vật nung nhất có thể.



Hình 3: Lò nung

3. Loại lò nung có thể đạt 1350°C – 1400°C : loại này không dùng sợi đốt thông thường mà phải dùng các thanh đốt là vật liệu của hợp chất silic, đó là thanh cacbuasilic. Vật nung được đặt vào ống hình trụ đặt giữa các thanh cacbuasilic.

V. Cân phân tích và những lưu ý khi sử dụng cân

1. Cân phân tích

Cân là thiết bị thường xuyên phải dùng trong các phòng thí nghiệm hóa phân tích. Đó là thiết bị chính xác, đắt tiền và dễ hỏng. Có hai loại cân chính đó là cân kỹ thuật và cân phân tích.

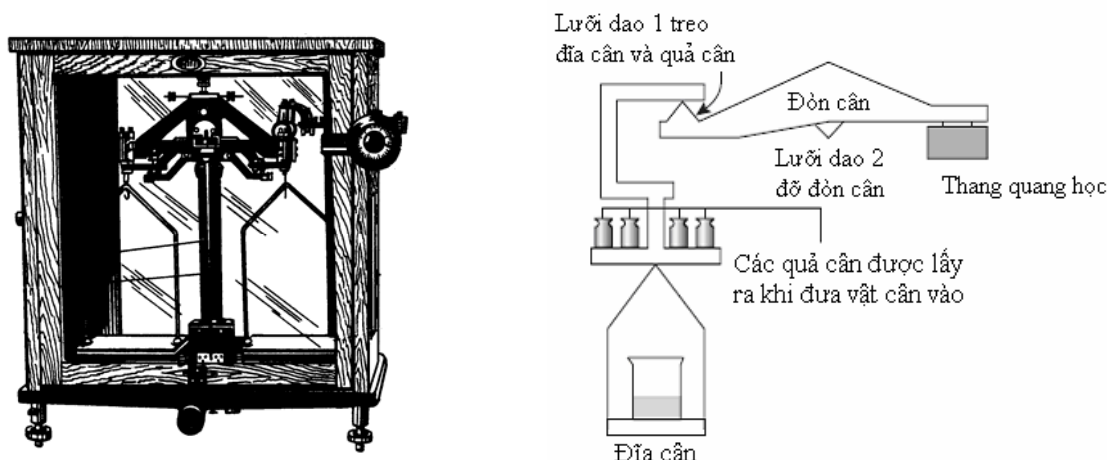


Hình 4: Cân kỹ thuật và cân phân tích điện tử hiện số

Cân kỹ thuật: dùng cho phép cân kém chính xác, có thể cân sơ bộ trước khi cân phân tích; cân các vật, hóa chất có hơi ẩm không cần sấy để sau đó xác định lại nồng độ bằng các chất chuẩn. Sai số của phép cân này từ 0,01 đến 0,1 gam.

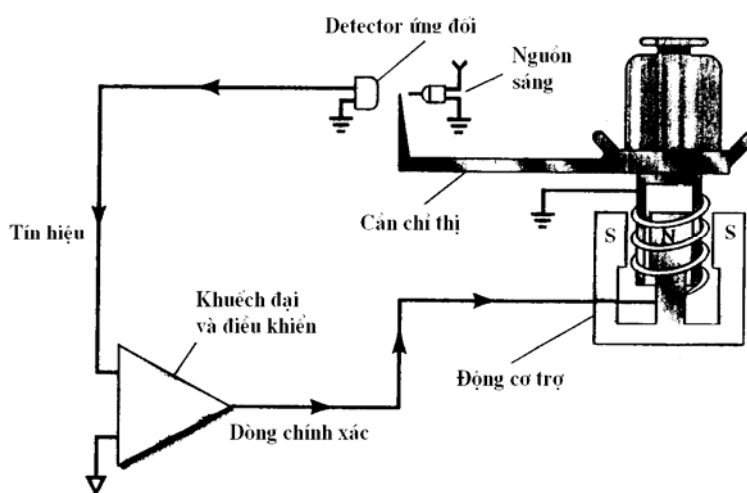
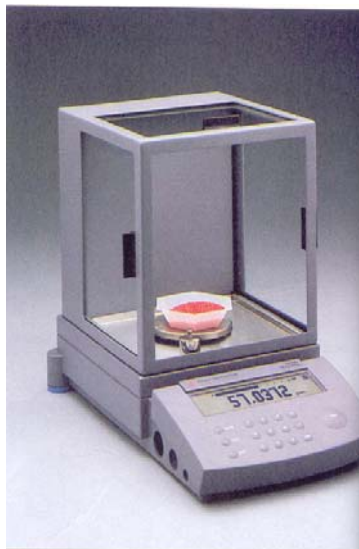
Cân phân tích thường cân các vật có khối lượng cân tối đa không quá 200 gam, có độ chính xác tới $10^{-4} - 10^{-5}$ gam, bao gồm hai loại chính là cân cơ học và cân điện tử.

Cân cơ học ngày nay ít được sử dụng trong các phòng thí nghiệm, nguyên lý hoạt động của cân đơn giản là dùng quả cân và đòn cân để đo khối lượng của vật cân. Quang cân và đòn cân được đỡ bằng các lưỡi dao hợp kim chịu mài mòn tốt. Cân Mettler có cấu tạo gồm hai lưỡi dao cân (hình 5), một lưỡi dùng để treo quang cân, lưỡi dao còn lại dùng để nâng đòn cân ở vị trí cân bằng. Khi đưa vật vào cân ta phải lấy bớt quả cân ra với khối lượng tương ứng để giữ cho đòn cân về lại vị trí cân bằng ban đầu.



Hình 5: Cân kỹ thuật và sơ đồ làm việc của cân Mettler

Ngày nay cân điện tử ra đời sử dụng kỹ thuật số và hiển thị bằng màn hình tinh thể lỏng nên đã giảm bớt được rất nhiều thao tác cho người phân tích. Nguyên lý hoạt động của cân điện tử là vật cân kéo đĩa cân xuống với lực $F = m \cdot g$ với m là khối lượng của vật cân; g là gia tốc trọng trường. Cân điện tử sẽ dùng một lực phản hồi điện tử để kéo đĩa cân về vị trí ban đầu của nó. Khi đặt vật cân vào đĩa cân, do khối lượng của vật cân kéo đĩa cân xuống, điều đó sẽ được detector phát hiện và gửi tín hiệu đến bộ chỉnh dòng, dòng phản hồi được sinh ra đưa tới động cơ trợ. Dòng điện cần thiết để sinh ra lực phản hồi tỷ lệ với khối lượng của vật và được hiển thị trên màn hình hiển số.



Hình 6: Cân điện tử và nguyên lý hoạt động

2. Những lưu ý khi sử dụng cân

- Trước khi cân phải kiểm tra độ thẳng bằng của cân qua bọt nước của bộ phận điều chỉnh thẳng bằng, bọt nước phải nằm ở giữa vòng tròn giới hạn.
- Khi cân phải đối diện với cân, mọi thao tác phải nhẹ nhàng tránh va đập.
- Nguồn điện cấp cho cân phải đúng, bật công tắc nguồn, đợi cho cân ổn định, màn hình hiển thị chỉ “0,0000 g”.
- Không được cho vật quá khối lượng giới hạn của cân (*khối lượng này được ghi trên từng loại cân cụ thể*).
- Đặt vật cân ở chính giữa đĩa cân.
- Chỉ cân vật ở nhiệt độ bằng nhiệt độ xung quanh không gian của cân vì vậy đối với những vật lấy ở lò nung, tủ sấy... ra nhất thiết phải đặt vào bình hút ẩm tới nhiệt độ phòng rồi mới được cân.
- Trong thời gian cân các cửa tủ cân phải đóng kín.
- Trong bất kỳ trường hợp nào cũng không đặt trực tiếp hóa chất lên đĩa cân (phải đựng trong các cốc cân, thuyền cân hoặc giấy cân phù hợp). Khi cân các chất dễ bay hơi phải đựng trong bình có nút kín.
- Cân xong phải tắt cân, rút nguồn và vệ sinh sạch sẽ cân.

XỬ LÝ THÔNG KÊ CÁC SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM

Ngay cả những quan sát chính xác cũng có thể dẫn đến những kết luận không chính xác nếu các sự kiện thí nghiệm được xử lý không đúng. Vì vậy việc xử lý các kết quả thực nghiệm là một giai đoạn quan trọng khi thực hiện công việc thí nghiệm và nghiên cứu. Cơ sở và các thuật ngữ của công việc dựa trên những lý thuyết về xác suất và thống kê toán, dưới đây chỉ trình bày nội dung của phương pháp này dưới dạng các ví dụ cụ thể để sinh viên có thể áp dụng ngay khi xử lý các số liệu thí nghiệm.

Ví dụ 1: Xác định axit phosphoric bằng phương pháp thể tích dựa trên việc chuẩn axit phosphoric bằng dung dịch chuẩn NaOH khi có mặt chất chỉ thị metyl da cam. Lượng NaOH tiêu tốn sau 7 lần làm thí nghiệm được ghi lại như sau:

$$x_1=7,75ml; x_2=7,70ml; x_3=7,78ml; x_4=7,75ml; x_5=7,76ml; x_6=7,05ml; x_7=7,70ml$$

Ta tính các đặc trưng.

– Kỳ vọng mẫu:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{7,75 + 7,70 + 7,78 + 7,75 + 7,76 + 7,05 + 7,70}{7} = 7,64ml$$

nếu sử dụng chương trình Microsoft Excell ta dùng hàm AVERAGE (X)

– Phương sai mẫu điều chỉnh

$$S^{*2} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = (0,2625)^2$$

– Độ lệch chuẩn $S^* = 0,2625$

nếu sử dụng chương trình Microsoft Excell ta dùng hàm STDEV (X)

Lập bảng

a	V (NaOH) ml	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	7,75	0,1086	0,011788
2	7,70	0,0586	0,003431
3	7,78	0,1386	0,019202
4	7,75	0,1086	0,011788
5	7,76	0,1186	0,014059
6	7,05	-0,5914	0,349788
7	7,70	0,0586	0,003431

Ta nhận thấy ở kết quả đo a 6, giá trị tuyệt đối của độ lệch so với giá trị trung bình vượt quá $2.S^*$ ($0,5914 > 0,2625 \cdot 2 = 0,5250$) nên kết quả này phải loại bỏ.

Như vậy với số lần đo $n=6$ ta có được các kết quả sau:

$$\{7,75ml; 7,70ml; 7,78ml; 7,75ml; 7,76ml; 7,05ml; 7,70ml\}$$

Sử dụng chương trình Excell để tính

Đặc trưng	Lệnh trong Excell	Kết quả
Kỳ vọng (\bar{x})	=AVERAGE (X)	7,74
Độ lệch chuẩn (S^*)	=STDEV (X)	0,0329
Phân vị với độ tin cậy 95% ($t_{0,05; 5}$)	=TINV (0,05; 5)	2,5706

$$\text{áp dụng công thức: } \bar{x} - t_{\alpha} \frac{S^*}{\sqrt{n}} < m < \bar{x} + t_{\alpha} \frac{S^*}{\sqrt{n}}$$

ta tìm được khoảng tin cậy của giá trị trung bình với độ tin cậy 95% là $7,74 \pm 0,035ml$ NaOH.

Nếu độ tin cậy là 98% thì khoảng tin cậy của giá trị trung bình sẽ là $7,74 \pm 0,045ml$ NaOH. Như vậy nếu tăng độ tin cậy, khoảng tin cậy cũng lớn theo, vì vậy trong thực hành người ta không chọn độ tin cậy quá cận 1.

Ví dụ 2: Tiến hành phân tích song song domomit để xác định %CaO trong đó, người ta thu được một số kết quả phân tích sau:

$$x_1=29,22\%; x_2=28,82\%; x_3=28,94\%; x_4=29,02\%; x_5=29,56\%; x_6=29,22\%; x_7=29,78\%$$

Lập bảng:

a	% CaO	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	29,22	-0,002857143	0,000008163
2	28,82	-0,402857143	0,162293878
3	28,94	-0,282857143	0,080008163
4	29,02	-0,202857143	0,041151020
5	29,56	0,337142857	0,113665306
6	29,22	-0,002857143	0,000008163
7	29,78	0,557142857	0,310408163

$$\text{Kỳ vọng: } \bar{x} = 29,22\%$$

$$\text{Độ lệch chuẩn } S^* = 0,3434$$

$$\text{Phân vị } t_{0,05; 6} = 2,4469$$

Như vậy với xác suất 95% có thể nói hàm lượng %CaO trong mẫu nằm trong giới hạn $29,22\% \pm 0,34$ nghĩa là bằng 28,88 – 29,56%.

PHẦN 1: CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC

CHƯƠNG I PHÂN TÍCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRỌNG LƯỢNG

Phương pháp phân tích trọng lượng là phương pháp phân tích định lượng hóa học dựa vào việc cân khối lượng sản phẩm được tách ra bằng phản ứng kết tủa để tìm được hàm lượng của chất cần phân tích hay cần định lượng.

Đây là phương pháp có độ chính xác cao nhất trong các phương pháp phân tích hóa học (sai số nhỏ hơn 0,1% nếu hàm lượng lớn hơn 1%). Có phạm vi ứng dụng rộng rãi; xác định được nhiều chất, nhiều nguyên tố nhưng phương pháp này đòi hỏi thời gian tiến hành phân tích lâu (vài giờ cho tới cả buổi).

Nói chung một quy trình phân tích thường được tiến hành qua các giai đoạn:

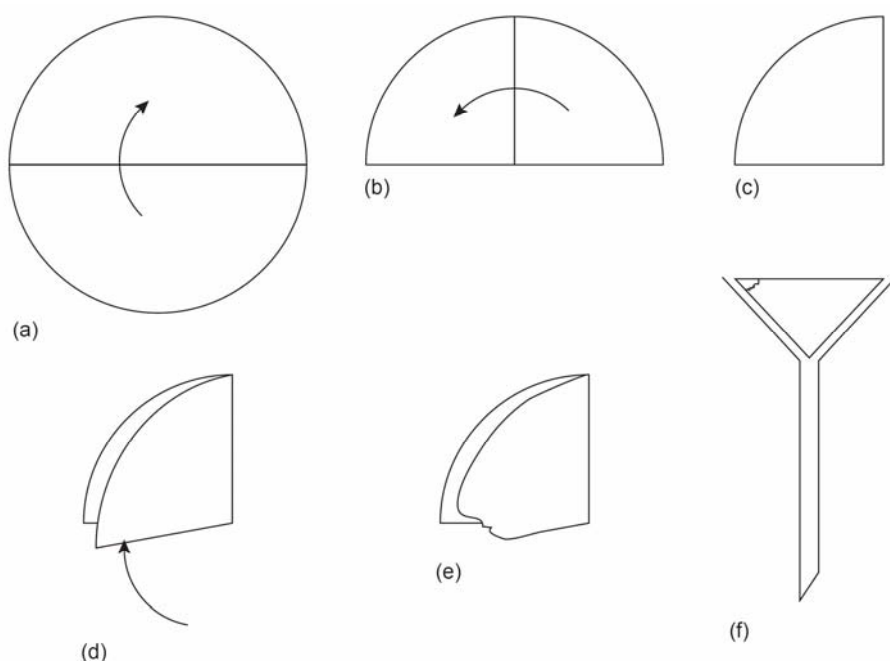
- Chế hóa mẫu phân tích, đưa mẫu vào dạng dung dịch.
- Tạo kết tủa: thực hiện phản ứng tạo ra kết tủa.
- Tách kết tủa ra khỏi dung dịch (gạn, lọc, ly tâm...).
- Làm sạch kết tủa.
- Sấy, nung, cân kết tủa thu được.

Trong phân tích trọng lượng người ta lọc kết tủa bằng giấy lọc không tàn. Giấy lọc không tàn là loại giấy lọc khi đốt cháy, khối lượng còn lại từ $3 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5} \text{g}$ tro (tùy theo từng loại). Thực tế khối lượng này không ảnh hưởng tới kết quả phân tích (độ chính xác của cân phân tích là 0,0001g).

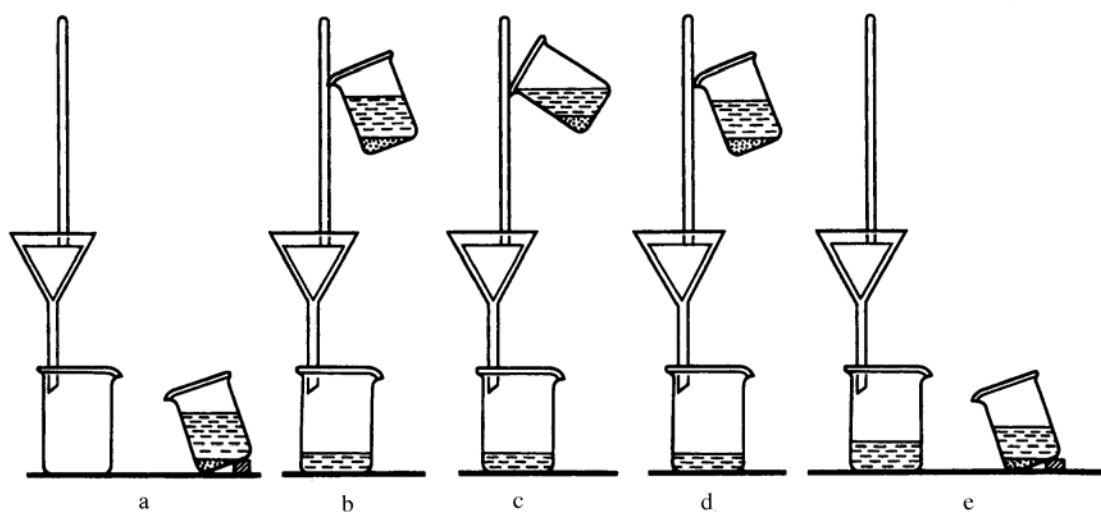
Giấy lọc băng xanh là loại giấy lọc mịn, độ xốp nhỏ nhất, dùng để lọc các kết tủa tinh thể nhỏ như BaSO_4 , PbSO_4 ... Giấy lọc băng trắng, băng vàng là loại giấy lọc có độ xốp trung bình, dùng để lọc các kết tủa hydroxit kim loại. Giấy lọc băng đỏ là loại giấy lọc có độ xốp lớn nhất, dùng để lọc các kết tủa tinh thể lớn.

Thao tác gấp giấy lọc và kỹ thuật lọc trong phân tích định lượng được mô tả qua các hình 7 và 8.

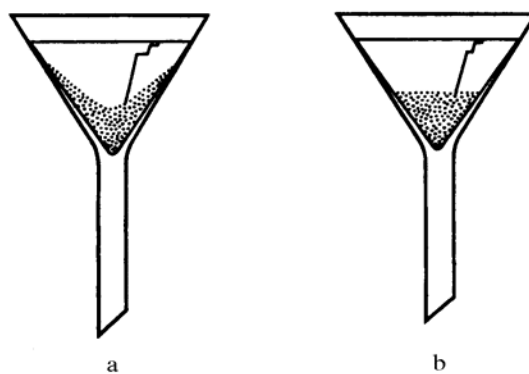
Trong chương này trình bày hai bài thí nghiệm rất cơ bản trong phân tích trọng lượng đó là: xác định sunfat (kết tủa tinh thể), xác định sắt (kết tủa vô định hình) và một bài thí nghiệm có tính ứng dụng cao phù hợp với yêu cầu sản xuất.



Hình 7: Thao tác gấp giấy lọc trong phân tích trọng lượng



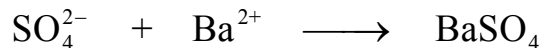
Hình 8: Kỹ thuật lọc gạn dung dịch trong phân tích trọng lượng



Hình 9: Kỹ thuật rửa kết tủa trên giấy lọc

Bài 1**XÁC ĐỊNH SO_4^{2-} (SUNFAT) THEO PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG****I. Cơ sở phương pháp**

SO_4^{2-} được kết tủa bởi ion Ba^{2+} theo phản ứng:



lọc, rửa kết tủa, sấy khô và nung tới khối lượng không đổi. Từ khối lượng BaSO_4 suy ra lượng SO_4^{2-}

Phương pháp này thường được dùng để xác định lưu huỳnh trong tất cả các trường hợp khi lưu huỳnh có thể bằng cách này hay cách khác oxi hóa thành ion SO_4^{2-}

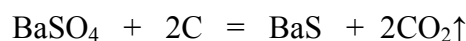
II. Cách xác định**1. Điều kiện thí nghiệm**

- Lượng mẫu cần lấy: BaSO_4 là kết tủa tinh thể nên theo kinh nghiệm thực tế cần lấy lượng mẫu sao cho lượng BaSO_4 vào khoảng 0,5g.

- Tiến hành thí nghiệm theo đúng những điều kiện đã biết về sự tạo thành kết tủa tinh thể: dung dịch mẫu và thuốc thử loãng, nóng, tốc độ thêm thuốc thử chậm, dung dịch có tính axit ($\text{pH} = 2$).

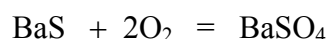
- Cần tách các ion cản trở: SiO_3^{2-} , WO_4^{2-} , SnO_3^{2-} (vì có thể tạo kết tủa: H_2SiO_3 , H_2WO_4 , H_2SnO_3), cũng cần tách hoặc che các ion dễ cộng kết như Fe^{3+} , Al^{3+} , Cl^- , MnO_4^- .

- Khi nung, BaSO_4 có thể bị khử một phần bởi C của giấy lọc:



Nếu có đủ không khí thì BaS lại bị oxi hóa thành BaSO_4 .

Như vậy, nung đến khối lượng không đổi thì không còn BaS:

**2. Cách tiến hành**

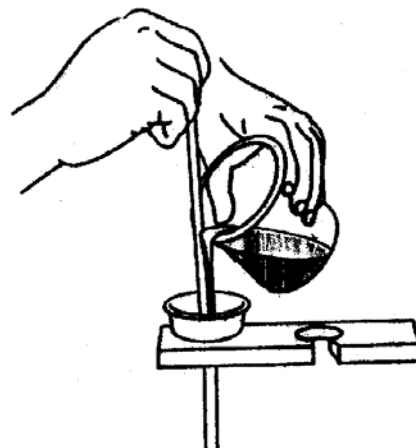
Lấy chính xác 10,00ml dịch chứa SO_4^{2-} cho vào cốc có mỏ loại 250ml, pha thêm nước cất đến 150ml, thêm vào dung dịch khoảng 2ml HCl 2N và khoảng 2ml axit picric 1%, sau đó đun dung dịch đến gần sôi. Lấy khoảng 6ml dung dịch BaCl_2 5% cho vào cốc có mỏ loại 100ml, pha loãng bằng nước cất đến 50ml và đun dung dịch đến gần sôi.

Rót từ từ dung dịch BaCl_2 vào dung dịch chứa SO_4^{2-} , khuấy liên tục. Khi đã rót gần hết, kiểm tra xem SO_4^{2-} đã kết tủa hết chưa. Muốn vậy, để lắng kết tủa, nhỏ thêm vài giọt dung dịch BaCl_2 theo thành cốc, nếu không thấy dung dịch vẫn đục nữa thì tức là sự kết tủa đã hoàn toàn.

Đun cách thủy cốc đựng kết tủa khoảng 1 giờ, sau đó lấy ra để nguội lọc qua giấy lọc dày (băng xanh). Các thao tác gấp giấy lọc để thu kết tủa được mô tả ở hình 7.

Rửa kết tủa 3~4 lần, mỗi lần dùng 20~30ml nước cất.

Cách làm như sau: trước hết gạn dung dịch qua giấy lọc, đổ nước vào cốc có kết tủa khuấy đều nhẹ nhàng, để lắng kết tủa rồi lại gạn dung dịch qua giấy lọc (thao tác gạn dung dịch phải rót qua đĩa thủy tinh được mô tả ở hình 10). Lặp lại thao tác này nhiều lần tới khi hầu như hết ion Cl^- . Cuối cùng chuyển toàn bộ kết tủa lên trên giấy lọc. Dùng từng miếng giấy lọc nhỏ dầm nát và vét hết các kết tủa trong cốc cho lên giấy lọc trên phễu.



Hình 10: Thao tác gạn lọc kết tủa

Tiếp tục dùng nước cất rửa kết tủa trên giấy lọc cho đến khi kiểm tra thấy trong nước rửa không còn Cl^- thì thôi (dùng dung dịch AgNO_3 để thử).

Để cho giấy lọc ráo nước, cho cả giấy lọc và kết tủa vào chén sứ đã nung và cân trước ghi khối lượng m_0 .

Sấy chén nung trên bếp điện và cho giấy lọc cháy từ từ thành than (không được để bốc cháy thành ngọn lửa, vì kết tủa sẽ bắn ra ngoài). Đưa chén vào lò nung, nung ở nhiệt độ 800°C trong 20~25 phút. Sau đó lấy chén nung ra, cho vào bình hút ẩm, để nguội rồi cân.

Lại cho chén nung vào lò, nung thêm 10~15 phút và lặp lại thao tác trên cho đến khi thấy khối lượng cân không thay đổi thì kết thúc thí nghiệm ghi khối lượng m_1 .

$$\text{Tính khối lượng } \text{SO}_4^{2-}: m_{\text{SO}_4^{2-}} = (m_1 - m_0) \cdot \frac{96}{233,33}$$

Tính hàm lượng $\text{SO}_4^{2-}/\text{lít}$.

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch phân tích (H_2SO_4).
- Dung dịch BaCl_2 5%.
- Dung dịch HCl 2N, axit picric 1%.
- Dung dịch thuốc thử AgNO_3 .
- Cốc có mỏ 100ml, 250ml, phễu lọc, pipet, ống đong, giấy lọc băng xanh...

Câu hỏi và bài tập

- 1) Giải thích các điều kiện trong thí nghiệm trên.
- 2) Tại sao phải kết tủa BaSO_4 khi có mặt HCl ?
- 3) Phản ứng gì xảy ra đối với BaSO_4 khi tro hóa giấy lọc? Tại sao phải nung kết tủa đến khối lượng không đổi?
- 4) Tính số gam H_2SO_4 trong 1lít dung dịch nếu dùng BaCl_2 để kết tủa BaSO_4 ta thu được BaSO_4 có khối lượng 0,2126g.

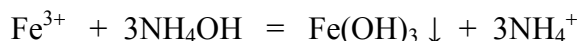
(Đ.S: 0,089gam)

Bài 2

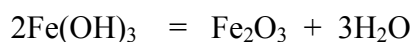
XÁC ĐỊNH SẮT THEO PHƯƠNG PHÁP KHỐI LƯỢNG

I. Cơ sở của phương pháp

Kết tủa Fe^{3+} bằng NH_4OH theo phản ứng:



Khi nung, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ chuyển thành Fe_2O_3



Từ lượng cân Fe_2O_3 suy ra được lượng sắt.

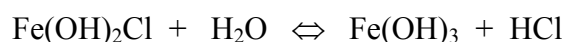
(Thí nghiệm này có tính giáo khoa, thực tế người ta hay dùng phương pháp thể tích).

II. Cách xác định

1. Điều kiện thí nghiệm

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là một kết tủa vô định hình điển hình, rất dễ bị biến thành dung dịch keo. Để tránh hiện tượng này, phải tiến hành kết tủa theo đúng những điều kiện tối ưu khi tạo kết tủa vô định hình: dung dịch phân tích và thuốc thử tương đối đặc, tiến hành phản ứng trong dung dịch nóng có thêm chất điện ly làm đông tụ (NH_4NO_3), kết tủa xong pha loãng và lọc ngay, rửa kết tủa bằng nước có pha thêm chất điện ly mạnh.

- Dung dịch muối $\text{Fe}(\text{III})$ dễ bị thủy phân, khi đun nóng sự thủy phân xảy ra càng mạnh:



Kết tủa do phản ứng thủy phân tạo ra ở dạng nhầy, bám chặt vào cốc rất khó lọc, rửa sạch. Bởi vậy phải ngăn ngừa sự thủy phân bằng cách thêm HNO_3 , sau này HNO_3 sẽ bị NH_4OH trung hòa tạo ra NH_4NO_3 đóng vai trò chất điện ly làm đông tụ keo.

- Phải tách hết ion Cl^- vì nó có thể tạo thành FeCl_3 , khi nung chất này bay hơi một phần làm mất một phần sắt.

- Không nung ở nhiệt độ quá cao ($>900^\circ\text{C}$) và quá lâu vì có thể một phần Fe_2O_3 biến thành Fe_3O_4 làm sai kết quả:



2. Cách tiến hành

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch FeCl_3 , cho vào cốc có mỏ 250ml, thêm 5ml dung dịch HNO_3 2N, đun nhẹ trên bếp điện (*không đun sôi*). Cho thuốc thử NH_4OH 10% liên tục vào dung dịch FeCl_3 đang nóng, khuấy liên tục cho đến khi trong cốc có mùi NH_3 bốc ra. Đun nóng sẵn khoảng 100ml nước cất, đổ vào dung dịch và khuấy nhẹ. Để yên cho kết tủa lắng rồi thử lại xem kết tủa đã hoàn toàn hay chưa (*dùng vài giọt dung dịch NH_4OH nhỏ theo thành cốc, nếu không thấy vẫn đục thì sự kết tủa là hoàn toàn*), sau đó lọc kết tủa ngay, dùng giấy lọc trung bình (bằng trắng).

Rửa kết tủa vài lần bằng nước cất nóng có pha NH_4NO_3 2%. Lọc gạn và rửa kết tủa theo cách như ở bài kết tủa BaSO_4 .

Chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc. Tiếp tục rửa bằng nước rửa trên cho đến khi trong nước lọc hết ion Cl^- (thử như ở bài kết tủa BaSO_4).

Đề giấy lọc ráo nước, chuyển cả kết tủa và giấy lọc và chén sứ đã nung và cân trước, sấy khô rồi đốt cháy giấy lọc trên bếp điện. Đưa chén nung vào lò, nung ở 900°C khoảng 40 phút. Lấy chén nung cho vào bình hút ẩm để nguội rồi cân.

Nung và cân lại cho đến khi khối lượng chén và kết tủa không đổi.

Tính hàm lượng FeCl_3 (g/l)

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch phân tích FeCl_3
- Dung dịch NH_4OH 10%
- Dung dịch HNO_3 2N
- Dung dịch NH_4NO_3 2%
- Dung dịch thuốc thử AgNO_3
- Cốc có mỏ 100ml, 250ml, bình tam giác 250ml
- Pipet, ống đong, phễu lọc, đĩa thủy tinh, giấy lọc băng trắng.

Câu hỏi và bài tập

1) Giải thích các điều kiện trong thí nghiệm trên (axit hóa dung dịch; sự có mặt của NH_4NO_3 khi kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, khi rửa kết tủa; pha loãng dung dịch sau khi kết tủa; rửa thật sạch Cl^- ở kết tủa trước khi nung, không nung ở nhiệt độ quá cao).

2) Sau khi kết tủa Al^{3+} , Fe^{3+} trong một dung dịch bằng NH_4OH rồi nung được Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Từ một thí nghiệm khác người ta xác định được lượng Fe. Để tính lượng Al người ta làm như sau: Gọi Q là tổng khối lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; a là khối lượng Fe; b là khối lượng Al

$$b = [Q - (a \cdot 1,4297)] \cdot 0,5292$$

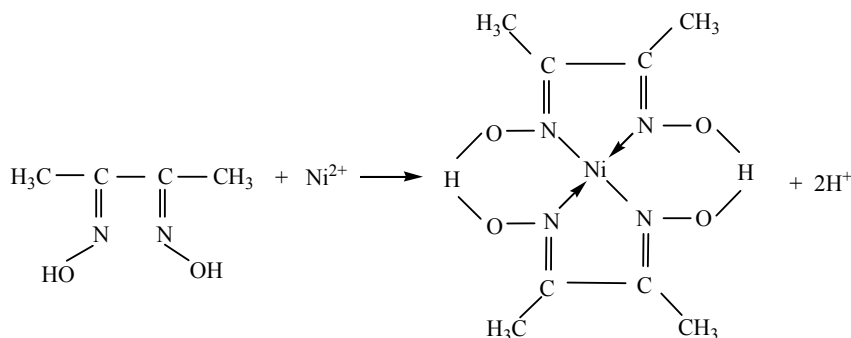
Các hệ số 1,4297 và 0,5292 là hệ số gì?

Bài 3

XÁC ĐỊNH NIKEN TRONG THÉP

I. Cơ sở phương pháp

Thép thường có chứa niken với hàm lượng tương đối lớn, phương pháp phổ biến để xác định hàm lượng niken trong mẫu thép đó là sử dụng thuốc thử dimethylglyoxim để kết tủa chọn lọc niken.



Ảnh hưởng của ion sắt (III) có thể bị loại trừ bằng cách thêm axit tartaric vào dung dịch khi phân tích. Lưu ý rằng vì thuốc thử dimethylglyoxim pha trong cồn cho nên cần không chế lượng thuốc thử đưa vào làm kết tủa do ở một nồng độ cao cồn sẽ có thể hòa tan đáng kể kết tủa niken dimethylglyoxim làm kết quả phân tích bị thấp so với thực tế. Tuy nhiên nếu cho không đủ lượng thuốc thử sẽ không kết tủa được hoàn toàn lượng niken có trong mẫu và gây sai số âm.

II. Cách tiến hành

Lấy mẫu đại diện và làm khô mẫu tới khối lượng không đổi ở 110°C trong ít nhất 1 giờ.

Cân chính xác một lượng mẫu (chứa khoảng 30~35mg niken) cho vào cốc 500ml. Hòa tan mẫu bằng 50ml HCl 6M, đun nhẹ, sau đó thêm thật cẩn thận 15ml HNO₃ 6M vào dung dịch. Đun sôi kỹ để đuổi nitơ oxyt ra khỏi dung dịch.

Pha loãng dung dịch bằng 200ml nước sau đó lại đun sôi trở lại. Tiếp tục thêm vào đó 30ml axit tartaric 15% và NH₄OH tới khi thấy có mùi NH₃ thoát ra, cho dư khoảng 1~2ml NH₄OH nữa. (Nếu dung dịch không trong suốt do có Fe₂O₃.xH₂O được hình thành khi cho NH₄OH vào, ta axit hóa dung dịch bằng HCl, thêm axit tartaric và thực hiện lại quá trình trung hòa. Cách khác đó là lọc kết tủa với dung dịch rửa là dung dịch NH₃/NH₄Cl nóng).

Axit hóa dung dịch bằng HCl tới khi không còn mùi NH₃ nữa, đun nóng dung dịch tới $\sim 60^\circ\text{C}$ rồi thêm 20ml dimethylglyoxim 1%. Khuấy đều, dùng dung dịch NH₄OH 6M thêm vào dung dịch tới khi thấy mùi NH₃ thoát ra, cho dư thêm 1~2ml nữa.

Để yên cốc đựng kết tủa trong khoảng 30~60 phút rồi tiến hành lọc, rửa kết tủa bằng nước cất tới khi hết ion Cl⁻.

Tro hóa giấy lọc rồi sấy kết tủa đến khối lượng không đổi ở 110°C .

Tính hàm lượng phần trăm niken có trong mẫu, biết rằng dạng cân có công thức hóa học là Ni(C₄H₇O₂N₂)₂ (288,92 g/mol)

III. Hóa chất và dụng cụ

- Dimethylglyoxim 1% (w/v): Hòa tan 10g dimethylglyoxim trong 1lít ethanol
- Axit tetric 15% (w/v): Hòa tan 225g axit tetric trong 1500ml nước cất. Lọc trước khi sử dụng nếu dung dịch không trong suốt.
- Các axit HCl 6M, HNO₃ 6M
- NH₄OH 10%
- AgNO₃
- Bếp điện, lò nung, chén sứ, cốc chịu nhiệt, đĩa thủy tinh, phễu lọc

Gợi ý phân tích một số cation vô cơ bằng phương pháp phân tích trọng lượng

Chất cần phân tích	Thuốc thử	Dạng kết tủa	Dạng cân
Ba ²⁺	(NH ₄) ₂ CrO ₄	BaCrO ₄	BaCrO ₄
Pb ²⁺	K ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	PbCrO ₄
Ag ⁺	HCl	AgCl	AgCl
Hg ₂ ²⁺	HCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
Al ³⁺	NH ₃	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Be ²⁺	NH ₃	Be(OH) ₂	BeO
Fe ³⁺	NH ₃	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ or CaO
Sb ³⁺	H ₂ S	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃
As ³⁺	H ₂ S	As ₂ S ₃	As ₂ S ₃
Hg ²⁺	H ₂ S	HgS	HgS
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Pb ²⁺	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	PbSO ₄
Sr ²⁺	H ₂ SO ₄	SrSO ₄	SrSO ₄
Be ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ BePO ₄	Be ₂ P ₂ O ₇
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ MgPO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Sr ²⁺	KH ₂ PO ₄	SrHPO ₄	Sr ₂ P ₂ O ₇
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ ZnPO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇

Gợi ý phân tích một số anion vô cơ bằng phương pháp phân tích trọng lượng

Chất cần phân tích	Thuốc thử	Dạng kết tủa	Dạng cân
CN ⁻	AgNO ₃	AgCN	AgCN
I ⁻	AgNO ₃	AgI	AgI
Br ⁻	AgNO ₃	AgBr	AgBr
Cl ⁻	AgNO ₃	AgCl	AgCl
ClO ₃ ⁻	FeSO ₄ /AgNO ₃	AgCl	AgCl
SCN ⁻	SO ₂ /CuSO ₄	CuSCN	CuSCN
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	BaSO ₄	BaSO ₄

CHƯƠNG II PHÂN TÍCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH

Dựa vào bản chất của phản ứng trong phân tích thể tích có thể phân loại các phương pháp phân tích sau:

- Phương pháp trung hòa: dựa vào phản ứng giữa axit - bazơ để định lượng trực tiếp hay gián tiếp axit, bazơ, muối.
- Phương pháp oxy hóa – khử: dựa vào phản ứng oxy hóa – khử để định lượng các nguyên tố chuyển tiếp, một số chất hữu cơ và có thể định lượng một cách gián tiếp các anion vô cơ.
- Phương pháp kết tủa: dựa vào phản ứng tạo thành các hợp chất kết tủa (hợp chất ít tan).
- Phương pháp tạo phức: dựa vào phản ứng tạo phức chất của chất cần phân tích và thuốc thử. Nó định lượng được đa số các cation kim loại và một số anion. Thuốc thử được dùng nhiều nhất là Complexon.

DỤNG CỤ DÙNG ĐỂ ĐO THỂ TÍCH DUNG DỊCH

Không kể các dụng cụ hóa học thông thường, trong phân tích thể tích các dụng cụ dùng để đo chính xác thể tích dung dịch có một vai trò rất quan trọng. Dưới đây sẽ giới thiệu ba loại dụng cụ đo thể tích chính xác dung dịch thường xuyên gặp khi tiến hành phân tích định lượng.

I. Bình định mức

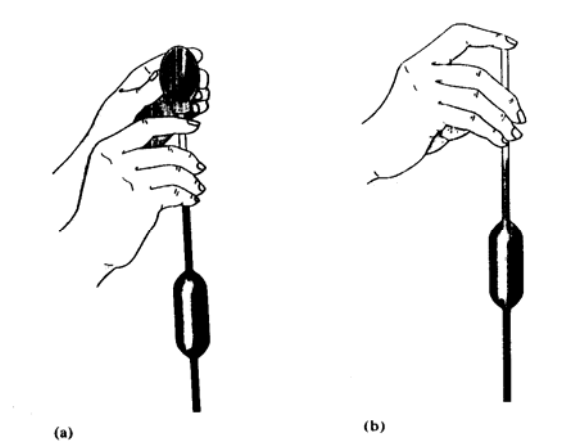
Bình định mức là bình thủy tinh phía dưới có dạng tròn, đáy bằng; cổ dài, bé có vạch định mức. Bình định mức dùng để đo thể tích dung dịch, để pha chế các dung dịch có nồng độ xác định. Thể tích chất lỏng đựng trong bình được biểu diễn bằng mililit (các bình định mức thường có dung dịch khác nhau từ 25 tới 2000ml).

Khi làm việc với bình định mức cần tránh tiếp xúc tay vào bầu bình, chỉ cầm tay vào phần trên cổ bình, vì nhiệt từ tay sẽ truyền vào thành bình làm thay đổi dung tích bình. Trước khi làm đầy bình định mức, phải đặt bình ở vị trí bằng phẳng và được chiếu sáng rõ.

II. Pipet

Pipet là ống thủy tinh dài, bé; có thể phình ra ở giữa; trên ống có các vòng vạch mức hoặc vạch chia 0,1-1ml với các pipet đo dung tích nhỏ. Pipet dùng để đo những thể tích nhỏ dung dịch và để chuyển một thể tích xác định dung dịch từ bình này sang bình khác. Thể tích chất lỏng chứa trong pipet được biểu diễn bằng mililit (các pipet có dung tích khác nhau từ 1 tới 100ml).

Khi làm việc với pipet, không được chạm tay vào phần giữa của pipet, nhiệt từ tay sẽ làm thay đổi dung tích của pipet.



Hình 11: Lấy dung dịch bằng pipet sử dụng quả bóp cao su thông dụng

a – Hút dung dịch lên b – Điều chỉnh mức chất lỏng trong pipet

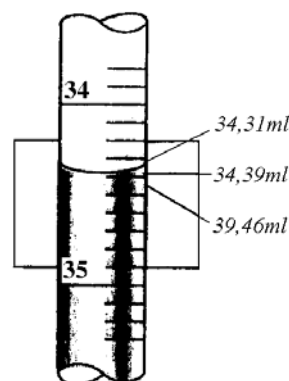
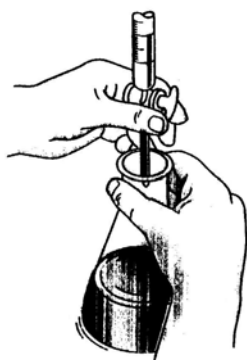
Tay cầm đầu trên của pipet bằng ngón cái và ngón giữa của tay thuận rồi nhúng đầu dưới của pipet vào dung dịch (gần đến đáy bình). Tay không thuận cầm quả bóp cao su bóp lại rồi đưa vào đầu trên pipet để hút dung dịch vào pipet đến khi dung dịch trong pipet cao hơn vạch mức 2 – 3cm. Dùng ngón tay trỏ bịt nhanh đầu trên của pipet để chất lỏng không chảy ra khỏi pipet. Dùng tay không thuận nâng bình đựng dung dịch lên, điều chỉnh nhẹ nhàng ngón tay trỏ để chất lỏng thừa từ từ chảy ra khỏi pipet. Khi mặt cong dưới của chất lỏng trùng với vạch của pipet thì dùng ngón tay trỏ bịt chặt đầu trên pipet lại và chuyển pipet có chứa một thể tích chính xác chất lỏng sang bình chuẩn độ. Khi điều chỉnh pipet phải để vạch pipet ngang với mắt.

Khi chuyển chất lỏng sang bình chuẩn độ phải cho chảy từ từ thì chất lỏng mới chảy hết khỏi pipet. Nếu cho chảy nhanh, do lực chảy của chất lỏng mà một phần đáng kể sẽ còn lại trong pipet. Pipet phải ở vị trí thẳng đứng khi chảy.

Mặc dù chất lỏng đã chảy hết khỏi pipet nhưng ở đầu pipet vẫn còn một ít chất lỏng, vì vậy ta phải chạm đầu pipet vào bình phần không có dung dịch để chất lỏng chảy ra hết.

III. Buret

Buret là những ống thủy tinh nhỏ có khắc độ theo chiều dài. Đầu dưới của buret thắt lại và lắp thêm một khóa thủy tinh qua đó dung dịch từ buret chảy ra.



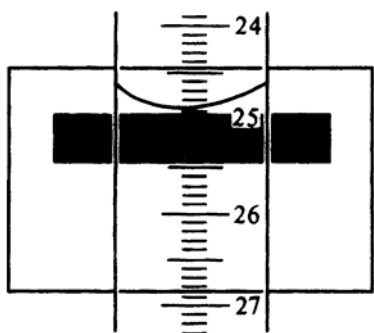
Hình 12: Thao tác chuẩn độ phương pháp phân tích thể tích

Hình 13: Đọc thể tích buret khi để mắt ở các vị trí khác nhau

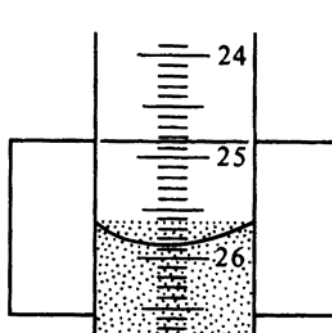
Người ta thường khắc vạch trên buret thành ml và một phần mười ml .

Trên buret người ta khắc những vạch và những con số để đo thể tích dung dịch tiêu tốn khi chuẩn độ. Vạch “0” nằm ở phần trên của buret.

Các buret 25ml người ta khắc vạch với độ chính xác đến 0,1ml, khoảng giữa hai vạch chia gần nhau được ước lượng bằng mắt; điều đó cho phép đo với độ chính xác tới một phần trăm mililit. Người ta đo thể tích các dung dịch không màu theo phần dưới mặt lồi còn dung dịch có màu theo phần trên mặt lồi.



**Hình 14: Đọc buret đựng dung dịch trong suốt.
Độc 24,8ml**



**Hình 15: Đọc buret khi dung dịch không
trong suốt. Độc 25,6ml**

Khi làm việc với buret ta phải kẹp buret vào vị trí thẳng đứng. Trước mỗi lần chuẩn độ ta phải đổ dung dịch chuẩn vào buret tới vạch “0” và chú ý làm đầy cả phần cuối và cả khóa buret. Khi đọc chỉ số trên buret, mắt phải để ở vị trí ngang với vạch lồi (hình 14). Có thể đọc theo phần cong xuống hay cong lên của mặt cong dung dịch, nhưng tất cả các lần đọc kể cả khi đọc ở vạch “0” và khi đọc mức dung dịch sau khi chuẩn độ đều phải giống nhau.

Khi tiến hành chuẩn độ phải cho dung dịch chảy ra khỏi buret một cách từ từ để tất cả chất lỏng chảy hết ra khỏi buret, điều này có ý nghĩa đặc biệt khi chuẩn độ với các dung môi khác nước. Cuối quá trình chuẩn độ phải nhỏ từng giọt dung dịch, cần tiến hành chuẩn độ vài lần. Kết quả của quá trình chuẩn độ là giá trị trung bình của một số phép xác định song song. Thể tích dung dịch chuẩn tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ không được lớn hơn dung tích của buret. Phép chuẩn độ được coi là kết thúc khi hiệu thể tích giữa các lần chuẩn độ song song không quá $\pm 0,1ml$.

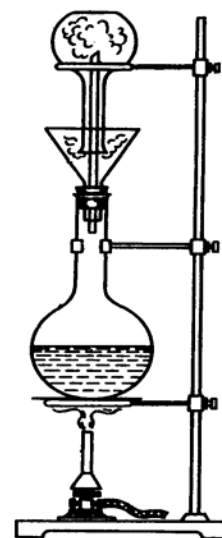
IV. Làm sạch dụng cụ đo thể tích dung dịch

Bình định mức, buret, pipet chỉ được coi là sạch khi không thấy một vết bẩn nào và khi tráng nước cất ở thành phía trong dụng cụ không đọng giọt nào.

Nếu trên thành dụng cụ còn bám, đọng những giọt nước là bình bị bẩn bởi các chất dầu, mỡ. Muốn làm sạch dụng cụ khỏi các vết dầu, mỡ; ta rửa bình bằng hỗn hợp cromic, dung dịch kiềm pemanganat, hỗn hợp rượu-ete, dung dịch kiềm-rượu-kali, dung dịch trinitriphosphat nóng...

Hỗn hợp cromic được pha chế bằng cách cân 9,2g $K_2Cr_2O_7$ (đã tán thành bột) cho vào cốc rồi thêm 100ml axit sunfuric đậm đặc. Đun cách thủy và khuấy đều tới khi tinh thể $K_2Cr_2O_7$ tan hoàn toàn. Lưu ý rằng hỗn hợp cromic có tính oxy hóa rất mạnh nên khi làm việc cần hết sức thận trọng. Hỗn hợp cromic làm phỏng da, khi rơi vào quần áo sẽ làm cháy quần áo hoặc tạo thành các vết bẩn không làm sạch được. Rửa xong lại đổ hỗn hợp cromic còn lại vào bình.

Muốn làm sạch thêm các bình đo, người ta dùng một phương pháp đặc biệt gọi là hấp bằng hơi nước. Muốn vậy ta kẹp một bình đựng nước vào giá và đun sôi. Khi nước sôi, hơi nước sẽ phun vào thành bình; nước ngưng tụ trên thành bình định mức sẽ chảy qua phễu trở lại bình đun. Tiến hành hấp khoảng 1 giờ, sau khi hấp trên thành bình sẽ không còn dính những giọt nước và thể tích dung dịch rót vào bình sẽ hoàn toàn chính xác. Bình sạch khi mặt cong hình cầu bên trong hay phần cổ bình phía trên mặt lõm dung dịch không còn dính nước khi tráng bằng nước cất.



Hình 16: Hấp bình định mức

TÍNH TOÁN VÀ PHA CHẾ DUNG DỊCH TRONG PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

I. Nồng độ dung dịch và các cách biểu diễn nồng độ

1. Khối lượng mol và mol đương lượng

- **Khối lượng mol (M)**: khối lượng của $6,023 \cdot 10^{23}$ hạt (phân tử, nguyên tử, ion...).

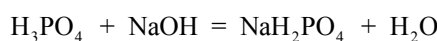
Khối lượng mol của một chất là hằng số, đơn vị là g/mol.

- **Mol đương lượng** (đương lượng gam - Đ): đương lượng gam của một chất là số gam của chất đó về mặt hóa học tương đương với một mol hydro hay một mol hydroxyl trong phản ứng mà ta xét. Đương lượng gam của một chất không phải là một hằng số, nó phụ thuộc vào phản ứng hóa học mà chất đó tham gia.

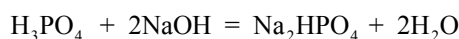
$$\text{Đ} = \frac{M}{n}$$

(n: số điện tích hay số e của một phân tử tham gia trao đổi trong phản ứng)

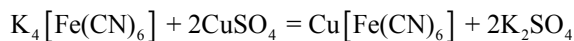
Ví dụ:



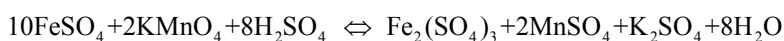
$$n = 1 \rightarrow \text{Đ}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{1} = 98g$$



$$n = 2 \rightarrow \text{Đ}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M}{2} = 49g$$



$$n = 4 \rightarrow \text{Đ}_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = \frac{M}{4} = \frac{378}{4} = 94,5g$$



$$n = 5 \rightarrow \text{Đ}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6g$$

$$n = 1 \rightarrow \text{Đ}_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1} = \frac{152}{1} = 152g$$

2. Một số cách biểu diễn nồng độ

- **Nồng độ thể tích** của một chất lỏng là tỷ số giữa thể tích của chất lỏng đó và thể tích của dung môi (thường là nước).

Ví dụ: HCl 1:4 (hoặc 1/4) là dung dịch gồm 1 thể tích dung dịch HCl đặc và 4 thể tích nước

- **Nồng độ phần trăm** (theo khối lượng) số gam chất tan có trong 100gam dung dịch – ký hiệu là C%.

$$C\% = \frac{m \cdot 100}{m + q} \quad \left| \begin{array}{l} m: \text{số gam chất tan} \\ q: \text{số gam dung môi} \end{array} \right.$$

Ví dụ: NaCl 20% có nghĩa có 20g NaCl trong 100g (ml) nước nguyên chất.

- **Nồng độ mol/l** (nồng độ M): số mol chất tan có trong 1 lít dung dịch.

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V}$$

$\left| \begin{array}{l} m : \text{số gam chất tan} \\ M : \text{phân tử gam chất tan} \\ V : \text{lít dung dịch} \end{array} \right.$

- **Nồng độ đương lượng**: (nồng độ N): số mol đương lượng chất tan có trong 1 lít dung dịch hay số đương lượng gam chất tan có trong 1 lít dung dịch.

$$C_N = \frac{a}{Đ \cdot V}$$

$\left| \begin{array}{l} a : \text{số gam chất tan trong } V \text{ (lít) dung dịch} \\ Đ : \text{số đương lượng gam chất đó} \end{array} \right.$

- **Độ chuẩn (T)**: số gam (hay mg hoặc μg) chất tan có trong 1 ml dung dịch

$$T_R = \frac{a}{V}$$

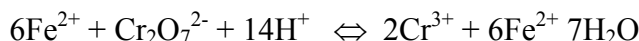
$\left| \begin{array}{l} a : \text{số gam (mg) chất tan trong } V(\text{ml}) \text{ dung dịch} \\ T_R : \text{độ chuẩn của dung dịch R} \end{array} \right.$

Ví dụ: Hòa tan 7,64g NaOH thành 500ml dung dịch, thì độ chuẩn của dung dịch NaOH bằng bao nhiêu?

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{7,64}{500} = 0,01528 \text{ g/ml} = 15,28 \text{ mg/ml}$$

- **Độ chuẩn theo chất cần xác định** ($T_{A/B}$): số gam chất cần xác định B tác dụng vừa hết (tương đương) với 1 ml dung dịch chuẩn chất A (A là thuốc thử, B là chất định phân).

Ví dụ 1: Tính độ chuẩn của dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N theo Fe khi xác định Fe bằng phản ứng chuẩn độ sau:



Giải: $T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/0,05\text{N}/\text{Fe}} = 0,0028 \text{ g/ml}$.

Ví dụ 2: Tính độ chuẩn dung dịch KMnO_4 theo sắt, biết rằng khi chuẩn độ dung dịch chứa 0,1170gam Fe^{2+} thì tốn hết 20ml dung dịch KMnO_4 .

Giải: $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{0,1170}{20,0} = 0,00585 \text{ g/ml}$

Ví dụ 3: Độ chuẩn của dung dịch KMnO_4 theo sắt bằng bao nhiêu nếu hòa tan 3,1610g KMnO_4 thành 1 lít dung dịch.

Theo phản ứng chuẩn độ:



$$n = 5 \rightarrow Đ_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ g}$$

$$n = 1 \rightarrow Đ_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{M}{1} = \frac{55,85}{1} = 55,85 \text{ g}$$

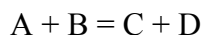
Số đương lượng gam KMnO_4 trong 1 ml dung dịch bằng 0,0001 và cũng bằng số đương lượng gam Fe^{2+} bị oxy hóa. Vậy độ chuẩn của KMnO_4 là:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{3,161 \cdot 55,85}{32,61 \cdot 1000} = 0,005585 \text{ g/ml}$$

Tổng quát:

$$T_{A/B} = \frac{a}{V} \cdot \frac{D_B}{D_A} \quad \left| \begin{array}{l} a : \text{số gam thuốc thử trong } V(ml) \text{ dung dịch} \\ D_A, D_B : \text{đương lượng gam của thuốc thử và chất định phân} \end{array} \right.$$

3. Định luật tác dụng đương lượng: các chất phản ứng với nhau vừa đủ theo số đương lượng gam bằng nhau.



Số đương lượng gam A = số đương lượng gam B

- Nếu A và B đều ở dạng dung dịch:

N_A, V_A lần lượt là nồng độ đương lượng và thể tích của dung dịch A

N_B, V_B lần lượt là nồng độ đương lượng và thể tích của dung dịch B

$$\text{thì: } N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

- Nếu A tính từ lượng cân còn B là dung dịch:

Chẳng hạn, có a (gam) chất tan A tác dụng vừa đủ với $V_B (ml)$ chất B thì:

$$\frac{a(g)}{D_A} = \frac{N_B \cdot V_B(ml)}{1000}$$

Ví dụ: Cân 0,106 gam Na_2CO_3 tinh khiết, sau đó hòa tan trong một thể tích nước tùy ý cho tới khi tan hết. Chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl hết 16ml. Tính nồng độ HCl.

$$\frac{a(g)}{D_{Na_2CO_3}} = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{1000} \rightarrow N_{HCl} = \frac{a \cdot 1000}{D_{Na_2CO_3} \cdot V_{HCl}} = \frac{0,106 \cdot 1000}{53 \cdot 16} = 0,125$$

II. Pha chế dung dịch chuẩn

1. Chất gốc trong phân tích thể tích

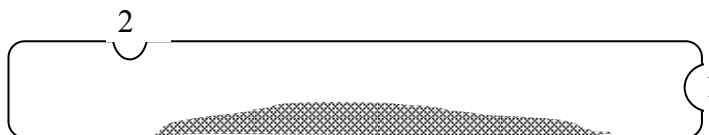
Dung dịch chuẩn, dung dịch gốc là dung dịch cơ bản trong phân tích thể tích, khi chuẩn độ dựa vào nó để xác định hàm lượng các chất trong chất phân tích. Việc pha chế một dung dịch có nồng độ chính xác cần phải tuân theo những quy tắc đặc biệt về tính chính xác và cẩn thận nghiêm ngặt khi làm việc. Vì thế các chất gốc cần thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Phải có độ tinh khiết cao (tinh khiết phân tích – tkpt).
- Thành phần hóa học của chất tồn tại trong thực tế phải ứng đúng với công thức đã dùng để tính toán lượng phải cân.
- Các chất gốc phải bền vững, không hút ẩm, không tác dụng với không khí, không chảy khi cân, khi pha thành dung dịch nồng độ của nó phải không đổi theo thời gian.
- Phân tử lượng của chất gốc càng lớn càng tốt vì như thế sẽ làm giảm được sai số khi cân.

Do phải thỏa mãn các yêu cầu trên nên trong thực tế phân tích định lượng chỉ có một số chất được chọn làm chất gốc, cho phép đo cụ thể. Ví dụ trong phương pháp trung hòa: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ và $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; phương pháp oxy hóa-khử: $K_2Cr_2O_7$ và $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; phương pháp Complexon: $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$.

Để thuận lợi hơn khi pha chế các dung dịch chuẩn trên thị trường có bán sẵn một số loại hóa chất thông dụng được chứa trong ống thủy tinh gọi là “fixanal”. Trên mỗi ống fixanal nhà sản xuất ghi rõ dung tích cần pha để thu được nồng độ xác định.

Ví dụ: ống fixanal đựng tinh thể $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trên đó có ghi “N/10” có nghĩa khi pha vào bình định mức loại 1000ml sẽ thu được dung dịch axit oxalic có nồng độ 0,1N hay 0,05M.



Hình 17: Ống fixanal đựng các dung dịch chuẩn

(các điểm 1, 2 trên hình 11 là các điểm cần phải chọn bằng dùng thủy tinh để chuyển vào bình định mức)

2. Pha dung dịch loãng từ dung dịch đặc

a. Nồng độ được biểu thị bằng nồng độ M, N, T

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$V_2 = (V_1 + V_n)$$

C_1, C_2 nồng độ của dung dịch đặc và dung dịch loãng của chất cần pha

V_1, V_2 thể tích của dung dịch đặc và dung dịch loãng

V_n thể tích nước cần phải thêm vào V_1 ml dung dịch nồng độ C_1 để được V_2 ml dung dịch nồng độ C_2 .

Ví dụ: Cần lấy bao nhiêu ml dung dịch HCl 12M để được 250ml dung dịch HCl 0,1M.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$12 \cdot V_1 = 0,1 \cdot 250 \rightarrow V_1 = \frac{0,1 \cdot 250}{12} = 2,085 \text{ ml}$$

b. Nồng độ được biểu thị theo %khối lượng

$$C_1 \cdot d_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot d_2 \cdot V_2 \rightarrow V_1 = \frac{C_2 \cdot d_2}{C_1 \cdot d_1} \cdot V_2$$

$C_1, C_2; d_1, d_2; V_1, V_2$: nồng độ, tỷ trọng, thể tích dung dịch đặc và dung dịch loãng cần pha.

Ví dụ: Cần bao nhiêu ml dung dịch H_2SO_4 98% ($d=1,84$) để pha 1lít dung dịch H_2SO_4 5% ($d=1,00$)?

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot d_2}{C_1 \cdot d_1} \cdot V_2 \rightarrow V_1 = \frac{5 \cdot 1,00}{98 \cdot 1,84} \cdot 1000 = 27,73 \text{ ml}$$

c. Trộn hai dung dịch cùng một chất có nồng độ khác nhau

Nếu trộn V_1 ml dung dịch chất nào đó có nồng độ C_1 với V_2 ml dung dịch chất đó có nồng độ C_2 để được dung dịch C và thể tích V ml. Chúng ta có:

$$C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C \cdot V \text{ hay } C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C \cdot (V_1 + V_2)$$

Ví dụ: Cần thêm bao nhiêu *ml* dung dịch HCl đặc 12*M* (37%) vào 200*ml* dung dịch HCl 0,8*M* để có được một dung dịch HCl nồng độ 1*M*.

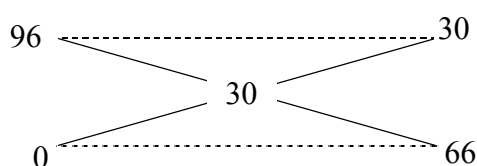
$$C_1.V_1 + C_2.V_2 = C.(V_1 + V_2)$$

$$V_1 = \frac{C.V_2 - C_2.V_2}{C_1 - C} = \frac{1.200 - 0,8.200}{12 - 1} = 3,63 \text{ ml}$$

d. Quy tắc đường chéo pha dung dịch

* Tính theo nồng độ phần trăm

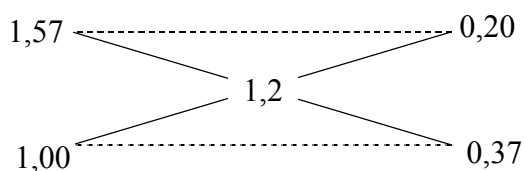
Ví dụ: Cần bao nhiêu *ml* dung dịch H₂SO₄ 96% và nước cất để được dung dịch H₂SO₄ 30%.



Như vậy nếu trộn 30 *gam* dung dịch H₂SO₄ 96% với 66 *gam* nước ta sẽ có dung dịch H₂SO₄ 30%.

* Tính theo tỷ trọng

Ví dụ: Có dung dịch H₂SO₄ tỷ trọng 1,57 *g/ml*, làm thế nào để pha được dung dịch H₂SO₄ có tỷ trọng 1,20 *g/ml*.



Như vậy nhân các số bên phải của sơ đồ với 100 ta được 20 và 37. Nghĩa là trộn 20*g* dung dịch H₂SO₄ tỷ trọng 1,57*g/ml* với 37*ml* H₂O sẽ có dung dịch H₂SO₄ tỷ trọng 1,2 *g/ml*. Nếu muốn có lượng dung dịch H₂SO₄ tỷ trọng 1,2 *g/ml* nhiều hơn ta chỉ cần nhân 20 và 37 với *n* lần mong muốn.

III. Quan hệ giữa độ chính xác của phép đo và độ chính xác của tính toán

Kết quả phải tìm không thể nào chính xác hơn độ chính xác của phương pháp phân tích đã dùng, vì vậy việc tính toán trong phân tích thể tích phải được tiến hành với độ chính xác sao cho phù hợp với việc đo thể tích dung dịch chuẩn bằng buret.

Các buret dung tích 25 – 50*ml* chia thành những vạch 0,1*ml* thì độ chính xác của việc đọc thể tích dung dịch trên buret ấy đạt được một phần trăm mililit. Các microburet có thể tích 1 – 2*ml* chia thành những vạch 0,01*ml* thì độ chính xác của việc đọc trên buret đạt được một phần nghìn mililit.

1. Chữ số có nghĩa

a. Để phản ánh mức độ tin cậy của một số đo thực nghiệm, ta chỉ được phép ghi số đo này bằng các chữ số có nghĩa.

b. Đối với mỗi số đo với số tự nhiên thông thường, ta phân biệt hai loại chữ số có nghĩa sau:

- Chữ số có nghĩa không tin cậy: là chữ số đứng sau cùng về bên phải của số đo. Chỉ duy nhất một chữ số có nghĩa không tin cậy trong mỗi số đo.

- Chữ số có nghĩa tin cậy: là tất cả chữ số đứng trước chữ số có nghĩa không tin cậy và tận cùng về bên trái bằng một chữ số khác chữ số 0.

Một số đo có thể có một hay nhiều chữ số có nghĩa tin cậy. Càng nhiều chữ số có nghĩa thì phép đo càng chính xác.

Ví dụ: Đọc trên buret, ta ghi được số đo 12,65ml. Số này có tất cả 4 chữ số có nghĩa. Phân loại như sau: 5 là chữ số có nghĩa không tin cậy; 1, 2, 6 là các chữ số có nghĩa tin cậy. Sở dĩ gọi 1, 2, 6 là các chữ số có nghĩa tin cậy vì trên buret có chia độ chính xác tới 0,1ml thì ai cũng đọc rõ được chữ số này. Chữ số 5 thuộc loại chữ số có nghĩa không tin cậy vì người đọc phải ước lượng bằng mắt và do đó có sự chênh lệch; có khi đọc thành 12,64ml hoặc 12,66ml.

* Số đo có độ không tin cậy tuyệt đối: $\pm 0,01ml$.

* Số đo có độ không tin cậy tương đối là $\pm \frac{0,01}{12,65} = \pm \frac{1}{1265}$

Độ không tin cậy tương đối mới có giá trị biểu thị độ chính xác của phép đo, nó càng nhỏ thì phép đo càng chính xác.

c. Đối với mỗi số đo thuộc loại số logarit thì các chữ số có nghĩa chỉ tính từ chữ số khác không đầu tiên sau dấu phẩy. Đối với mỗi số đo thuộc loại số mũ thì các chữ số có nghĩa cũng chỉ tính từ chữ số khác không sau dấu phẩy (thuộc phần mũ của số mũ)

Ví dụ: $\log x = 4,3756$ có 4 chữ số có nghĩa (không tính chữ số 4).

$x = 10^{3,246}$ có 3 chữ số có nghĩa (không tính chữ số 3)

Lưu ý: Các quy định về chữ số có nghĩa số logarit và các số mũ ở trên chỉ đúng khi x (trong $\log x$ hoặc 10^x) là số đo trực tiếp. Trong một số phép đo, người ta đo trực tiếp $y = -\log x$ hay $y = 10^x$ khi đó y trở thành số tự nhiên thông thường và tuân theo quy định ở mục b.

Ví dụ: Các máy đo pH cho phép đo trực tiếp $pH = -\log a_{H^+}$, $pH = 4,7$ và số đo này có 2 chữ số có nghĩa. Từ đây chuyển ra a_{H^+} thì phép ghi a_{H^+} cũng có 2 chữ số có nghĩa

$a_{H^+} = 10^{-4,7} = 0,1995 \cdot 10^{-4} = 0,20 \cdot 10^{-4}$ hay $a_{H^+} = 2 \cdot 10^{-5}$.

2. Làm tròn số cho số đo gián tiếp

Số đo gián tiếp là số đo tính được từ các số đo trực tiếp thông qua một biểu thức toán học nào đó. Sai số của số đo trực tiếp lan truyền sang số đo gián tiếp nên ta phải ghi số đo gián tiếp cũng bằng những chữ số có nghĩa.

Khi tính toán thường có nhiều số lẻ, cần phải làm tròn số. Muốn vậy ta phải tìm ra số chốt trong mỗi biểu thức tính toán số đo gián tiếp.

a. Phép cộng và trừ: Số chốt được coi là số hạng có độ không tin cậy tuyệt đối lớn nhất

Ví dụ: Tính trọng lượng phân tử của BaO. Tra bảng nguyên tử lượng, ta có được:

Ba: 137,34 (chấp nhận độ không tin cậy là $\pm 0,01$)

O: 15,9994 (chấp nhận độ không tin cậy là $\pm 0,0001$)

Như vậy BaO có khối lượng là 153,3394 (làm tròn thành 153,34)

b. Phép nhân và chia: Số chốt được coi là thừa số có độ không tin cậy tương đối lớn nhất. Số chốt có bao nhiêu chữ số có nghĩa thì số kết quả cũng có bấy nhiêu chữ số có nghĩa.

Ví dụ: Lấy 10,00ml HCl đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,09215M thì hết 2,45ml. Tính C_{HCl} .

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0,09215 \cdot 2,45}{10,00} = 0,0225767M$$

làm tròn thành 0,0226M vì số chốt là 2,45.

c. Trong các phép tính hỗn hợp cần làm tròn trong từng khu vực biểu thức rồi mới làm tròn lần cuối cùng.

CHẤT CHỈ THỊ

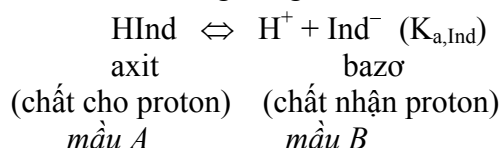
I. Chất chỉ thị cho chuẩn độ axit – bazơ trong môi trường nước

1. Định nghĩa

Chất chỉ thị axit – bazơ là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu có khả năng biến đổi màu ở những giá trị pH nhất định và màu của dạng axit khác màu của bazơ.

Chất chỉ thị axit – bazơ biến đổi màu dưới tác dụng của axit – bazơ. Sự biến đổi màu đó phụ thuộc vào mức độ thay đổi nồng độ của ion hydro hay pH của dung dịch

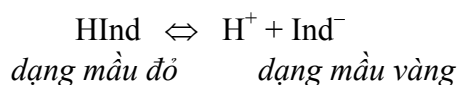
Giả sử có chất chỉ thị HInd, trong dung dịch có cân bằng sau:



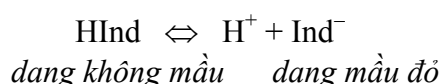
Ở đây HInd: dạng phân tử của chất chỉ thị; Ind⁻: dạng ion của chất chỉ thị

Nếu cân bằng của phản ứng chuyển dịch về phía bên phải thì dung dịch có màu của dạng ion chất chỉ thị. Nếu cân bằng chuyển dịch về phía bên trái thì dung dịch có màu của phân tử chất chỉ thị.

Ví dụ: metyl da cam là một axit tương đối mạnh ($pK_a=3,7$) nên trong dung dịch trung hòa có màu vàng vì trong dung dịch dạng ion chiếm ưu thế.



Phenolphthalein là một axit yếu ($pK_a=9,2$) nên trong dung dịch trung hòa cân bằng chuyển dịch về phía bên trái và dạng phân tử chiếm ưu thế hơn dạng ion.



2. Khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị

Hằng số điện ly của chất chỉ thị được biểu diễn bằng công thức:

$$K_{a,\text{Ind}} = [\text{H}^+].[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,\text{Ind}} - \lg([\text{HInd}]/[\text{Ind}^-])$$

Vì $K_{a,\text{Ind}}$ là một hằng số nên thêm axit vào dung dịch thì $[\text{H}^+]$ và $[\text{HInd}]$ sẽ tăng và $[\text{Ind}^-]$ sẽ giảm, nghĩa là tăng màu của dạng phân tử chất chỉ thị. Thêm kiềm vào dung dịch sẽ xảy ra quá trình ngược lại, làm tăng màu dạng ion của chất chỉ thị.

Khoảng pH mà trong đó thấy được sự biến đổi màu của chất chỉ thị gọi là khoảng chuyển màu của chất chỉ thị. Giá trị pH thích hợp của dung dịch cần chuẩn độ, mà ở giá trị đó thấy rõ nhất sự biến đổi màu của chất chỉ thị là bằng chứng để kết thúc sự chuẩn độ được gọi là chỉ số chuẩn độ và được ký hiệu bằng chữ pT.

Màu của chất chỉ thị được quyết định bởi tỷ số nồng độ của dạng phân ly và không phân ly, nghĩa là vào tỷ lệ:

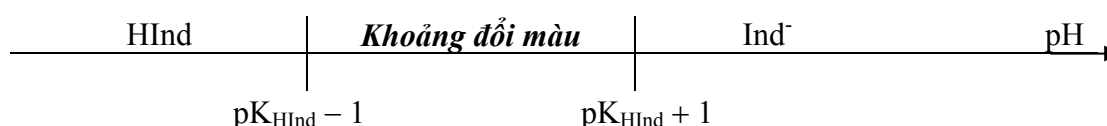
$$[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] = K_{a,\text{Ind}}/[\text{H}^+] \text{ hay } [\text{HInd}]/[\text{Ind}^-] = [\text{H}^+]/K_{a,\text{Ind}}$$

Mắt thường có thể nhận được màu của chất chỉ thị ở dạng axit HInd khi $[\text{HInd}]$ lớn gấp 10 lần $[\text{Ind}^-]$ hoặc ngược lại. Tức là:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \geq 10: \text{màu của HInd} \rightarrow \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{HInd}} - 1$$

và $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \leq \frac{1}{10}: \text{màu của Ind}^- \rightarrow \text{pH} \geq \text{pK}_{\text{HInd}} + 1.$

Khoảng $\text{pH} \in (\text{pK}_{\text{HInd}} - 1; \text{pK}_{\text{HInd}} + 1)$ được gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thị.



3. Chỉ số chuẩn độ của chất chỉ thị

Thay cho khoảng chuyển màu của chất chỉ thị, trong phân tích người ta còn dùng chỉ số chuẩn độ của chất chỉ thị (pT). pT là giá trị pH tối ưu, ở giá trị pH đó chất chỉ thị được dùng là tốt nhất cho quá trình chuẩn độ, giá trị pT gần trùng $\text{pK}_{a,\text{Ind}}$.

4. Chọn chất chỉ thị

Điều kiện quan trọng nhất khi chuẩn độ đó là phải chọn đúng chất chỉ thị, nếu điều kiện này không được tuân theo thì không thể nhận được những kết quả phân tích chính xác ngay cả khi các giai đoạn phân tích khác được tiến hành cẩn thận.

Khoảng chuyển màu của chất chỉ thị được chọn phải nằm trong bước nhảy pH (hay bước nhảy chuẩn độ) của hệ đã cho; còn chỉ số chuẩn độ (pT) của chất chỉ thị phải trùng với pH ở điểm tương đương.

Vì vậy khi chọn chất chỉ thị, trước tiên ta phải tính toàn khoảng pH của dung dịch, trong đó có bước nhảy pH, sau đó mới chọn xem chất chỉ thị nào có khoảng pH chuyển màu nằm trong bước nhảy pH đã tính.

Ngoài ra, cũng cần chú ý tới ảnh hưởng của các yếu tố đặc trưng của đường cong chuẩn độ như chất chỉ thị metyl da cam chỉ dùng được khi chuẩn độ dung dịch HCl 0,1N và 1N, còn khi chuẩn độ dung dịch axit 0,01N thì không dùng được.

Bảng 1 dưới đây trình bày đặc tính và cách pha chế một số loại chất chỉ thị axit-bazo trong môi trường nước thường gặp. Các số liệu chi tiết và đầy đủ về các chất chỉ thị có thể được tìm thấy trong các sổ tay hóa học.

Bảng 1: : Một số chất chỉ thị axit – bazơ trong môi trường nước thường gặp

TT	Chất chỉ thị	Khoảng pH	Màu của dạng		Cách pha
			<i>axit</i>	<i>bazơ</i>	
1.	Metyl tím	0,0 – 1,6	Vàng	Tím	0,05% trong nước
2.	Cresol đỏ	0,2 – 1,8	Đỏ	Vàng	0,1g trong 26,2ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
3.	Thylmol xanh	1,2 – 2,8	Đỏ	Vàng	0,1g trong 21,5ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
4.	Cresol tia	1,2 – 2,8	Đỏ	Vàng	0,1g trong 26,2ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
5.	Dinatri erythrosine	2,2 – 3,6	Da cam	Đỏ	0,1% trong nước
6.	Methyl da cam	3,1 – 4,4	Da cam	Vàng	0,01% trong nước
7.	Congo đỏ	3,0 – 5,0	Tím	Đỏ	0,1% trong nước
8.	Ethyl da cam	3,4 – 4,8	Da cam	Vàng	0,1% trong nước
9.	Bromocresol xanh	3,8 – 5,4	Vàng	Xanh	0,1g trong 14,3ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
10.	Methyl đỏ	4,8 – 6,0	Đỏ	Vàng	0,02g trong 60ml ethanol, thêm 40ml nước
11.	Chlorophenol đỏ	4,8 – 6,4	Vàng	Đỏ	0,1g trong 23,6ml NaOH 0,01M, thêm ~225ml nước
12.	Bromocresol tia	5,2 – 6,8	Vàng	đỏ tia	0,1g trong 18,5ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
13.	<i>p</i> -Nitrophenol	5,6 – 7,6	Không màu	Vàng	0,1% trong nước
14.	Litmus	5,0 – 8,0	Đỏ	Xanh	0,1% trong nước
15.	Bromthymol xanh	6,0 – 7,6	Vàng	Xanh	0,1g trong 16ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
16.	Phenol đỏ	6,4 – 8,0	vàng	đỏ	0,1g trong 28,2ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
17.	Đỏ trung tính	6,8 – 8,0	Đỏ	Vàng	0,01g trong 50ml ethanol + 50ml nước
18.	Cresol đỏ	7,2 – 8,8	Vàng	Đỏ	0,1g trong 26,2ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
19.	α -naphtholphthalein	7,3 – 8,7	Hồng	Xanh mạ	0,1g trong 50ml ethanol, 50ml nước
20.	Cresol tia	7,6 – 9,2	Vàng	Đỏ tia	0,1g trong 26,2ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
21.	Thylmol xanh	8,0 – 9,6	Vàng	Xanh	0,1g trong 21,5ml NaOH 0,01M sau đó thêm ~225ml nước
22.	Phenolphthalein	8,0 – 9,6	Không màu	Đỏ	0,05g trong 50ml ethanol + 50ml nước
23.	Thylmolphtalein	8,3 – 10,5	Không màu	Xanh	0,04g trong 50ml ethanol + 50ml nước
24.	Alizarin vàng	10,1 – 12,0	Vàng	Đỏ cam	0,01% trong nước
25.	Nitramine	10,8 – 13,0	Không màu	Cam sẫm	0,1g trong 70ml ethanol + 30ml nước
26.	Tropeolin O	11,1 – 12,7	Vàng	Da cam	0,1% trong nước
27.	Orange G	11,5 – 14,0	Vàng	Đỏ	0,1% trong nước
28.	Indigocacmin	11,6 – 14,0	Xanh tím	Vàng	0,25g trong 50ml ethanol + 50ml nước

II. Chất chỉ thị cho chuẩn độ axit-bazơ trong môi trường không nước

Bảng 2: Một số chất chỉ thị axit-bazơ trong môi trường không nước

TT	Chất chỉ thị	Dung môi	Lượng dùng	Sự đổi màu	Chất cần xác định
1.	Azo tím	Piridin	0,1%	Da cam – Xanh	Phenol, enol, imit
2.	p-Aminoazo-bezen	Cloroform	0,1%	Vàng – Đỏ	Resorsin
3.	Benzoinayrain	axit axetic	0,1%	Vàng – Tím	Axit amin
4.	Bromcresol xanh	Cloroform	0,5%	Xanh mạ – Không màu	Amin bậc 1, bậc 2
5.	Bromtimol xanh	Piridin, axit axetic	0,1%	Vàng – Xanh	Axit hữu cơ
6.	Bromphenol xanh	Clobenzen, Cloroform, ethanol	0,1%	Tím – Vàng	Ancaloit, amin, sunfamit
7.	Congo đỏ	metanol, dioxan	0,1%	Đỏ – Xanh	Amin
8.	Methyl vàng	Cloroform	0,1%	Vàng – Đỏ	Amin, nicotin
9.	Methyl đỏ	Cloroform, metanol, axit axetic	0,1%	Vàng – Đỏ	photphat
10.	Methyl da cam	Axeton, metanol	0,1%	Vàng – Đỏ sẫm	Nhóm marcotic của morphin
11.	Methyl tím	Clobenzen, axit axetic	0,1%	Xanh – Vàng	dẫn xuất của antipirin
12.	Nitrophenol	Clobenzen	0,1%	Vàng – Không màu	Bazơ hữu cơ
13.	p-oxyazobezzen	Axeton	0,1%	Không màu – Vàng	Axit cacboxylic
14.	Phenol đỏ	Ethanol	0,1%	Đỏ – Vàng	Axit formic

III. Chất chỉ thị cho chuẩn độ oxy hóa – khử

“Chất chỉ thị oxy hoá khử là những chất hữu cơ có khả năng oxy hoá - khử, màu của dạng oxy hoá khác màu của dạng khử. Trong dung dịch nó có thể đổi màu theo điện thế ở những giá trị xác định”.

$$\text{Ind}_{\text{Ox}} + ne = \text{Ind}_{\text{Kh}}$$

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]}$$

Màu của chất chỉ thị được quyết định bởi tỉ số nồng độ 2 dạng $[\text{Ind}_{\text{Ox}}]/[\text{Ind}_{\text{Kh}}]$. Khi E_{dd} thay đổi làm cho tỉ số này thay đổi thì màu của chất chỉ thị cũng thay đổi.

Thường thì ta thấy màu dạng oxy hóa khi $[\text{Ind}_{\text{Ox}}]$ gấp 10 lần $[\text{Ind}_{\text{Kh}}]$ và ngược lại.

$$\text{Tức là } \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]} \geq 10 : \text{màu của Ind}_{\text{Ox}} \rightarrow E_{\text{dd}} \geq E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n}$$

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Kh}}]} \leq \frac{1}{10} : \text{màu của Ind}_{\text{Kh}} \rightarrow E_{\text{dd}} \leq E_{\text{Ind}}^0 - \frac{0,059}{n}$$

Khoảng $E_{\text{Ind}}^0 \pm \frac{0,059}{n}$ gọi là khoảng điện thế đổi màu của chất chỉ thị oxy hoá - khử.

$$\begin{array}{c|c|c} \text{Ind}_{\text{Kh}} & \text{Khoảng đổi màu} & \text{Ind}_{\text{Ox}} \\ \hline E^0_{\text{Ind}} - \frac{0,059}{n} & & E^0_{\text{Ind}} + \frac{0,059}{n} \end{array} \quad E$$

Thực tế giá trị $\frac{0,059}{n}$ khá nhỏ nên coi như chất chỉ thị đổi màu qua E^0 .

$$\begin{array}{c|c|c} \text{Ind}_{\text{Kh}} & & \text{Ind}_{\text{Ox}} \\ \hline & E^0 & \end{array} \quad E$$

Bảng 3: Một số chất chỉ thị oxy hóa – khử thường gặp

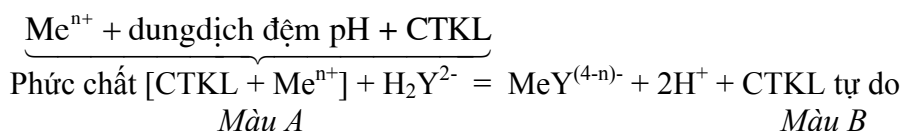
TT	Chất chỉ thị	E^0 (V)	Màu của dạng		Cách pha
			oxy hóa	khử	
1.	2,2 dipiridyl (phức với Ru)	+1,33	Không màu	Vàng	Trong HNO ₃ 1M
2.	o-nitrophenantrolin+FeSO ₄	+1,25	Xanh nhạt	Đỏ	Trong H ₂ SO ₄ 1N
3.	2,2 dipiridyl (phức với Fe ²⁺)	+1,14	Xanh nhạt	Đỏ	Trong H ₂ SO ₄ 1N
4.	Xylenol xanh BC	+1,09	Đỏ	Vàng	1% trong etanol
5.	Axit phenylantranilic	+1,08	Tím đỏ	Không màu	0,1g chỉ thị trong 100ml Na ₂ CO ₃ 0,2% đun nóng
6.	Feroiin	+1,06	Xanh nhạt	Đỏ	1,63g chỉ thị+0,7g FeSO ₄ trong 100ml nước
7.	p-Nitrophenylamin	+1,06	Tím	Không màu	1% trong etanol 96%
8.	Natri diphenylaminsunfonat	+0,84	Tím	Không màu	0,1% trong nước
9.	Diphenylamin	+0,76	Xanh tím	Không màu	0,1% trong H ₂ SO ₄ đun nóng
10.	Metylen xanh	+0,36	Xanh da trời	Không màu	0,2g chỉ thị trong 100ml nước

IV. Chất chỉ thị cho chuẩn độ Complexon

Trong phương pháp complexon, người ta thường dùng các chất chỉ thị có khả năng tạo với ion kim loại phức có màu khác với màu riêng của chất chỉ thị. Chất đó được gọi là chất chỉ thị kim loại. Như vậy phép chuẩn độ ion kim loại bằng EDTA gồm 2 giai đoạn sau:

- Phản ứng giữa ion kim loại tự do và complexon.
- Phản ứng giữa complexon và ion kim loại trong phức.

Cơ chế chuyển màu:



Chất chỉ thị nguyên chất rất khó sử dụng vì chỉ cần một lượng nhỏ đôi khi đã làm cho màu dung dịch quá đậm, không thể quan sát được sự đổi màu tại điểm tương đương. Để dễ sử dụng người ta phải pha loãng chúng bằng những hóa chất khác nhau.

Bảng 4: Một số chất chỉ thị thường gặp trong chuẩn độ complexon

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	pH, điều kiện	Sự thay đổi màu	Cách pha
1	2	3	4	5	6
1	Murexide	Ca ²⁺ Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ Ag ²⁺	>12; NaOH ~8; NH ₃ 10-11,5; NH ₃	Đỏ → Tím Da cam → Tím Đỏ → Xanh tím	0,25% trộn với NaCl tinh thể
2	Eriocrom đen T	Al ³⁺ , đất hiếm Ba ²⁺ , Ca ²⁺ Bi ³⁺ Cd ²⁺ , Co ³⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺ Ga ³⁺ Hg ²⁺ Mn ²⁺ Ni ²⁺ , Pb ²⁺ Tl ³⁺ V ⁴⁺	7-8; chuẩn ngược bằng muối kẽm có pyridin 10; có mặt complexonat magie; đệm amôn 9-10; chuẩn ngược bằng muối kẽm 10; NH ₃ ; chuẩn ngược bằng muối Mn chuẩn ngược bằng muối kẽm có pyridin 6,5-9,5; chuẩn ngược bằng muối kẽm 9-10; thêm complexonat magie 10, thêm hydroxylamin 10, chuẩn ngược bằng muối kẽm 10, chuẩn ngược bằng muối magie 10, chuẩn ngược bằng muối Mn	Đỏ nho → Xanh	0,1% trộn với NaCl (KNO ₃) tinh thể
3	Bromopyrogallol đỏ (PBR)	Đất hiếm Bi ³⁺ Pb ²⁺ Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Pd ²⁺ , Tl ³⁺ , Fe ³⁺ , In ³⁺ , Ga ³⁺	6-7 2-3; HNO ₃ 5-6 9, đệm amôn 10, đệm amôn, chuẩn ngược bằng muối chì hoặc bitmut	Xanh → Đỏ Đỏ → Vàng cam Xanh tím → Đỏ Xanh → Đỏ nho	0,5% trong ethanol 50%
4	Xylenol da cam	Bi ³⁺ Th ⁴⁺ Zn ⁴⁺ Se ²⁺ Zn ²⁺ Hg ²⁺ , Tl ³⁺ Cd ²⁺ , Fe ²⁺ Co ²⁺ Đất hiếm Zn ²⁺ Pb ²⁺ Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ⁴⁺ , U ⁴⁺ , VO ²⁺	1-3, HNO ₃ 1,7-3,5; HNO ₃ HNO ₃ 1M; 90°C 2,2-5 3-3,5; đệm axetac 4-5; đệm axetac 5-6; đệm urotropin 5-6; đệm urotropin; 80°C 5-6; đệm urotropin 5-6; đệm axetac 5; đệm axetac Chuẩn ngược với muối Th ⁴⁺	Đỏ → Vàng Đỏ tím → Vàng Đỏ → Vàng Xanh tím → Vàng	0,5% trong ethanol
5	Canxon	Ca ²⁺ Cd ²⁺ Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	14,5; NH ₃ 12,5-13; NaOH 11,5; NH ₃ 10, đệm amôn	Hồng → Xanh	Trộn với Na ₂ SO ₄ tinh thể (1/100)

1	2	3	4	5	6
6	(Piridin-2-azo) 1-naphatol-2 (PAN)	Bi ³⁺	1-3; HNO ₃	Đỏ→Vàng xanh	0,1% trong ethanol 96%
		Cd ²⁺	5-6; đệm axetic	Hồng→Vàng xanh	
		Cu ²⁺	3-5; đệm axetac; ~80°C	Tím → Vàng	
		In ³⁺	2,3-2,5; đệm axetac	Đỏ → Vàng	
		Ni ²⁺	4; metanol 25%; ~60°C	Tím → Vàng	
		Th ⁴⁺	2-3,5; HNO ₃		
	Al ³⁺ , Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Ga ³⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Mo ⁵⁺ , Ni ⁺ , Pb ²⁺ , đất hiếm	Chuẩn ngược bằng muối Cu ²⁺	Đỏ → Vàng		
7	(Piridin-2-azo)-4 resorsin (PAR)	Bi ³⁺	1-2; HNO ₃	Đỏ → Vàng	0,1% trong nước
		Tl ³⁺	1,7		
		In ³⁺	2,3-2,5; ở ~70°C		
		Hg ²⁺	3-6	Đỏ → Da cam	
		Cd ²⁺	6-11,5; đệm NH ₃	Đỏ → Vàng	
		Cu ²⁺	5; đệm axetac 11,5; đệm NH ₃	Đỏ → Vàng hoặc Xanh	
		Mn ²⁺	9; đệm NH ₃	Đỏ → Vàng	
		Ni ²⁺	5; đệm axetac; ~90°C		
		Pb ²⁺	5-9,6; đệm urotropin		
		đất hiếm	6; đệm urotropin		
		Y ³⁺ , Zn ²⁺	5-11; đệm urotropin		
8	Axit sunfosalixilic	Fe ³⁺	2-3; đệm axetac	Đỏ → Vàng	5% trong nước
9	Eriocrom xanh đen B	Ca ²⁺ , Cd ²⁺	11,5; NH ₃	Đỏ → Xanh	0,4% trong methanol
		Mg ²⁺ , Zn ²⁺	10; đệm amoniac	Đỏ → Xanh	
		V ⁴⁺	HCl 0,01-0,2M	Xanh → Đỏ	
		Zr ⁴⁺	HCl 0,01-0,5M; metanol 50%	Xanh → Đỏ	
10	Metylthymol xanh	Ba ²⁺ , Sr ²⁺	10-11; đệm amoniac	Xanh → Xám	Trộn với KNO ₃ rắn (1/100) hoặc 0,1%
		Ca ²⁺	12; NH ₃ hoặc NaOH		
		Mg ²⁺	10-11,5; đệm amoniac		
		Bi ³⁺	1-3; HNO ₃	Xanh → Vàng	
		Cd ²⁺ , Co ²⁺	5-6; đệm urotropin		
		Cu ²⁺	11,5; NH ₃	Xanh → Không màu hoặc xám	
		Fe ²⁺	4,5-6,5; đệm urotropin		
		Hg ²⁺	6; đệm urotropin	Xanh → Vàng	
		In ³⁺	3-4; đệm axetac		
		Mn ²⁺	6-6,5; đệm urotropin 11,5; đệm NH ₃		
		Pb ²⁺	6; đệm urotropin		
		Đất hiếm	6; đệm urotropin		
		Sn ²⁺	5,5-6; piridin+axetac+F ⁻		
		Zn ²⁺	6-6,5; đệm urotropin 12; NH ₃		
		Zr ⁴⁺	1-2; axit cloaxetic; ~90°C		
Ga ³⁺ , In ³⁺	4,5-6; đệm axetac	mất màu huỳnh quang			
11	Zincon	Zn ²⁺	9-10; đệm amoniac	Xanh → Vàng	0,130g chỉ thị và 2ml NaOH 1M trong 100ml nước
		Ca ²⁺ , Ge ⁴⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , In ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺	9-10; chuẩn ngược bằng muối kẽm		

V. Chất chỉ thị hấp phụ

Chất chỉ thị hấp phụ là những chất hữu cơ yếu, trong dung dịch có thể phân ly thành ion. Màu dạng ion của chất chỉ thị hấp phụ khi ở trạng thái tự do khác màu khi nó bị hấp phụ lên bề mặt kết tủa.

Bảng 5: Một số chất chỉ thị hấp phụ thường gặp

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	Ion chuẩn độ	Sự thay đổi màu	Cách pha
1	Alizarin đỏ S	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Pb^{2+}	Vàng \rightarrow đỏ hồng	0,4 ÷ 1% trong nước
2	Bengal hồng A	I^- (với sự có mặt của Cl^-)	Ag^+	Hồng \rightarrow tím	0,5 % trong nước
3	Bromcresol xanh	Cl^-	Ag^+	Tím \rightarrow xanh	1% trong etanol 20%
4	Bromphenol xanh	Cl^- , Br^- , SCN^- , I^-	Ag^+	Vàng \rightarrow xanh	1% trong etanol 20%
5	Diphenylamin	Zn^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Xanh \rightarrow xanh lá mạ	1% trong H_2SO_4 96%
6	Diphenylcacbazit	SCN^- ,	Ag^+ ,	Đỏ \rightarrow tím	0,1% trong etanol 96%
		Cl^- , Br^-	Hg^{2+}	Không màu \rightarrow tím	
7	Diphenylcacbazon	Cl^-	Ag^+	Đỏ sáng \rightarrow tím	0,2% trong ethanol 96%
		Br^- , I^-		Vàng \rightarrow xanh lá mạ	
		SCN^-		Đỏ \rightarrow xanh	
8	Công gô đỏ	Cl^-	Ag^+	Đỏ \rightarrow xanh	0,1% trong nước
		Br^- , I^-			
9	Flureocin (muối Na)	Cl^-	Ag^+	Vàng xanh \rightarrow hồng	0,2% trong nước hoặc ethanol
		Br^- , SCN^-			
		I^-		Vàng xanh \rightarrow da cam	
10	Fucsin (Rosanilin)	Cl^-	Ag^+	Đỏ tím \rightarrow hồng	1% trong ethanol 96%
		Br^- , I^-		Da cam \rightarrow hồng	
		SCN^-		Xanh \rightarrow hồng	
11	Eosin	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	Da cam \rightarrow hồng sẫm	0,5% trong nước hoặc ethanol 65%
12	Erytrosin	MnO_4^{2-} , I^-	Pb^{2+}	Da cam \rightarrow đỏ sẫm	0,5% trong nước
13	Rolamin 6 G	Ag^+	Cl^- , Br^-	Vàng đỏ \rightarrow đỏ tím	0,1% trong nước

CÁC BÀI THÍ NGHIỆM

Bài 4

PHA CHẾ VÀ CHUẨN ĐỘ DUNG DỊCH HCl

Axit HCl đặc là chất dễ bay hơi và hấp thụ hơi nước có trong không khí. Vì vậy không thể lấy một thể tích xác định dung dịch HCl đặc bán ở thị trường để pha một dung dịch HCl có nồng độ chính xác đã định trước, mà sau khi pha chế cần phải xác định lại nồng độ của dung dịch đó.

Muốn thể cần dùng những chất tinh khiết, có thể cân hoặc pha chế thành dung dịch có nồng độ chính xác định trước rồi dùng chất này để xác định nồng độ dung dịch HCl – Những chất như thế gọi là chất gốc (chất khởi đầu hay chất cơ sở)

Thường người ta dùng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (borax) hoặc Na_2CO_3 , nhưng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ là chất thông dụng hơn vì dễ tinh chế, phân tử lượng lớn trong khi Na_2CO_3 khó tinh chế, dễ hút ẩm và phân tử lượng bé.

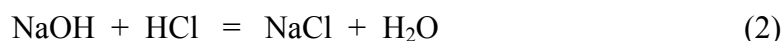
I. Cơ sở phương pháp

Khi hòa tan vào nước, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bị thủy phân:



H_3BO_3 là axit yếu, NaOH là kiềm mạnh do đó dung dịch borax có tính chất kiềm mạnh, có thể định phân bằng các axit, ví dụ bằng HCl

Khi tác dụng với HCl phản ứng xảy ra:



Gộp hai phản ứng (1) và (2) ta có



ở điểm tương đương, dung dịch chứa hỗn hợp NaCl và H_3BO_3 , pH được xác định theo axit yếu H_3BO_3 , tính ra pH ≈ 5 .

Bởi vậy chất chỉ thị tốt nhất để xác định điểm tương đương là metyl đỏ (pT = 5,5). Cũng có thể dùng metyl da cam (pT = 4) và tính ra chỉ số định phân của chất này vẫn nằm trong bước nhảy pH.

II. Cách xác định

1. Pha chế dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ là chất kết tinh ngậm 10 phân tử nước ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Tính lượng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cần lấy để pha 200ml dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1N:

$$\text{Đương lượng gam của } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{M}{2} = \frac{381,4}{2} = 190,7g$$

Lượng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cần lấy để pha 200ml dung dịch 0,1N: $190,7 \times 0,1 \times 0,2 = 3,814g$

Cân một lượng chính xác $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ trong khoảng 3~4g (*không nhất thiết phải cố cân cho đúng lượng đã tính trên*) cho vào cốc có mỏ 100ml, thêm nước cất, đun nhẹ cho tan hết. Chuyển dung dịch vào bình định mức 200ml, tráng cốc nhiều lần bằng nước cất và đổ tất cả vào bình định mức. Sau đó thêm cẩn thận nước cất vào bình định mức cho đến vạch mức. Xáo trộn đều dung dịch.

Từ lượng cân thực tế tính lại nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

2. Pha chế dung dịch $\text{HCl} \approx 0,1\text{N}$

Axit HCl đặc có $d = 1,19\text{g/ml}$, chứa ~38% HCl nguyên chất.

Từ đó tính thể tích HCl đặc cần lấy để pha một thể tích định trước dung dịch $\text{HCl} \approx 0,1\text{N}$.

Dùng một cốc có mỏ (dung tích tùy theo thể tích cần pha chế), thêm vào đó lượng nước cất cần thiết. Dùng một ống đong nhỏ lấy thể tích HCl đặc cần thiết đã tính, cho vào cốc nước cất, khuấy đều (làm trong tủ hút hơi độc). Rót sang bình chứa.

Để pha được 1lít HCl 0,1N cần lấy khoảng 8ml HCl đặc

3. Xác định nồng độ dung dịch HCl

Rửa sạch buret, dùng 10~15ml dung dịch HCl đã pha tráng buret và tráng cốc đựng dung dịch HCl. Sau đó đổ dung dịch HCl vào buret, chỉnh đến vạch 0. Chú ý để trong phần đuôi của buret không còn bọt khí.

Dùng pipet lấy chính xác 10,00ml dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ cho vào bình nón đã rửa sạch, thêm 1~2 giọt chất chỉ thị metyl đỏ.

Mở khóa buret cho dung dịch HCl nhỏ từ từ xuống bình đựng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, lắc đều. Khi dung dịch trong bình nón đột ngột chuyển từ màu vàng sang màu hồng thì kết thúc định phân. Ghi thể tích HCl đã dùng.

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- HCl đặc 38% ($d=1,19\text{g/ml}$)
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết phân tích ($M=381,37$)
- Dung dịch metyl đỏ (0,1% trong cồn)
- Bình định mức có dung tích 200ml
- Buret, pipet, ống đong, cốc có mỏ, bình nón, thìa khuấy

Câu hỏi và bài tập

- 1) Viết các phản ứng xảy ra trong quá trình định phân $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bằng HCl.
- 2) Tính pH của dung dịch H_3BO_3 nồng độ 0,1M biết $\text{pK}_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 9,24$.
- 3) Tại sao trong trường hợp định phân (pK_1) này người ta dùng metyl đỏ làm chất chỉ thị?
- 4) Tính số ml HCl đặc $d = 1,19\text{g/ml}$; 38% cần thiết để pha 250ml dung dịch HCl 0,1N.
- 5) Cần lấy bao nhiêu ml HNO_3 đặc $d=1,4\text{g/ml}$; 68% để pha 5 lít dung dịch HNO_3 0,1N?

(ĐS: Khoảng 33,1ml.)

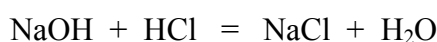
Bài 5

XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH NaOH BẰNG DUNG DỊCH HCl

Ở thể rắn, NaOH rất dễ hút ẩm trong không khí, dung dịch NaOH hấp thụ CO_2 trong không khí tạo thành Na_2CO_3 . Bởi vậy không thể pha dung dịch NaOH có nồng độ chính xác định trước theo lượng cân. Hơn nữa sau khi đã pha chế và xác định nồng độ trong từng thời gian bảo quản, trước khi dùng người ta phải xác định lại nồng độ của nó.

I. Cơ sở của phương pháp

Dùng dung dịch HCl đã biết nồng độ chính xác làm dung dịch chuẩn để xác định nồng độ dung dịch NaOH theo phản ứng:



Đây là trường hợp định phân một bazơ mạnh bằng một axit mạnh, có thể dùng metyl đỏ, metyl da cam hay phenolphthalein làm chất chỉ thị.

II. Cách xác định

Nạp dung dịch HCl đã biết chính xác nồng độ vào buret.

Dùng pipet lấy chính xác 10,00ml dung dịch NaOH cho vào bình nón 100ml, thêm 2~3 giọt chất chỉ thị metyl da cam rồi định phân bằng dung dịch HCl cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu da cam. Ghi thể tích dung dịch HCl đã dùng.

Lại lấy chính xác 10,00ml dung dịch NaOH cho vào bình nón sạch, thêm 7~8 giọt chất chỉ thị phenolphthalein rồi tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch HCl cho tới khi toàn bộ dung dịch chuyển từ màu hồng sang không màu thì dừng quá trình chuẩn độ. Ghi thể tích HCl tiêu tốn.

So sánh thể tích HCl tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ với 2 chất chỉ thị ở trên. Nhận xét kết quả thu được.

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch NaOH cần xác định nồng độ
- Dung dịch HCl
- Chất chỉ thị metyl da cam và phenolphthalein
- Các dụng cụ cần thiết cho phân tích thể tích

Câu hỏi và bài tập

1) Tại sao khi dùng metyl đỏ và phenolphthalein làm chất chỉ thị trong trường hợp định phân dung dịch NaOH đã tiếp xúc lâu với không khí bằng dung dịch HCl thì kết quả khác nhau?

2) Tìm nồng độ đương lượng gam và độ chuẩn của dung dịch KOH nếu lấy 0,1485g axit succinic $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ hòa tan rồi định phân bằng dung dịch KOH thì hết 25,20ml dung dịch KOH?

(ĐS: 0,1005N)

3) Cho 9,777g axit nitric đậm đặc vào nước pha loãng thành 1lít. Để định phân 25ml dung dịch NaOH 0,1040N cần 25,45ml dung dịch HNO_3 vừa pha trên. Tính nồng độ phần trăm của dung dịch HNO_3 đậm đặc.

(ĐS: 65,85%)

4) Tính số gam H_3PO_4 có trong dung dịch, nếu khi định phân dung dịch đó bằng dung dịch NaOH 0,2000N dùng phenolphthalein làm chất chỉ thị thì tốn hết 25,50ml dung dịch NaOH.

(ĐS: 0,2499g)

Bài 6

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Na_2CO_3 TRONG Na_2CO_3 KỸ THUẬT

I. Cơ sở phương pháp

Phương pháp trung hòa là phương pháp cơ bản được lựa chọn để xác định hàm lượng natri cacbonat.



Có hai điểm tương đương quan sát được trên đường chuẩn độ Na_2CO_3 . Tại điểm tương đương đầu tiên, tương ứng với phản ứng chuyển cacbonat thành hydrogen cacbonat, pH của dung dịch cỡ 8,3; tại điểm tương đương thứ hai khi sản phẩm của phản ứng là axit cacbonic và cacbon dioxit, pH của dung dịch cỡ 3,8. Điểm tương đương thứ hai được lựa chọn để định lượng cacbonat do bước nhảy pH ở đây lớn hơn nhiều so với điểm tương đương thứ nhất. Để phép xác định được chính xác hơn người ta tiến hành đun sôi nhẹ dung dịch trong thời gian ngắn nhằm loại ra các sản phẩm trung gian của phản ứng đó là axit cacbonic và cacbon dioxit. Thao tác này sẽ làm thay đổi nhiều pH của dung dịch và có thể làm thay đổi màu của dung dịch.



Chất chỉ thị được lựa chọn cho phản ứng chuẩn độ là bromocresol xanh hoặc metyl da cam.

Một cách khác cũng hay được sử dụng đó là cho dư một lượng axit chuẩn sau đó chuẩn độ ngược bằng dung dịch kiềm chuẩn.

II. Cách tiến hành

Sấy khô mẫu Na_2CO_3 ở 110°C trong khoảng 2 giờ, làm nguội về nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm.

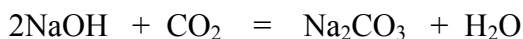
Cân chính xác một lượng mẫu (khoảng 0,2g) cho vào bình nón 250ml rồi hoà tan hoàn toàn bằng khoảng 50ml nước cất. Thêm vào đó 2~3 giọt chất chỉ thị bromocresol xanh rồi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn HCl 0,10N cho tới khi toàn bộ mẫu xanh lam của dung dịch chuyển thành màu xanh lá cây. Đun sôi dung dịch khoảng 2~3 phút, rồi làm nguội về nhiệt độ phòng (màu của dung dịch sẽ chuyển từ màu xanh lá cây về màu xanh lam, nếu màu sắc không đổi chứng tỏ đã chuẩn độ dư axit) rồi tiếp tục chuẩn tới khi toàn bộ dung dịch có màu xanh lá cây.

Tính hàm lượng phần trăm natri cacbonat có trong mẫu.

Bài 7

XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ NaOH VÀ Na_2CO_3 TRONG HỖN HỢP

Các chất kiềm hấp thụ CO_2 trong không khí chuyển thành muối cacbonat tương ứng:



Do đó dung dịch NaOH luôn luôn chứa Na_2CO_3 . Có những trường hợp phải biết hàm lượng riêng của NaOH và Na_2CO_3 để giải quyết vấn đề này có thể dùng 2 phương pháp:

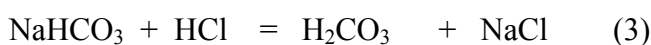
Phương pháp 1: dựa trên việc xác định 2 điểm tương đương trên đường định phân Na_2CO_3 .

Phương pháp 2: định phân dung dịch NaOH sau khi kết tủa CO_3^{2-} bằng ion Ba^{2+} .

Phương pháp 1

I. Cơ sở của phương pháp

Dùng dung dịch chuẩn HCl cho tác dụng với hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 , phản ứng xảy ra lần lượt như sau:



Khi định phân hỗn hợp $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, lúc kết thúc phản ứng (1) và (2) pH của dung dịch khoảng 8,3 (xem cách tính pH của chất lưỡng tính). Nếu trong dung dịch có mặt chất chỉ thị phenolphthalein thì ở thời điểm này chất chỉ thị sẽ mất màu hồng.

Tiếp tục cho HCl tác dụng, khi phản ứng (3) kết thúc, toàn bộ NaHCO_3 chuyển thành H_2CO_3 , pH của dung dịch khoảng 3,8 (xem cách tính pH của dung dịch đa axit). Lúc đó nếu trong dung dịch có mặt chất chỉ thị metyl da cam thì màu của nó sẽ chuyển từ vàng sang da cam.

Như phần lý thuyết đã chỉ rõ, H_2CO_3 có hằng số K_1 , K_2 mà tỷ số $\frac{K_1}{K_2} < 10^4$ bước nhảy

pH ở điểm tương đương thứ nhất (tạo thành NaHCO_3) không đủ lớn, bởi vậy việc đổi màu của chất chỉ thị ở điểm này cũng không rõ ràng và do đó việc xác định điểm tương đương kém chính xác.

Một trong những nguyên nhân làm giảm độ chính xác của phép xác định còn do sự hấp thụ CO_2 trong không khí (hoặc trong nước), vì thế mà một phần NaOH biến thành Na_2CO_3 ngay trong khi định phân. Vì thế, khi phân tích cần:

- Pha loãng dung dịch bằng nước không chứa CO_2
- Định phân ngay khi lấy hỗn hợp
- Khi gần kết thúc định phân (với chất chỉ thị phenolphthalein) thêm HCl tương đối chậm để tránh tạo thành H_2CO_3 tự do
- Dùng lắc dung dịch quá mạnh (nếu không, sẽ tăng cường sự hấp thụ CO_2)
- Dùng một lượng phenolphthalein tương đối lớn (8~10 giọt), nếu dùng ít quá thì chất chỉ thị có thể mất màu sớm trước điểm tương đương do phenolphthalein nhạy với CO_2 .

II. Cách xác định

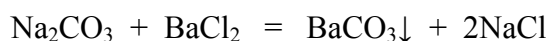
Dùng pipet lấy chính xác 10,00ml hỗn hợp NaOH+ Na_2CO_3 cho vào bình nón, thêm 7~8 giọt dung dịch chất chỉ thị phenolphthalein rồi định phân bằng dung dịch HCl 0,1N cho đến khi mất màu hồng. Đọc và ghi thể tích dung dịch HCl tiêu tốn. Thêm tiếp vào dung dịch 1~2 giọt chất chỉ thị metyl da cam, dung dịch sẽ có màu vàng. Chuẩn độ tiếp cho đến khi dung dịch từ màu vàng chuyển sang màu da cam. Đọc và ghi thể tích HCl đã dùng.

Phương pháp 2

I. Cơ sở của phương pháp

Dùng dung dịch HCl 0,1N định phân hỗn hợp NaOH+ Na_2CO_3 , dùng metyl da cam làm chất chỉ thị. Ta biết được thể tích dung dịch HCl tiêu tốn để tác dụng với toàn bộ NaOH và Na_2CO_3

Sau đó lấy một mẫu khác, kết tủa CO_3^{2-} bằng dung dịch BaCl_2 , CO_3^{2-} sẽ tạo kết tủa BaCO_3



Dung dịch còn lại là NaOH. Không cần lọc kết tủa, dùng HCl định phân dung dịch với chất chỉ thị phenolphthalein, biết được thể tích dung dịch HCl cần tác dụng với riêng NaOH.

Từ đó suy ra thể tích dung dịch HCl cần tác dụng với Na_2CO_3 , phương pháp này chính xác hơn phương pháp 1.

II. Cách xác định

Dùng pipet lấy chính xác 10,00ml dung dịch hỗn hợp NaOH+Na₂CO₃ cho vào bình nón, thêm 1~2 giọt chất chỉ thị metyl da cam rồi định phân bằng dung dịch HCl cho đến khi dung dịch có màu da cam. Ghi thể tích HCl tiêu tốn (V₁).

Lại lấy chính xác 10,00ml dung dịch hỗn hợp như trên, cho vào bình nón sạch, thêm 5~7ml dung dịch BaCl₂ 5% và 8~10 giọt chất chỉ thị phenolphthalein. Không cần lọc kết tủa, định phân dung dịch bằng dung dịch HCl cho đến khi mất màu. Ghi thể tích HCl tiêu tốn cho phép định phân này (V₂).

(V₁ – V₂) chính là thể tích dung dịch HCl tác dụng với Na₂CO₃.

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch hỗn hợp NaOH + Na₂CO₃
- Dung dịch HCl 0,1N
- Dung dịch BaCl₂ 5%
- Chất chỉ thị phenolphthalein, metyl da cam
- Các dụng cụ cần thiết cho việc phân tích thể tích.

Câu hỏi và bài tập

1) Tại sao phương pháp xác định NaOH và Na₂CO₃ trong cùng một dung dịch bằng HCl với 2 chất chỉ thị không chính xác?

2) Trong phương pháp thứ 2, nếu sau khi kết tủa CO₃²⁻ bằng BaCl₂, chuẩn độ dung dịch NaOH còn lại bằng HCl với chất chỉ thị phenolphthalein thì không cần lọc kết tủa (BaCO₃) nếu dùng chất chỉ thị metyl da cam có được không? Giải thích.

3) Tính lượng KOH và K₂CO₃ trong một mẫu sản phẩm KOH kỹ thuật nếu sau khi hòa tan mẫu, chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch HCl 0,09500N với chất chỉ thị phenolphthalein thì hết 22,40ml còn với chất chỉ thị metyl da cam thì hết 25,80ml dung dịch HCl.

(ĐS: 0,046g K₂CO₃ và 0,1013g KOH)

4) Khi định phân 25,00ml hỗn hợp Na₂CO₃ và NaHCO₃ bằng dung dịch H₂SO₄ 0,1200N với chất chỉ thị phenolphthalein thì hết 9,46ml còn với chất chỉ thị metyl da cam thì hết 24,80ml dung dịch H₂SO₄ nói trên.

Tính số gam Na₂CO₃ và NaHCO₃ trong 250ml dung dịch hỗn hợp nói trên.

(ĐS: 1,203g Na₂CO₃ và 0,5989g NaHCO₃)

5) Sau khi hòa tan 1 mẫu CaCO₃ vào 50,00ml dung dịch HCl 0,200N, người ta cần dùng 10,00ml dung dịch NaOH để chuẩn độ lượng dư HCl. Biết rằng để chuẩn độ 25,00ml dung dịch HCl nói trên cần 24,00ml dung dịch NaOH. Tính số gam CaCO₃ có trong mẫu phân tích.

(ĐS: 0,3962g)

Bài 8

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG AXIT CÓ TRONG DẤM VÀ RƯỢU VANG

I. Cơ sở phương pháp

Tổng lượng axit có trong dấm hoặc rượu vang có thể xác định bằng một bazơ chuẩn theo phương pháp chuẩn độ thông thường. Tổng lượng axit xác định được trong dấm được tính theo axit axetic bởi axit này chiếm chủ yếu trong đó mặc dù cũng có những axit khác trong mẫu. Tương tự như vậy, tổng lượng axit có trong rượu vang được tính theo phần trăm axit tatric, cho dù trong mẫu còn có những axit khác.

Hàm lượng axit trong hầu hết các mẫu dấm đều vào khoảng 5% (trọng lượng/thể tích) quy ra axit axetic và các mẫu rượu vang là dưới 1% (trọng lượng/thể tích) quy ra axit tatric.

II. Cách tiến hành

– Với một mẫu dấm (*lượng axit có trong chai dấm có thể bị giảm đi nếu để ngoài không khí, do vậy mẫu lấy để phân tích phải lấy từ chai được đậy nút kín*): Dùng pipet lấy chính xác 25,0ml mẫu cho vào bình định mức 250ml rồi định mức bằng nước cất tới vạch, lắc đều. Từ bình định mức này lấy ra 50,00ml dung dịch cho vào bình nón loại 250ml rồi thêm khoảng 50ml nước cất nữa. Thêm vào đó 1~2 giọt chất chỉ thị phenolphthalein (*lượng chỉ thị có thể tăng lên để đảm bảo sự thay đổi màu có thể nhìn thấy được là dễ dàng nhất*) rồi chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M tới khi dung dịch có màu hồng (không mất màu trong khoảng 30 giây)

Tính lượng axit trong mẫu dấm theo hàm lượng phần trăm (trọng lượng/thể tích) axit axetic CH_3COOH (60,053g/mol)

– Với một mẫu rượu vang: Dùng pipet lấy chính xác 50,00ml mẫu cho vào bình nón loại 250ml rồi thêm khoảng 50ml nước cất. Thêm vào đó 1~2 giọt chất chỉ thị phenolphthalein chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,1M tới khi dung dịch có màu hồng (không mất màu sau khoảng 30 giây).

Tính lượng axit có trong mẫu rượu vang theo hàm lượng phần trăm (w/v) axit tatric $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{COOH})_2$ (150,09g/mol)

III. Hóa chất và dụng cụ

- Dung dịch NaOH 0,1M (fixanal)
- Chất chỉ thị phenolphthalein
- Các dụng cụ cần thiết cho phân tích thể tích

Bài 9

PHA CHẾ VÀ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH KMnO_4

I. Cơ sở của phương pháp Pecmanganat

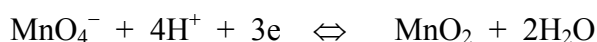
KMnO_4 là chất oxi hóa mạnh, thường được dùng để xác định nhiều loại chất khử khác nhau.

Phản ứng oxi hóa của KMnO_4 có thể tiến hành trong môi trường axit hay môi trường kiềm, nhưng phản ứng trong môi trường axit hay được dùng hơn.

Trong môi trường axit, MnO_4^- khi bị khử chuyển thành ion Mn^{2+}



Nếu lượng axit không đủ thì chỉ xảy ra phản ứng (trong môi trường axit hoặc kiềm cũng vậy).



Khi tăng nồng độ ion H^+ , phản ứng tiếp tục:



Khi dùng dung dịch KMnO_4 để chuẩn độ, sau điểm tương đương (dư KMnO_4) dung dịch có màu hồng tím, nên không cần dùng chất chỉ thị.

II. Pha chế và bảo quản dung dịch KMnO_4

Trong phòng thí nghiệm phân tích, thường pha chế dung dịch KMnO_4 có nồng độ 0,1N; 0,05N; 0,02N; 0,01N và nói chung hay dùng dung dịch KMnO_4 có nồng độ 0,05N.

KMnO_4 là chất rắn, tinh thể màu tím đen và thường có tạp chất, nhất là MnO_2 , ngoài ra vì là chất oxi hóa rất mạnh nên khi hòa tan vào nước KMnO_4 bị phân hủy bởi các chất khử có trong đó như NH_3 , các chất hữu cơ, bụi v.v... vì vậy sau khi pha chế xong, nồng độ dung dịch giảm dần, phải sau 7~10 ngày nồng độ mới ổn định.

Do đó không thể (và cũng không cần thiết) pha dung dịch chuẩn KMnO_4 bằng cách lấy lượng cân thật chính xác, mà sau khi pha để 7~10 ngày rồi xác định lại nồng độ của dung dịch. *(Nếu đun sôi dung dịch KMnO_4 , quá trình oxi hóa xảy ra nhanh, sau vài giờ có thể lọc bỏ kết tủa và được dung dịch KMnO_4 có nồng độ ổn định)*

Không được cho dung dịch KMnO_4 tiếp xúc với cao su, nút bấc, giấy v.v.. vì vậy muốn lọc dung dịch thì dùng chén lọc thể tích đáy xốp hoặc xiphông.

Phải bảo quản dung dịch KMnO_4 trong tối hoặc trong chai màu thẫm để tránh phản ứng xảy ra khi bị ánh sáng kích thích:



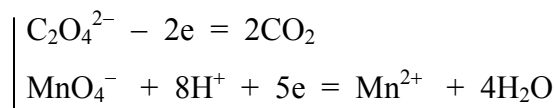
III. Cách xác định nồng độ dung dịch KMnO_4

Có thể dùng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ v.v... để xác định nồng độ dung dịch KMnO_4 , nhưng hay dùng nhất là $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vì là những chất có công thức xác định, dễ tinh chế.

Dưới đây là cách xác định nồng độ dung dịch KMnO_4 bằng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1. Cơ sở của phương pháp

Trong môi trường axit, KMnO_4 oxy hóa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ theo phản ứng:



- Điểm tương đương được xác định khi dung dịch có màu hồng nhạt (màu của KMnO_4 dư), không mất sau khoảng 30 giây.

- Phản ứng tiến hành trong môi trường H_2SO_4

- Lúc đầu phản ứng xảy ra chậm nên để tăng tốc độ phản ứng, trước khi chuẩn độ cần đun nóng dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (không đun sôi để tránh $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bị phân hủy).

2. Cách tiến hành

a) Pha chế dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05N

Cần một lượng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,05N cần thiết, ví dụ để pha 200,0ml thì lấy:

$$0,05 \times 63,03 \times 0,2 = 0,6303\text{g}$$

Cho vào cốc có mỏ sạch, thêm nước cất, đun nhẹ cho đến khi tan hết. Chuyển vào bình định mức 200ml (tráng cốc nhiều lần bằng nước cất và đổ tất cả vào bình định mức), để nguội, thêm nước cất đến vạch, xáo trộn đều dung dịch.

Tính và ghi lại nồng độ chính xác của dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vừa pha.

b) Định phân dung dịch KMnO_4 bằng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ cho vào bình nón, thêm 5~7ml H_2SO_4 6N, đun nóng trên bếp điện tới 70~80°C.

Cho dung dịch KMnO_4 lên buret – điều chỉnh tới vạch số 0 rồi cho chảy từ từ dung dịch trên buret xuống bình nón đựng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (lúc đầu cho từng giọt KMnO_4 xuống một, sau khi đã sinh ra đủ lượng Mn^{2+} làm xúc tác cho phản ứng thì có thể tăng nhanh tốc độ chuẩn độ lên) đồng thời lắc nhẹ cho tới khi toàn bộ dung dịch trong bình nón xuất hiện màu hồng nhạt, không mất màu sau khoảng 30 giây.

Lưu ý rằng khi kết thúc chuẩn độ dung dịch trong bình nón phải còn ấm (>40°C)

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch KMnO_4 cần chuẩn độ
- Tinh thể $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết phân tích (P.A)
- Dung dịch H_2SO_4 6N
- Các dụng cụ cần thiết cho phân tích thể tích.

Câu hỏi và bài tập

- 1) Tại sao không thể pha dung dịch KMnO_4 có nồng độ định trước theo lượng cân chính xác?
- 2) Giải thích các điều kiện thí nghiệm: thêm H_2SO_4 , đun nóng dung dịch, tốc độ thêm thuốc thử vào dung dịch ban đầu phải rất chậm.
- 3) Tại sao khi định phân, để lâu màu của KMnO_4 dung dịch lại biến mất.
- 4) Lấy 0,2000g mẫu quặng chứa MnO_2 , chế hóa bằng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dư và H_2SO_4 . Thể tích dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ đã lấy là 25,0ml và để chuẩn độ lượng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dư cần 20,0ml dung dịch KMnO_4 0,020N. Biết rằng 25,0ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tác dụng vừa hết 45,00ml dung dịch KMnO_4 trên. Tính % Mn trong quặng.

(ĐS: 6,87%)

Bài 10

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CANXI TRONG ĐÁ VÔI

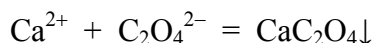
Thành phần chủ yếu của đá vôi là CaCO_3 , ngoài ra còn có một lượng nhỏ SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ...

I. Cơ sở phương pháp

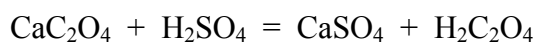
Hòa tan đá vôi trong axit HCl:



Kết tủa ion Ca^{2+} bằng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



Lọc lấy kết tủa CaC_2O_4 , rửa sạch rồi hòa tan trong H_2SO_4



Chuẩn độ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tạo ra bằng dung dịch KMnO_4 đã biết nồng độ:



II. Cách xác định

Cân chính xác một lượng đá vôi cho mẫu vào cốc cỡ nhỏ dung tích 100ml tắm ướt mẫu bằng vài giọt nước, cho từ từ dung dịch HCl 1:1 vào cốc chứa mẫu, đun nhẹ trên bếp điện cho tới khi mẫu tan hết.

Chuyển dung dịch vào bình định mức 250ml, tráng nhiều lần cốc chứa mẫu bằng nước cất rồi đổ vào bình định mức. Định mức bằng nước cất tới vạch, lắc đều.

Dùng pipet lấy chính xác 10,00ml dung dịch cho vào bình tam giác thêm vài giọt metyl da cam, 50~60ml nước cất, 10ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5%, đun nóng tới 70~80°C và thêm từ từ từng giọt dung dịch NH_4OH 10% cho đến mất màu hồng (chuyển sang màu da cam)

Cho cốc lên bếp cách thủy đun khoảng 20 phút.

Đề nguội, lọc qua giấy lọc dày (băng xanh) cố gắng gạn nước trong lên giấy lọc. Sau đó rửa kết tủa trong cốc và trên giấy lọc nhiều lần bằng nước cất nguội cho thật hết ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (kiểm tra gián tiếp bằng cách thử ion Cl^-)

Hòa tan kết tủa ngay trên giấy lọc và trong cốc bằng dung dịch H_2SO_4 6N, để bình đựng kết tủa dưới phễu, đun nóng dung dịch H_2SO_4 dội lên giấy lọc và dùng đũa thủy tinh chọc thủng giấy lọc cho kết tủa trôi xuống (dội axit H_2SO_4 3~4 lần, dùng khoảng 50~60ml). Cuối cùng rửa giấy lọc 2~3 lần bằng nước cất nóng.

Đun nóng dung dịch đến 70~80°C, chuẩn độ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong dung dịch bằng KMnO_4

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch HCl 1:1
- Dung dịch NH_4OH 10%, dung dịch H_2SO_4 6N
- Dung dịch KMnO_4 0,1N
- Chất chỉ thị metyl da cam
- Cối, chày sứ; cối, chày mã não. Các dụng cụ cần thiết cho phân tích thể tích

Câu hỏi và bài tập

- 1) Tại sao phải tắm ướt mẫu trước khi thêm HCl
- 2) Tại sao phải trung hòa dung dịch khi kết tủa CaC_2O_4 ? Tại sao chỉ cần trung hòa tới khi metyl da cam chuyển từ màu đỏ sang màu da cam
- 3) Tính số gam Ca trong 250ml dung dịch CaCl_2 nếu sau khi thêm 40,00ml dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,100N vào 25,00ml dung dịch CaCl_2 và sau khi tách kết tủa CaC_2O_4 ra, để chuẩn độ lượng $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ chưa tác dụng cần dùng 15,00ml dung dịch KMnO_4 0,02N

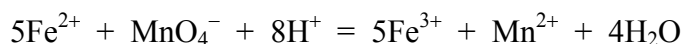
(ĐS: 0,7415g)

Bài 11

XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH Fe^{2+} BẰNG KMnO_4

I. Cơ sở phương pháp

Chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng KMnO_4 theo phản ứng:



Đây là phản ứng tự chỉ thị: trước điểm tương đương dung dịch không có màu sau điểm tương đương dung dịch có màu phớt hồng do khi đó dư một giọt dung dịch KMnO_4

Để dễ dàng xác định điểm tương đương cần làm mất màu vàng do tạo ra ion Fe^{3+} . Muốn vậy người ta thêm axit H_3PO_4 để tạo phức không màu: $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$

II. Cách tiến hành

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch Fe^{2+} cho vào bình nón, thêm khoảng 5~7ml hỗn hợp hai axit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Trên buret nạp đầy dung dịch KMnO_4 vừa xác định nồng độ bằng cách chuẩn độ với dung dịch axit oxalic, điều chỉnh tới vạch số 0 rồi cho chảy từ từ dung dịch trên buret xuống bình nón đựng dung dịch Fe^{2+} cho tới khi xuất hiện màu hồng nhạt và không mất màu sau khoảng 30 giây.

Ghi thể tích KMnO_4 tiêu tốn, tính nồng độ Fe^{2+} trong dung dịch.

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

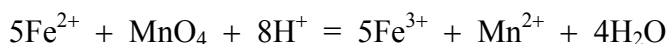
- Dung dịch KMnO_4 đã biết chính xác nồng độ
- Dung dịch Fe^{2+} cần phân tích
- Hỗn hợp 2 axit H_2SO_4 và H_3PO_4 (cho 150ml H_2SO_4 đặc ($d=1,84\text{g/ml}$) thật cẩn thận vào 500ml nước, để nguội, thêm 150ml H_3PO_4 đặc ($d=1,70\text{g/ml}$) sau đó pha loãng dung dịch thành 1 lít)
- Các dụng cụ cần thiết cho phân tích thể tích.

Bài 12

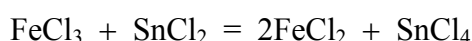
XÁC ĐỊNH SẮT TRONG DUNG DỊCH FeCl_3 BẰNG KMnO_4

I. Cơ sở của phương pháp

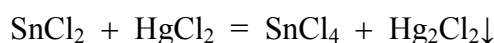
Hàm lượng của sắt chỉ có thể xác định được sau khi khử ion Fe^{3+} thành Fe^{2+} . Sau đó chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng KMnO_4 theo phản ứng:



có thể khử Fe^{3+} bằng các chất khử khác nhau như Zn , SnCl_2 v.v... Trong thí nghiệm này khử Fe^{3+} bằng SnCl_2 :



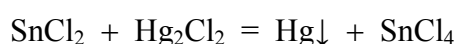
Lượng SnCl_2 dư phải được loại bỏ khỏi dung dịch vì nó cũng bị oxi hóa bởi KMnO_4 . Muốn vậy người ta cho HgCl_2 vào dung dịch, phản ứng xảy ra:



Hg_2Cl_2 là kết tủa mượt màu trắng. Nếu SnCl_2 chỉ dư rất ít, Hg_2Cl_2 tạo ra ít thì tốc độ phản ứng giữa Hg_2Cl_2 và KMnO_4 không đáng kể, không gây sai số cho phép xác định.

Cần chú ý một số điều kiện sau:

– Không được dùng dư quá nhiều SnCl_2 , nếu không sẽ có phản ứng xảy ra:



Kết tủa tạo ra màu xám đen, tác dụng với KMnO_4 làm sai kết quả xác định.

Để tránh dư nhiều SnCl_2 , cần cho từng giọt dung dịch SnCl_2 cho tới khi mất màu vàng của FeCl_3 sau đó cho dư thêm một vài giọt dung dịch SnCl_2 .

– Khi định phân Fe^{2+} trong môi trường HCl có phản ứng phụ xảy ra giữa KMnO_4 và Cl^- (xem phần phản ứng liên hợp).

Để ngăn ngừa người ta thêm một ít ion Mn^{2+} .

– Để dễ dàng xác định điểm tương đương, cần làm mất màu vàng của ion Fe^{3+} . Muốn vậy người ta thêm H_3PO_4 để tạo phức không màu $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

Thực tế khi định phân Fe^{2+} trong dung dịch có Cl^- người ta thêm hỗn hợp Zimecman (gồm MnSO_4 , H_3PO_4 và H_2SO_4).

– Sau khi kết thúc định phân, do phản ứng giữa KMnO_4 và Hg_2Cl_2 màu hồng nhạt của dung dịch sẽ mất nhanh. Do đó nếu sau 30 giây, dung dịch không mất màu thì coi như phép xác định đã kết thúc.

II. Các xác định

Lấy một thể tích chính xác dung dịch FeCl_3 (chứa khoảng ~0,03g Fe) cho vào bình nón, thêm 10ml HCl 1:1, đun gần sôi. Ngừng đun, thêm thật cẩn thận, từng giọt một dung dịch SnCl_2 cần đợi vài giây, quan sát màu rồi mới nhỏ tiếp giọt khác.

Khi dung dịch gần hết màu vàng thì pha loãng dung dịch SnCl_2 gấp đôi, tiếp tục nhỏ dung dịch SnCl_2 vào dung dịch Fe^{3+} cho tới khi vừa mất màu, thêm 1~2 giọt dung dịch SnCl_2 nữa.

Làm nguội dung dịch, pha thêm nước rồi thêm 10ml dung dịch HgCl_2 (**rất độc, cẩn thận**), lắc đều dung dịch.

Nếu thấy kết tủa trắng mượt như “voan” là tốt; nếu kết tủa đục, xộp, nhất là nếu có màu xám hoặc không thấy xuất hiện kết tủa thì phải bỏ thí nghiệm đó, làm lại từ đầu.

Thêm khoảng 100ml nước nữa và 5ml Zimecman rồi định phân dung dịch bằng KMnO_4 cho tới khi xuất hiện màu hồng nhạt, không màu sau khoảng 30 giây.

III. Hoá chất và dụng cụ

- Dung dịch KMnO_4 0,05N
- Dung dịch SnCl_2 : hòa tan 150g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 100ml HCl đặc pha loãng thành 1lít
- Hỗn hợp Zimecman: hòa tan 67g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong 500~600ml nước thêm 139ml H_3PO_4 ($d=1,7\text{g/ml}$) và 130ml H_2SO_4 đặc sau đó pha loãng thành 1lít.
- Dung dịch HCl 1/1
- Các dụng cụ cần thiết cho phân tích thể tích

Câu hỏi và bài tập

- 1) Thêm dung dịch HCl 1:1 vào dung dịch FeCl_3 và đun gần sôi để làm gì?
- 2) Tại sao phải thêm cẩn thận để SnCl_2 không quá dư? Dấu hiệu gì cho biết lượng SnCl_2 chưa đủ hoặc dư nhiều?
- 3) Giải thích từng thành phần trong hỗn hợp Zimecman.
- 4) Tính hàm lượng % của sắt trong một loại quặng nếu sau khi hòa tan 0,2500g quặng trong HCl , khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} rồi định phân dung dịch Fe^{2+} bằng dung dịch KMnO_4 0,01990M thì tốn hết 28,00ml KMnO_4
(ĐS: 62,24%)
- 5) Cân lấy một lượng quặng sắt bao nhiêu (chứa 70% Fe_2O_3) để sau khi chế hóa rồi định phân dung dịch Fe^{2+} thu được bằng dung dịch KMnO_4 0,1N thì cần dùng 20~30ml dung dịch này.

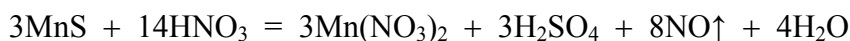
(ĐS: từ 0,23g đến 0,34g)

Bài 13

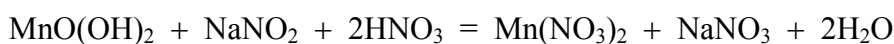
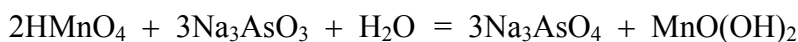
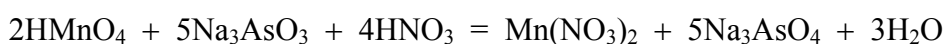
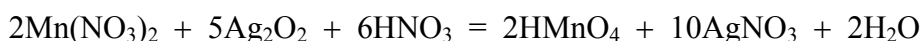
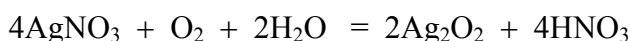
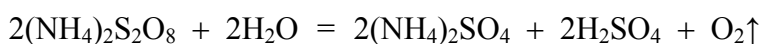
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Mn TRONG THÉP HỢP KIM

I. Cơ sở phương pháp

Hòa tan mẫu trong các axit, oxi hóa Mn^{2+} thành MnO_4^- bằng $(NH_4)_2C_2O_8$ có $AgNO_3$ làm xúc tác. Chuẩn độ dung dịch $HMnO_4$ tạo thành bằng dung dịch chuẩn $Na_3AsO_3 + NaNO_2$. Các phản ứng xảy ra như sau:



Vai trò xúc tác của $AgNO_3$ được giải thích theo cơ chế sau:



Phương pháp này thường dùng để xác định Mn trong gang, thép khi hàm lượng của nó khoảng 0,2~8%

Nếu trong mẫu có coban thì không xác định được điểm tương đương vì có ion Co^{2+} màu hồng.

Nếu có crôm (>2%) cũng trở ngại cho việc xác định điểm tương đương vì Cr^{3+} bị oxy hóa đến $Cr_2O_7^{2-}$ màu vàng.

II. Cách xác định

Cân chính xác một lượng mẫu (0,3~0,4gam) cho vào cốc có mỏ (hoặc bình nón) 250ml, thêm 15~20ml hỗn hợp axit (*xem phần hóa chất cần thiết*) đun nhẹ cho tới khi tan hết mẫu, sau đó đun sôi kỹ để đuổi hết NO (khoảng 15~20 phút)

Thêm vào dung dịch khoảng 50ml nước cất nóng, 3~5ml $AgNO_3$ 0,5%, khoảng 10ml dung dịch $(NH_4)_2S_2O_8$ 20%, đun tới sôi và để sôi nhẹ khoảng 1 phút. Để yên dung dịch 3~4 phút sau đó làm nguội thật nhanh dung dịch, thêm 10ml H_2SO_4 1:1 và 3ml dung dịch NaCl 0,1N rồi chuẩn độ nhanh bằng dung dịch arsenit nitrit cho tới khi mất màu hồng.

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Hỗn hợp axit: $H_2SO_4 + H_3PO_4 + HNO_3$: Chuẩn bị khoảng 500ml nước, thêm rất từ từ 125ml H_2SO_4 đặc ($d=1,84g/ml$) vào, để nguội rồi thêm 100ml H_3PO_4 ($d=1,7g/ml$) và 275ml HNO_3 đặc ($d=1,4g/ml$).

- Dung dịch AgNO_3 0,5%
- Dung dịch H_2SO_4 1:1
- Dung dịch NaCl 0,1N
- Dung dịch hỗn hợp arsenit nitrit: đun nóng 125ml NaOH 16% + 6,6g As_2O_3 + 500ml nước. Trung hòa dung dịch bằng H_2SO_4 1:2 (thử với giấy quỳ). Thêm dư 2~3ml H_2SO_4 nữa. Thêm vào dung dịch 4,25g NaNO_2 , khuấy cho tan hoàn toàn, pha loãng thành 5lít. Xác định độ chuẩn của dung dịch theo mẫu thép chuẩn có hàm lượng Mn đã biết chính xác.

Câu hỏi và bài tập

1) Để xác định hàm lượng Mn trong thép, người ta lấy 0,300g mẫu hòa tan trong axit, oxi hóa bằng $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ có AgNO_3 làm xúc tác. Chuẩn độ dung dịch thu được bằng dung dịch Na_3AsO_3 có $T_{\text{Na}_3\text{AsO}_3/\text{Mn}} = 0,0001510\text{g/ml}$ thì hết 12,80ml. Tính % Mn

(ĐS: 0,64%)

2) Để xác định độ chuẩn của Na_3AsO_3 theo Mn người ta lấy 0,3182g thép chứa 0,84% Mn. Cần dùng 22,27ml dung dịch Na_3AsO_3 để chuẩn độ HMnO_4 thu được. Tính $T_{\text{Na}_3\text{AsO}_3/\text{Mn}}$ (g/ml).

(ĐS: 0,000120 g/ml)

Bài 14

XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ Fe^{3+} BẰNG $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

I. Cơ sở chung của phương pháp Cromat

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ là chất oxi hóa mạnh, có thể dùng làm chất khởi đầu để xác định nhiều loại chất khử khác nhau, lúc đó $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ chuyển thành Cr^{3+} :



Trong phản ứng này $\text{Đ}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6} = \frac{249,2}{6} = 49,03$

Thế oxi hóa tiêu chuẩn của cặp $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = +1,36\text{V}$ (bé hơn thế tiêu chuẩn của cặp $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51\text{V}$)

So với KMnO_4 thì $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có những ưu điểm sau:

- Dễ dàng tinh chế để có $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tinh khiết bằng cách kết tinh lại và sấy ở 200°C . Do đó có thể pha chế dung dịch chuẩn từ một lượng cân chính xác định trước.

- Dung dịch $K_2Cr_2O_7$ đựng trong bình kín rất bền, không bị phân hủy ngay cả khi đun sôi trong dung dịch axit, vì vậy nồng độ dung dịch $K_2Cr_2O_7$ không thay đổi trong thời gian bảo quản.

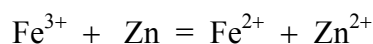
- Có thể chuẩn độ chất khử trong môi trường HCl mà không sợ $K_2Cr_2O_7$ oxi hóa vì $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36V$. Tuy nhiên nếu nồng độ $HCl > 2N$ cũng như khi đun sôi, sự oxy hóa có thể xảy ra.

$K_2Cr_2O_7$ cũng có **nhược điểm**: Trong quá trình chuẩn độ ion Cr^{3+} tạo ra có màu xanh gây khó khăn cho việc nhận biết điểm tương đương.

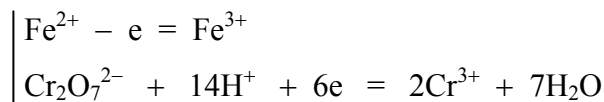
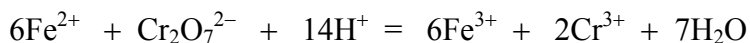
Trong phương pháp định phân bằng $K_2Cr_2O_7$ hay dùng chất chỉ thị diphenylamin hoặc axit phenylantranilic.

II. Cơ sở của phương pháp xác định sắt

Sau khi chế hóa mẫu (quặng, hợp kim v.v...) sắt thường ở dạng Fe^{3+} . Để xác định, trước hết phải khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} bằng $SnCl_2$ hoặc Zn.



có thể dễ dàng lọc bỏ Zn dư. Sau đó chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} bằng $K_2Cr_2O_7$ theo phản ứng:



Có thể dùng axit phenylantranilic ($E^0 = 1,08V$) làm chất chỉ thị (*dung dịch từ không màu chuyển thành đỏ tím*) hoặc diphenylamin ($E^0 = 0,76V$) làm chất chỉ thị (*dung dịch chuyển từ không màu chuyển thành xanh tím*).

Khi dùng chỉ thị diphenylamin làm chất chỉ thị cần chú ý:

- Chỉ dùng 1~2 giọt dung dịch chất chỉ thị, nếu dùng nhiều chất chỉ thị sẽ tạo ra sản phẩm màu xanh không thay đổi nên không nhận biết được điểm tương đương.

- Để có thể dùng diphenylamin, phải thêm vào dung dịch phân tích một lượng H_3PO_4 (xem thuyết về định phân bằng phương pháp oxy hóa khử đã học).

- Ngoài ra cần tạo môi trường axit khá cao, vì vậy trước khi định phân người ta thêm vào dung dịch hỗn hợp $H_2SO_4 + H_3PO_4$.

III. Cách xác định nồng độ dung dịch Fe^{3+}

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch $FeCl_3$ cho vào bình nón nhỏ, thêm khoảng 5ml HCl 1/1. Thêm 4~5 hạt kẽm (*ngiêng bình và cho kẽm vào nhẹ nhàng, tránh làm vỡ bình*). Đặt bình lên bếp điện đun gần sôi (*làm trong tủ hút*) cho tới khi dung dịch mất màu vàng hoàn toàn (*nếu thấy có kết tủa trắng là muối bazơ của kẽm thì phải cho thêm HCl tới khi tan hết*).

Dùng khoảng 10ml nước cất nguội cho thêm vào bình nón. Lấy bình nón ra khỏi tủ hút và làm nguội nhanh dung dịch, lọc bỏ kẽm dư bằng giấy lọc chảy nhanh, hứng dung dịch vào bình nón loại 250ml. Dùng nước cất tráng rửa nhiều lần bình nón nhỏ và phễu lọc. Thêm nước cất tới khoảng 100ml (*nếu cần*), thêm vào đó 5~7ml hỗn hợp hai axit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ và 1~2 giọt dung dịch chất chỉ thị diphenylamin rồi định phân dung dịch bằng dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cho tới khi xuất hiện màu xanh tím (*cho thêm nước cất là để giảm màu xanh của Cr^{3+} , để nhận thấy sự đổi màu của chất chỉ thị*).

IV. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch HCl 1:1
- Kẽm hạt (Zn)
- Hỗn hợp hai axit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (*cho 150ml H_2SO_4 đặc 98% ($d=1,84\text{g/ml}$) thật cẩn thận vào 500ml nước, để nguội, thêm 150ml H_3PO_4 đặc ($d=1,70\text{g/ml}$) sau đó pha loãng thành 1lít*).
- Chất chỉ thị diphenylamin.
- Dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N.
- Bình nón, phễu lọc, đĩa thủy tinh và các loại ống đong, pipet...

Câu hỏi và bài tập

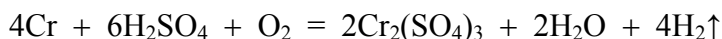
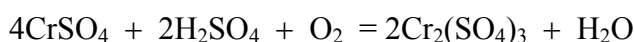
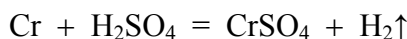
- 1) Dùng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ làm dung dịch chuẩn để xác định Fe có ưu điểm và nhược điểm gì so với dùng KMnO_4 .
- 2) Tại sao phải làm nguội dung dịch chứa ion Fe^{2+} rồi mới lọc bỏ kẽm dư?
- 3) Giải thích vai trò của hỗn hợp axit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ cho vào dung dịch trước lúc định phân.
- 4) Cần lấy bao nhiêu gam quặng chứa Fe_2O_3 để sau khi hòa tan mẫu trong HCl và chuyển thành FeCl_2 . Sau đó để chuẩn độ dung dịch này cần dùng một thể tích dung dịch (tính bằng ml) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02N đúng bằng hàm lượng Fe_2O_3 trong quặng tính bằng %.

(ĐS: 0,1597g)

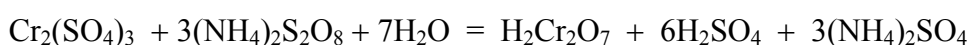
Bài 15**XÁC ĐỊNH CRÔM TRONG THÉP HỢP KIM****I. Cơ sở của phương pháp**

Trong hợp kim crôm thường tồn tại ở dạng Cr_4C ; Cr_3C_2 ; $3\text{Cr}_3\text{C}_2.\text{Fe}_3\text{C}$; $\text{Cr}_3\text{Si}\dots$

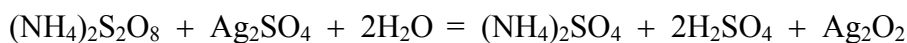
Sau khi hòa tan mẫu Cr ở dạng Cr^{2+} , dễ bị oxi hóa bởi oxi của không khí thành Cr^{3+} .



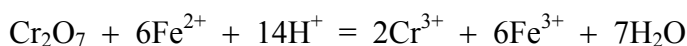
Sau đó oxi hóa Cr^{3+} thành $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bằng $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ có AgNO_3 làm xúc tác.



Cơ chế xúc tác của AgNO_3 :



Cuối cùng chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch Fe^{2+} hoặc cho một lượng Fe^{2+} dư tác dụng với dung dịch và chuẩn độ lượng Fe^{2+} dư bằng KMnO_4 rồi suy ra lượng Fe^{2+} đã tác dụng $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ với tạo ra.



Thường mẫu thép có Mn nên Mn^{2+} bị oxi hóa thành HMnO_4 màu đỏ tím (xem bài xác định Mn trong thép) đó cũng là dấu hiệu chứng tỏ Cr^{3+} đã bị oxi hóa hoàn toàn vì:

$$\begin{array}{ccc} E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} & > & E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} \\ (1,51\text{V}) & & (1,36\text{V}) \end{array}$$

Trong trường hợp đó cần phải loại bỏ MnO_4^- trước khi chuẩn độ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bằng cách thêm HCl hoặc NaCl vào dung dịch:

**II. Cách xác định**

Cân chính xác một lượng mẫu (nếu Cr từ 6~10% lấy khoảng 0,3g; $\text{Cr} > 10\%$ lấy khoảng 0,1g; $\text{Cr} \sim 0,2\%$ lấy khoảng 2g) cho vào cốc có dung tích 250ml. Thêm 20~40ml hỗn hợp axit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ đầy nắp kính đồng hồ, đun trên bếp cát đến tan. Nếu mẫu không tan hết, thêm 3~5ml axit HNO_3 đặc đun cho đến sền sệt để phân hủy hết cacbua.

Để nguội, thêm khoảng 200ml nước cất, lại đun sôi. Sau đó thêm khoảng 3ml AgNO_3 0,5% và 15~20ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 20%, tiếp tục đun dung dịch cho đến xuất hiện màu đỏ tím (nếu trong dung dịch không có Mn thì cho vào dung dịch khoảng 0,1~0,2ml dung dịch MnSO_4 5%)

Thêm vào dung dịch 5ml NaCl 1% hoặc HCl 1/20 đun khoảng 8~10 *phút* để phân hủy hoàn toàn HMnO₄ (mất màu đỏ tím, còn lại màu vàng của H₂Cr₂O₇)

Từ buret cho một thể tích dung dịch muối Fe²⁺ vào mẫu phân tích cho tới mất màu vàng (còn màu xanh), thêm 5ml dung dịch muối Mo nữa – cuối cùng dùng dung dịch KMnO₄ chuẩn độ lượng dư của muối Mo (đến khi xuất hiện màu hồng nhạt)

III. Hóa chất cần thiết

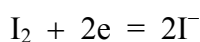
- Dung dịch (NH₄)₂S₂O₈ 20%.
- Dung dịch muối Mo ((NH₄)₂SO₄.FeSO₄.6H₂O) 0,05N.
- Dung dịch KMnO₄ 0,02N, MnSO₄ 5%, HCl 1:20.
- HNO₃ đặc.
- Hỗn hợp 2 axit H₂SO₄+H₃PO₄ (160ml H₂SO₄ đặc ($d=1,84g/ml$) cho từ từ vào 760ml nước, để nguội rồi thêm 80ml H₃PO₄ đặc ($d=1,7g/ml$)).
- Hỗn hợp axit H₂SO₄+H₃PO₄+HNO₃ (160ml H₂SO₄ đặc ($d=1,84g/ml$) + 60ml HNO₃ đặc ($d=1,4g/ml$) + 80ml H₃PO₄ đặc ($d=1,7g/ml$)).

Bài 16

CHUẨN ĐỘ DUNG DỊCH Na₂S₂O₃ THEO PHƯƠNG PHÁP IỐT

I. Cơ sở chung của phương pháp Iốt

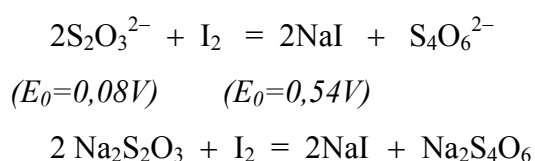
I₂ cũng như các halogen khác có thể nhận e của các chất dễ nhường e, vì vậy đó là chất oxy hóa.

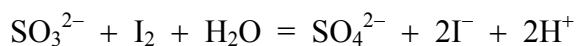


Thế oxy hóa- khử tiêu chuẩn của cặp I₂/2I⁻ tương đối bé ($E^0 = 0,5345V$) nên so với các chất oxy hóa đã biết (KMnO₄, K₂Cr₂O₇) I₂ là chất oxy hóa tương đối yếu. Ngược lại ion I⁻ lại là chất khử mạnh hơn các ion Cr³⁺, Mn²⁺.

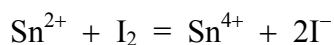
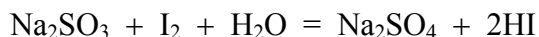
Do đó có thể xác định các chất khử bằng dung dịch I₂ và có thể xác định các chất oxy hóa bằng cách khử chúng bởi ion I⁻.

Ví dụ: có thể xác định Na₂S₂O₃, Sn²⁺ v.v... theo các phản ứng:





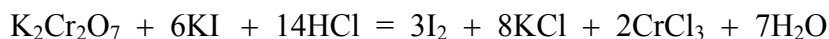
(0,17V)



(0,15V)

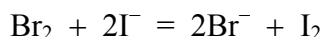


hoặc xác định $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2 v.v... theo phản ứng :



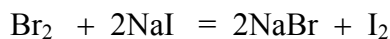
(1,36V)

(0,54V)



(1,07V)

(0,54V)

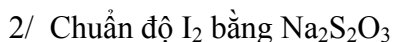
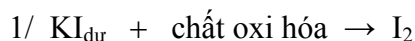


Khi chuẩn độ các chất khử, có thể chuẩn độ trực tiếp:

- Để nhận biết điểm tương đương người ta dùng chất chỉ thị là một chất nhạy với I_2 đó là hồ tinh bột tạo với I_2 màu xanh đậm.

- Như vậy khi cho I_2 tác dụng với chất khử, trong dung dịch có hồ tinh bột thì khi thừa một giọt dung dịch I_2 , dung dịch có màu xanh, ngược lại khi cho chất khử tác dụng với dung dịch I_2 (ví dụ cho $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tác dụng với I_2) có thêm hồ tinh bột, khi I_2 tác dụng hết thì dung dịch mất màu xanh.

Để chuẩn độ các chất oxi hóa bằng phương pháp iốt thường sơ đồ phân tích như sau:

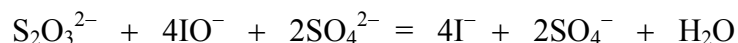


Một số điều kiện khi chuẩn độ bằng phương pháp iốt:

- Vì $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ không lớn, nhiều phản ứng là thuận nghịch nên phải tìm các điều kiện thích hợp cho phản ứng xảy ra hoàn toàn.
- I_2 là chất dễ bay hơi nên phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thường. Mặt khác khi tăng nhiệt độ, độ nhạy của hồ tinh bột giảm.
- Không được tiến hành chuẩn độ I_2 trong môi trường kiềm vì

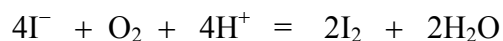


IO^- là chất oxi hóa mạnh hơn I_2 nó oxi hóa được $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Do phản ứng phụ này, kết quả phân tích sẽ không chính xác. Vì vậy phải giữ $\text{pH} < 9$

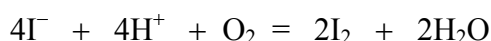
- Cũng không tiến hành chuẩn độ trong môi trường axit mạnh vì axit làm tăng cường phản ứng oxi hóa giữa O_2 không khí và I^-



- e) Vì độ tan I_2 trong nước khá nhỏ nên khi chuẩn độ các chất oxi hóa (tạo ra I_2) cần dùng khá dư KI (KI dư sẽ hòa tan I_2 tạo phức $K[I_3]$).

Sự tạo thành hợp chất này không ảnh hưởng gì đến quá trình định phân vì phản ứng tạo phức $K[I_3]$ thuận nghịch, $K[I_3]$ sẽ bị phân hủy dần giải phóng I_2 vào dung dịch.

- f) Dù dùng KI dư (và axit khi cần) vận tốc giữa chất oxi hóa thường không lớn, vì vậy sau khi thêm chất oxi hóa phải đợi một thời gian.
- g) Trước khi chuẩn độ cần để dung dịch trong bóng tối để hạn chế phản ứng:



- h) Đối với trường hợp định phân I_2 thoát ra trong phản ứng, chỉ được thêm hồ tinh bột khi I_2 đã tác dụng gần hết (dung dịch có màu vàng nhạt) Nếu thêm hồ tinh bột khi I_2 còn nhiều, hợp chất giữa Iốt và hồ tinh bột tạo ra nhiều, phản ứng chậm với $Na_2S_2O_3$ do đó dễ định phân quá điểm tương đương.

II. Cơ sở của phương pháp chuẩn độ $Na_2S_2O_3$

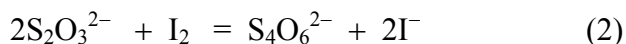
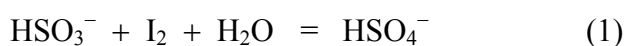
$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ là chất kết tinh, mặc dù có thể điều chế được ở mức tinh khiết hóa học trong những điều kiện thích hợp vẫn không thể pha chế dung dịch $Na_2S_2O_3$ có nồng độ chính xác theo lượng cân vì:

- Đó là hợp chất không bền, có thể tác dụng với CO_2 , O_2 trong không khí, bị tác dụng của vi khuẩn trong nước...

Ví dụ: $Na_2S_2O_3$ tác dụng với H_2CO_3 trong nước theo phản ứng :



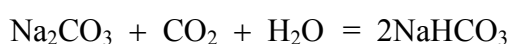
Vì vậy khi cho $Na_2S_2O_3$ tác dụng với I_2 thì thực chất có 2 phản ứng :



Đương lượng gam của $NaHSO_3 = \frac{M}{2}$ trong khi đương lượng gam của $Na_2S_2O_3 = \frac{M}{1}$

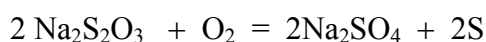
Như vậy người ta không chuẩn độ ngay $Na_2S_2O_3$ sau khi pha mà sau khoảng 10 ngày mới xác định nồng độ.

Để ngăn ngừa ảnh hưởng của CO_2 người ta dùng nước cất mới đun sôi để nguội để pha và nếu pha 0,1g Na_2CO_3 vào 1lít dung dịch thì có thể tăng độ ổn định của nồng độ dung dịch $Na_2S_2O_3$ vì:



- Sau một thời gian độ chuẩn của dung dịch $Na_2S_2O_3$ giảm chậm do:

☞ Tác dụng của O_2 không khí.



☞ Bị vi khuẩn phân hủy. Để ngăn ngừa sự phân hủy này người ta thêm khoảng 10mg HgI_2 cho 1lít dung dịch (để diệt khuẩn)

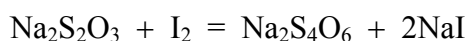
Sau khi pha chế, thỉnh thoảng lại phải xác định lại nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Có thể dùng dung dịch chuẩn I_2 pha chế từ hóa chất tinh khiết theo lượng cân nhưng phương pháp này cũng có nhiều bất tiện nên người ta thường dùng các chất khởi đầu là các chất oxi hóa như $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, As_2O_3 .

Có thể dùng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dựa vào các phản ứng sau:

Cho một lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ chính xác vào dung dịch KI dư, I_2 thoát ra và tan vào KI dư



Chuẩn độ I_2 bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dùng hồ tinh bột làm chỉ thị



Từ hai phản ứng trên, theo lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mà suy ra nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

III. Cách xác định nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Dùng pipet lấy chính xác 10,00 dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N cho vào bình nón chuyên dụng cho chuẩn độ oxy hóa khử theo phương pháp iốt (*Bình nón có miệng loe và có nút nhám*). Thêm khoảng 5~7ml dung dịch H_2SO_4 2N, khoảng 7ml dung dịch KI 20%. Đậy nút bình chuẩn độ, tia nước cất lên miệng bình rồi để vào chỗ tối khoảng 5 phút.

Sau đó lấy bình nón ra, nhẹ nhàng nhấc nắp bình lên dùng bình tia tráng nắp bình, hứng vào bình nón. Tia nước cất vòng quanh thành trong của bình tới xấp xỉ 100ml. Định phân bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cho tới khi có màu vàng chanh sáng thì thêm 1~2ml dung dịch hồ tinh bột và định phân tiếp cho tới khi mất màu xanh đen (*chỉ còn thấy màu xanh nhạt của Cr^{3+}*).

IV. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ khoảng 0,05N
- Dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N
- Dung dịch KI 20%
- Dung dịch H_2SO_4 2N
- Hồ tinh bột (0,5g tinh bột tan, thêm vài ml nước nguội, khuấy đều. Đổ tất cả vào 100ml nước sôi, đun sôi vài phút cho tới khi nào hồ tinh bột trong suốt–lọc nếu cần. Thêm vài mg HgI_2 để diệt khuẩn nhằm bảo quản chỉ thị hồ tinh bột được lâu hơn. *Lấy 1 giọt dung dịch I_2 0,02N, thêm 50ml nước, 2~3ml hồ tinh bột vừa pha. Dung dịch sẽ có màu xanh lơ. Nếu màu tím, hoặc nâu chứng tỏ hồ tinh bột đã hỏng không dùng được*)

Câu hỏi và bài tập

- 1) Dựa trên nguyên tắc nào người ta có thể chuẩn độ các chất oxi hóa cũng như các chất khử bằng phương pháp iốt? Cho ví dụ, viết phản ứng minh họa.
- 2) Hãy kể những điều kiện cần phải tuân theo khi chuẩn độ bằng phương pháp iốt
- 3) Tại sao không thể pha dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ có nồng độ định trước theo lượng cân? Làm thế nào để giữ cho dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ổn định?
- 4) Nếu sau khi kết thúc định phân (trong phương pháp nêu trên) thêm 1 giọt dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mà màu xanh lại xuất hiện trở lại thì có thể kết luận điều gì?
- 5) Nếu dưới tác dụng của CO_2 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ chuyển thành NaHSO_3 lượng tổng cộng của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ thay đổi 1% thì nồng độ đương lượng của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ biến thiên thế nào?

(ĐS: tăng 1%)

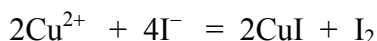
Bài 17

XÁC ĐỊNH ĐỒNG TRONG CuSO_4

I. Cơ sở của phương pháp

Một trong những áp dụng quan trọng của phương pháp iốt là xác định Cu trong quặng, hợp kim v.v...

Phương pháp này dựa vào phản ứng :



I_2 thoát ra được chuẩn độ bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Suy luận theo giá trị các thế oxy hóa – khử tiêu chuẩn của các cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^0 = 0,17\text{V}$) và $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($E^0 = +0,54\text{V}$) ta thấy đáng lẽ phản ứng phải xảy ra theo chiều ngược lại với chiều phản ứng trên.

Tuy nhiên do CuI là chất ít tan ($T_{\text{CuI}} = 10^{-12}$, nồng độ CuI thực tế rất bé và do đó E của cặp $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ tăng mạnh vượt giá trị E của $\text{I}_2/2\text{I}^-$; mặt khác do dùng dư nhiều KI , nồng độ I^- càng lớn $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ càng giảm, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ càng tăng và phản ứng càng hoàn toàn.

Mặc dù ion H^+ không tham gia vào phản ứng trên, cần thiết phải tạo môi trường axit yếu thích hợp để ngăn ngừa phản ứng thủy phân muối Cu^{2+} .

II. Cách xác định

Dùng pipet lấy chính xác 10,00ml dung dịch CuSO_4 cho vào bình nón chuyên dụng cho chuẩn độ oxy hóa khử theo phương pháp iốt, thêm 5~6ml dung dịch CH_3COOH 2N,

thêm tiếp khoảng 7ml dung dịch KI 20% (hoặc hỗn hợp KI+NH₄CNS). Đậy nút, tia nước cất lên miệng bình rồi để vào chỗ tối khoảng 5 phút.

Chuẩn độ bằng dung dịch Na₂S₂O₃ đã biết chính xác nồng độ cho tới khi dung dịch phân tích có màu vàng trắng, thêm khoảng 2ml hồ tinh bột (*dung dịch sẽ có màu xanh đen*), chuẩn độ tiếp cho tới khi dung dịch trong bình nón mất màu xanh đen và không xuất hiện lại sau vài phút.

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch phân tích CuSO₄ khoảng 0,05N
- Dung dịch CH₃COOH 2N, hồ tinh bột
- Dung dịch KI 20% hoặc hỗn hợp KI+NH₄CNS (25g KI+100g NH₄CNS)
- Dung dịch chuẩn Na₂S₂O₃ 0,05N

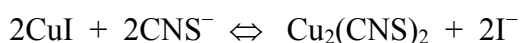
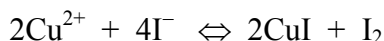
Câu hỏi và bài tập

1) Tại sao phải thêm CH₃COOH vào dung dịch CuSO₄? Tại sao không dùng axit mạnh nồng độ lớn hơn?

2) Tại sao phải dùng KI dư nhiều?

3) Tại sao chiều của phản ứng giữa cặp Cu²⁺/Cu⁺ và I⁻/I₂ không xảy ra như dự đoán theo các giá trị E⁰ của 2 cặp I₂/2I⁻ và Cu²⁺/Cu⁺.

Ghi chú: Khi dùng hỗn hợp KI+NH₄CNS, phản ứng xảy ra:



Cu₂(CNS)₂ rất ít tan

4) Để xác định độ chuẩn của Na₂S₂O₃ người ta lấy 0,1125g I₂ tinh khiết, sau khi hòa tan trong KI (giống như xác định Cu) chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch Na₂S₂O₃ dùng hết 18,99ml Na₂S₂O₃.

Tính: - Độ chuẩn của dung dịch Na₂S₂O₃

- Độ chuẩn của dung dịch Na₂S₂O₃ theo Cu

(ĐS: 0,01473g/ml và 0,005923g/ml)

5) Để xác định Pb trong một mẫu quặng cân 5,000g mẫu hòa tan trong axit và sau khi chế hóa kết tủa Pb²⁺ ở dạng PbCrO₄. Lọc, rửa và hòa tan trong HCl và KI (viết phản ứng). I₂ thoát ra trong phản ứng được chuẩn độ bằng dung dịch Na₂S₂O₃ 0,0500N và dùng hết 42,00ml dung dịch này. Tính % Pb trong quặng.

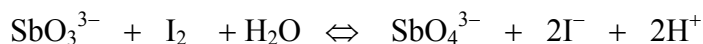
(ĐS: 2,90%)

Bài 18

XÁC ĐỊNH ANTIMON TRONG ANTIMON KỸ THUẬT

I. Cơ sở của phương pháp

Để xác định antimon trong antimon kỹ thuật bằng phương pháp chuẩn độ có thể áp dụng phương pháp chuẩn độ iot dựa vào phản ứng oxy hóa Sb(III) thành Sb(V):



Cân bằng của phản ứng phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ có trong dung dịch. Để phản ứng diễn ra theo chiều từ trái sang phải, phương pháp chung nhất có thể được áp dụng là cho dư một lượng NaHCO_3 để nó phản ứng với ion hydro khi chúng được tạo thành.

Antimon kỹ thuật chứa một lượng silica và một số tạp chất khác có thể phân hủy bằng axit clohydric và đun nóng. Lưu ý rằng quá trình sẽ hình thành antimon (III) clorit rất dễ bay hơi vì vậy người ta thêm KCl vào để tạo phức SbCl_4^- hay SbCl_6^{3-} không bay hơi khi đun nóng.

Khi HCl dư bị trung hòa sẽ tạo thành muối SbOCl , chúng phản ứng không hoàn toàn với iot và gây ra kết quả phân tích bị thấp. Điều này được loại trừ bằng cách thêm axit tatric để tạo thành phức $(\text{SbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-)$, phức này dễ dàng bị oxy hóa bằng iot.

II. Cách tiến hành

Sấy khô mẫu tại 110°C trong khoảng 1 giờ sau đó làm nguội tới nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Cân chính xác trên cân phân tích $\sim 1,0000\text{g}$ mẫu (chứa 1,5–2mmol antimon) cho vào bình nón 500ml. Thêm khoảng 0,3g KCl và 10ml dung dịch HCl đặc. Đun nóng (không đun sôi) dung dịch cho tới khi kết tủa dưới đáy bình có màu trắng hoặc màu xám sáng là thành phần SiO_2 còn lại.

Thêm 3g axit tatric và đun nóng thêm khoảng 10–15 phút nữa. Sau đó lắc nhẹ, thêm nước (thêm nước chậm bằng pipet hoặc buret đồng thời lắc nhẹ để kiểm soát sự hình thành muối SbOCl) tới 100ml. Nếu Sb_2S_3 màu đỏ được tạo thành, ngừng pha loãng, đun nóng dung dịch trở lại để khí H_2S có thể thoát ra (thêm HCl nếu cần).

Thêm 3 giọt chất chỉ thị phenolphthalein rồi trung hòa dung dịch bằng NaOH 6M tới khi dung dịch xuất hiện màu hồng. Lại làm mất màu dung dịch bằng 1–2 giọt HCl 6M rồi cho dư 1ml dung dịch HCl 6M này.

Tiếp tục thêm 4 tới 5g NaHCO_3 , thêm 5ml chất chỉ thị hồ tinh bột rồi tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn I_2 0,05M tới khi dung dịch xuất hiện màu xanh (không mất màu sau khoảng 30 giây).

Tính lượng Sb trong mẫu.

III. Hóa chất và dụng cụ

- HCl đặc và HCl 6M, Tinh thể KCl, NaHCO_3 , axit tatric
- Chất chỉ thị phenolphthalein, hồ tinh bột, NaOH 6M, dung dịch chuẩn I_2 0,05M

Bài 19

XÁC ĐỊNH Cl^- BẰNG DUNG DỊCH CHUẨN AgNO_3

I. Cơ sở phương pháp

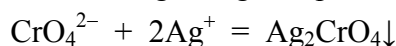
Phản ứng xảy ra khi định phân:



Điểm tương đương được xác định bằng chất chỉ thị K_2CrO_4 (phương pháp Mohr) và chất chỉ thị hấp phụ Fluorexein.

1. Phương pháp Mo

Sau điểm tương đương khi thừa một giọt AgNO_3 phản ứng xảy ra:



Ag_2CrO_4 có màu đỏ gạch. Căn cứ vào sự xuất hiện của kết tủa màu này, ta kết thúc định phân.

Như ở phần lý thuyết đã chỉ rõ (xem phương pháp chuẩn độ kết tủa) để Ag_2CrO_4 xuất hiện ở điểm tương đương (hoặc lân cận, với sai số cho phép) phải tính toán lượng K_2CrO_4 một cách cẩn thận chứ không thể tùy tiện được.

2. Phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ Fluorexein

Fluorexein là chất chỉ thị huỳnh quang khi không bị hấp phụ có màu xanh lá cây. Khi bị hấp phụ chuyển sang màu hồng.

Trong dung dịch Cl^- có thêm Fluorexein trước điểm tương đương khi Cl^- còn dư, AgCl bị hấp phụ Cl^- có điện tích âm nên không hấp thụ Fluorexein (đúng ra là không hấp phụ anion có màu của Fluorexein).

Sau điểm tương đương, Ag^+ dư AgCl hấp phụ Ag^+ mang điện tích dương nên kết tủa hấp phụ anion của Fluorexein và chuyển sang màu hồng.

Khi dùng chỉ thị Fluorexein môi trường phải trung tính vì môi trường axit làm giảm sự phân ly của chất chỉ thị thành anion.

II. Cách xác định

1. Theo phương pháp Mo

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch NaCl cho vào bình nón thêm 0,5~1ml dung dịch K_2CrO_4 5% và định phân dung dịch bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 (mỗi khi dung dịch AgNO_3 xuống cần phải lắc mạnh) cho đến khi xuất hiện màu đỏ gạch. Kết thúc định phân, ghi lại thể tích Ag^+ tiêu tốn trong phép chuẩn độ

2. Theo phương pháp dùng Fluorexein làm chất chỉ thị

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch NaCl, thêm 3~5 giọt chất chỉ thị Fluorexein 0,5%. Vừa định phân vừa lắc mạnh dung dịch cho tới khi kết tủa chuyển thành màu hồng, ghi lại thể tích Ag^+ tiêu tốn sau quá trình chuẩn độ.

(Lưu ý rằng khi chuẩn độ bằng chất chỉ thị hấp phụ cần phải đặc biệt chú ý tới môi trường nếu môi trường của phản ứng chuẩn độ quá axit thì màu hồng tại điểm tương đương sẽ không được tạo thành. Trong trường hợp này, nguyên nhân thường do dung dịch AgNO_3 có lượng axit lớn; phương pháp xử lý là sử dụng dung dịch NH_4OH 10% để điều chỉnh môi trường)

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch phân tích NaCl .
- Dung dịch AgNO_3 0,1N.
- Dung dịch K_2CrO_4 5%.
- Chất chỉ thị Fluorexein 0,5% pha trong ethanol.

Câu hỏi và bài tập

- 1) Tại sao phải chú ý điều kiện môi trường khi định phân Cl^- bằng AgNO_3 theo cả 2 phương pháp trên? Giải thích.
- 2) Trong phương pháp Mo người ta chọn nồng độ chất chỉ thị K_2CrO_4 trên cơ sở nào? Hãy tính xem trong bài thí nghiệm nói trên nồng độ K_2CrO_4 là bao nhiêu? (tính gần đúng theo nồng độ *mol/lit*).
- 3) Dựa trên hiệu ứng gì người ta chọn Fluorexein làm chất chỉ thị khi định phân Cl^- bằng AgNO_3 .
- 4) Tính số gam KCl trong 250ml dung dịch nếu lấy 25,00ml dung dịch này chuẩn độ hết 34,00ml dung dịch AgNO_3 0,1050N.

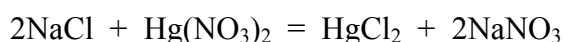
(ĐS: 2,662g)

Bài 20

XÁC ĐỊNH Cl^- BẰNG DUNG DỊCH CHUẨN $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

I. Cơ sở của phương pháp

Dựa vào phản ứng:



HgCl_2 là muối rất ít phân ly.

Để xác định điểm tương đương người ta dùng chất chỉ thị diphenylcarbazon. Chất này tạo với ion Hg^{2+} (dư) kết tủa màu xanh đậm.

II. Cách xác định

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch NaCl vào bình nón 250ml, thêm 40~50ml nước cất, 4ml dung dịch HNO_3 0,2N, 10 giọt dung dịch chất chỉ thị diphenylcarbazon. Chuẩn độ bằng dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ cho tới khi xuất hiện kết tủa màu xanh tím.

Dùng chuẩn độ, ghi thể tích $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tiêu tốn.

Tính nồng độ NaCl và độ chuẩn theo chất xác định.

III. Hóa chất cần thiết

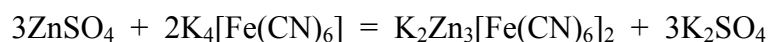
- Dung dịch phân tích NaCl
- Dung dịch HNO_3 0,2N
- Dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,05N (8,5g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ cho vào cốc, thêm 2ml dung dịch HNO_3 đặc + ít nước khuấy đều. Sau khi hòa tan pha thêm nước cất tới vừa đủ 1lít).
- Dung dịch chất chỉ thị diphenylcarbazon 1% (pha trong rượu).

Bài 21

XÁC ĐỊNH KẼM (Zn^{2+}) BẰNG FEROXIANUA KALI THEO PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

I. Cơ sở của phương pháp

Phương pháp dựa trên phản ứng tạo kết tủa giữa dung dịch Zn^{2+} (trung tính hoặc hơi axit) với dung dịch chuẩn $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Để xác định điểm tương đương người ta dùng chất chỉ thị oxy hóa-khử diphenylamin. Để có thể dùng chất chỉ thị này người ta thêm vào dung dịch một lượng nhỏ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ để tạo với $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ cặp oxy hóa-khử: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ có thể oxy hóa-khử tính theo công thức:

$$E = 0,36 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

Đối với diphenylamin $E_0 = +0,76V$ sự đổi màu của chất chỉ thị diphenylamin (từ không màu sang xanh tím) được giải thích như sau:

- Lúc thêm một lượng nhỏ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ thế oxy hóa-khử của cặp $E_{\text{Feri}/\text{Fero}}$ còn rất nhỏ, nhỏ hơn 0,76V nên $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ không tác dụng với chất chỉ thị.

- Trong quá trình định phân lượng $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ giảm dần. $E_{\text{Feri}/\text{Fero}}$ tăng dần, khi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tác dụng hết (điểm tương đương) $E_{\text{Feri}/\text{Fero}}$ tăng vọt $> E_{\text{diphenylamin}}$, lúc đó diphenylamin bị $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oxy hóa chuyển thành dạng màu xanh tím.

Lưu ý rằng $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ khi có mặt axit hay muối axit, đặc biệt khi đun nóng, thì phân hủy giải phóng axit xyanhydric là chất rất độc, thở phải rất nguy hiểm tới tính mạng.

II. Cách xác định

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ cho vào bình nón, thêm 3~4 giọt dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$, 10ml dung dịch H_2SO_4 6N, 2~3 giọt chất chỉ thị diphenylamin và xấp xỉ 2gam $(NH_4)_2SO_4$ và thêm 50ml nước.

Cho dung dịch $ZnSO_4$ vào buret và định phân tới khi dung dịch chuyển sang màu xanh tím.

Tính toán kết quả: $T_{K_4[Fe(CN)_6]/ZnSO_4}$ (g/ml). Tính số gam $ZnSO_4$ trong mẫu.

III. Hóa chất và dụng cụ cần thiết

- Dung dịch $ZnSO_4$.
- Dung dịch chuẩn $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,1M.
- Dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 1%.
- H_2SO_4 6N, $(NH_4)_2SO_4$ tinh thể.
- Chất chỉ thị diphenylamin.

Câu hỏi và bài tập

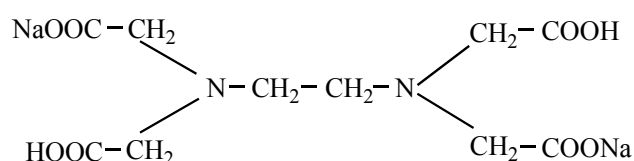
- 1) Giải thích cách xác định điểm tương đương trong phương pháp xác định $ZnSO_4$ bằng $K_4[Fe(CN)_6]$ với chất chỉ thị diphenylamin.
- 2) Tính đương lượng gam của $ZnSO_4$ và $K_4[Fe(CN)_6]$ của phản ứng dùng trong phép định phân.

Bài 22

XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ COMPLEXON III BẰNG DUNG DỊCH $ZnSO_4$

I. Cơ sở phương pháp

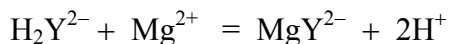
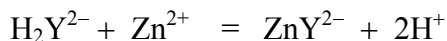
Complexon III hay Trilon B ($Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8$) là muối dinatri của axit etylenđiamintetraaxetic (EDTA) có công thức cấu tạo:



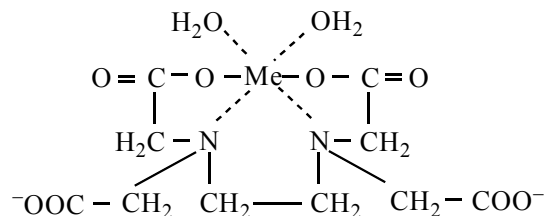
ký hiệu là Na_2H_2Y

Có thể pha chế dung dịch complexon III có nồng độ chính xác theo lượng cân. Cũng có thể pha chế dung dịch complexon III có nồng độ gần chính xác sau đó xác định lại nồng độ của dung dịch này bằng dung dịch chuẩn MgSO_4 hay ZnSO_4 .

Phản ứng giữa ion kim loại và complexon III xảy ra như sau:

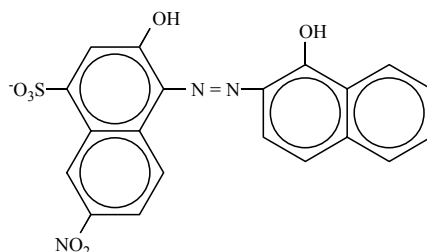


(Phản ứng xảy ra theo tỷ lệ 1:1)

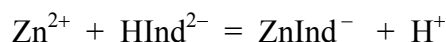


Hình 18: Phức của Complexon với cation kim loại

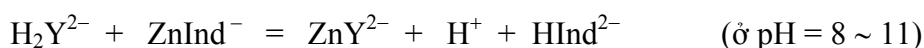
Để xác định điểm tương đương, thường dùng chất chỉ thị Eriocrom đen T (ET-00, 1-oxi-2-naphthylazo-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonic) ký hiệu là H_3Ind .



Ở pH từ 8 ~ 10 phản ứng giữa chất chỉ thị ET-00 và Zn^{2+} có thể biểu diễn theo sơ đồ:



Khi chuẩn độ, ở điểm tương đương khi complexon III tác dụng hết với Zn^{2+} (phức ZnY^{2-} bền hơn phức ZnInd^-) thì:



đỏ tía không màu xanh

Chú ý rằng vì màu của ET-00 phụ thuộc pH nên khi định phân phải cho thêm dung dịch đệm $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NH}_4\text{OH}$ để có pH ở khoảng trên.

II. Cách xác định

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch ZnSO_4 0,025M cho vào bình nón, thêm khoảng 5~7ml hỗn hợp đệm $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NH}_4\text{OH}$ và một ít chất chỉ thị ET-00.

Cho dung dịch complexon III vào buret và chuẩn độ dung dịch cho tới khi dung dịch từ màu đỏ tía chuyển sang màu xanh trong.

Ghi thể tích dung dịch complexon III tiêu tốn, từ đó tính ra nồng độ dung dịch complexon III này.

Bài 23**XÁC ĐỊNH ĐỘ CỨNG CHUNG CỦA NƯỚC BẰNG COMPLEXON III****I. Cơ sở phương pháp**

Độ cứng chung của nước lớn hay bé phụ thuộc lượng Ca^{2+} , Mg^{2+} có trong nước.

Để xác định độ cứng chung của nước phương pháp thông dụng hiện nay là chuẩn độ bằng complexon III dựa vào phản ứng tại sát điểm tương đương với chất chỉ thị ET-00 (xem bài trước) tại $\text{pH} = 8 \sim 11$:



Độ cứng chung của nước được biểu diễn bằng số mili đương lượng gam Ca^{2+} , Mg^{2+} trong 1 lít nước.

II. Cách xác định

Lấy chính xác 100,0ml nước phân tích cho vào bình nón 250ml, thêm 5~7ml hỗn hợp đệm $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ thêm một ít chất chỉ thị ET-00, lắc đều.

Cho dung dịch complexon III vào buret và chuẩn độ lượng nước này cho tới khi dung dịch từ màu đỏ tía chuyển sang màu xanh trong.

Ghi thể tích dung dịch Complexon III tiêu tốn, tính độ cứng chung của nước.

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch complexon III 0,05N
- Dung dịch đệm $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (27g $\text{NH}_4\text{Cl} + 70\text{ml}$ NH_4OH 25% pha 1 lít)
- Chất chỉ thị ET-00

Câu hỏi và bài tập

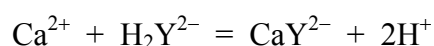
1) Viết các phản ứng xảy ra trong quá trình định phân dung dịch Complexon III bằng ZnSO_4 và trong quá trình xác định độ cứng của nước. Giải thích sự đổi màu của chất chỉ thị trong quá trình trên.

2) Tại sao trong phép định phân các ion kim loại bằng Complexon III dùng ET-00 làm chất chỉ thị phải thêm dung dịch đệm $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$?

Bài 24**XÁC ĐỊNH Ca BẰNG PHƯƠNG PHÁP COMPLEXON****I. Cơ sở phương pháp**

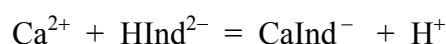
Sau khi xác định độ cứng chung của nước, bằng cách xác định riêng phần lượng Ca^{2+} có trong mẫu phân tích sẽ suy ra được lượng Mg^{2+} có trong mẫu nước phân tích.

Dựa vào phản ứng:

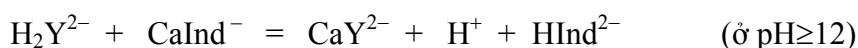


Để xác định điểm tương đương, sử dụng chất chỉ thị Murexit ký hiệu là H_3Ind .

ở $\text{pH} \geq 12$ phản ứng giữa chất chỉ thị Murexit và Ca^{2+} có thể biểu diễn theo sơ đồ



ở cuối quá trình chuẩn độ khi complexon III tác dụng hết với Ca^{2+} (phức CaY^{2-} bền hơn phức CaInd^-) thì:



đỏ tía không màu tím hoa cà

Chú ý rằng vì màu của chất chỉ thị Murexit phụ thuộc pH nên khi định phân phải cho thêm dung dịch NaOH vào để có giá trị pH phù hợp.

II. Cách xác định

Lấy chính xác 100,00ml dung dịch nước cần phân tích cho vào bình nón loại 250ml, thêm khoảng 5~7ml NaOH 10% (kiểm tra bằng giấy đo pH) tới $\text{pH} \geq 12$. Thêm một ít chất chỉ thị murexit vào, dung dịch sẽ có màu đỏ tía. Chuẩn độ bằng dung dịch complexon III (đã biết chính xác nồng độ) tới khi toàn bộ dung dịch trong bình nón chuyển sang màu tím hoa cà.

Ghi lại thể tích complexon III tiêu tốn. Tính hàm lượng (mg/l) Ca có trong mẫu.

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch complexon III 0,05N
- Dung dịch NaOH 10% hoặc KOH 10%
- Chất chỉ thị murexit

Bài 25

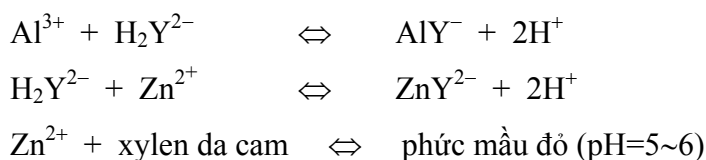
XÁC ĐỊNH Al BẰNG COMPLEXON III THEO PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH PHÂN NGƯỢC

I. Cơ sở phương pháp

Trong môi trường axit yếu việc định phân xác định Al bằng EDTA (complexon III) gặp khó khăn do phức hydroxo của Al tác dụng với complexon III rất chậm.

Đun nóng dung dịch, vận tốc phản ứng tăng nhưng vẫn không thể dùng phản ứng này để định phân Al trực tiếp được.

Trong đa số trường hợp người ta xác định Al bằng phương pháp định phân ngược, một trong các đường lối đó là: cho một lượng complexon III dư sau đó chuẩn complexon III dư bằng dung dịch chuẩn ZnSO_4 dùng xylen da cam làm chất chỉ thị.



II. Cách xác định

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch Al^{3+} thêm vào đó khoảng 30ml dung dịch Complexon III 0,1M, 1ml HCl 1N, đun sôi nhẹ 10 phút.

Làm nguội, dùng axetat natri điều chỉnh pH đến 5~6. Sau đó thêm chất chỉ thị xylen da cam (xem trong phần hóa chất cần thiết) và định phân dung dịch bằng dung dịch chuẩn ZnSO_4 cho tới khi nào dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu đỏ.

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch phân tích Al^{3+}
- Dung dịch EDTA (Complexon III) 0,1M
- Dung dịch chuẩn ZnSO_4 0,1M
- Hỗn hợp chất chỉ thị (1g xylen da cam + 99gam KNO_3)
- CH_3COONa

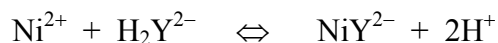
Câu hỏi và bài tập

- 1) Tại sao không thể chuẩn độ trực tiếp Al^{3+} bằng Complexon III theo phương pháp thông thường.
- 2) Tại sao trong phương pháp trên người ta thêm dư nhiều EDTA và đun sôi tương đối lâu?

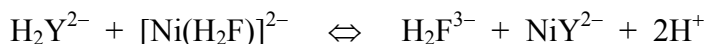
Bài 26**XÁC ĐỊNH NI BẰNG COMPLEXON III****I. Cơ sở của phương pháp**

Ni^{2+} cũng như Cu^{2+} , Co^{2+} có thể xác định trực tiếp bằng EDTA, dùng Murexit làm chất chỉ thị.

Các phản ứng xảy ra trong quá trình định phân:



Murexit tạo phức màu vàng với Ni^{2+} trong môi trường kiềm mạnh Murexit ở dạng H_2F^{3-} màu tím xanh. ở điểm tương đương phản ứng xảy ra: **(phản ứng rất chậm, phải thêm EDTA từ từ)**



Khác với Co^{2+} , Ni^{2+} có thể định phân khi có dư NH_4OH . Nhiều ion cản trở phép xác định này nên phải tìm cách loại, che trước.

III. Cách xác định

Lấy một thể tích chính xác (10,00ml) dung dịch Ni^{2+} (có chứa axit). Thêm vài giọt chỉ thị metyl đỏ trung hòa bằng NaOH hoặc NH_4OH đến khi nào dung dịch có màu vàng. Thêm 5ml dung dịch NH_4Cl vài ba giọt dung dịch Murexit và dung dịch NH_4OH đặc cho tới khi nào dung dịch có màu vàng.

Đun nóng dung dịch tới khoảng 40°C và định phân dung dịch bằng EDTA 0,025M cho tới khi nào dung dịch từ màu vàng đột ngột chuyển sang màu xanh tím.

Nếu khi định phân dung dịch chuyển sang màu da cam thì thêm vài giọt dung dịch NH_4OH tiếp tục định phân, gần điểm tương đương thì phải thêm thuốc thử thật chậm.

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch phân tích Ni^{2+} .
- Dung dịch EDTA 0,025M.
- Dung dịch chất chỉ thị metyl đỏ, chất chỉ thị Murexit.
- Dung dịch NH_4Cl 1M.
- Dung dịch NH_4OH hoặc NaOH 10%.

Bài 27

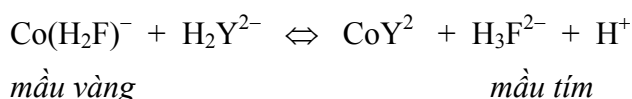
XÁC ĐỊNH COBAN BẰNG COMPLEXON III

I. Cơ sở phương pháp

Cũng như nhiều ion kim loại khác Co^{2+} tạo phức bền với EDTA



Có thể xác định điểm tương đương của phản ứng bằng sự đổi màu của chất chỉ thị Murexit. Nếu ký hiệu Murexit bằng HF^- , F^- là ion của Murexit, thì ở điểm tương đương phản ứng xảy ra:



Sự đổi màu ở điểm tương đương rất rõ, tuy nhiên nếu thêm vào dung dịch một lượng NH_4OH dư nhiều tạo phức với Co^{2+} rất bền sẽ phá hủy phức của Co^{2+} với chất chỉ thị. Do đó, cần phải chú ý để chỉ thêm một lượng NH_4OH dư tối thiểu. Nhưng như vậy do khả năng đệm của dung dịch thấp trong quá trình định phân pH của dung dịch có thể thay đổi (H^+ tạo ra ở dung dịch (1)) hiện tượng trên có thể nhận biết do sự xuất hiện phức màu da cam.

Nếu lúc đó thêm vài giọt NH_4OH phức chuyển ngay thành $[\text{Co}(\text{H}_2\text{F})]^-$ màu vàng thì sự đổi màu của ở điểm tương đương của quá trình định phân sẽ trở nên rõ ràng. (*Phải loại bỏ các ion kim loại nặng ra khỏi dung dịch vì các ion này cản trở việc xác định*)

II. Cách xác định

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch Co^{2+} (dung dịch chứa axit) thêm 1 giọt dung dịch chất chỉ thị metyl đỏ (dung dịch sẽ có màu đỏ), trung hòa dung dịch bằng NaOH tới khi nào dung dịch chuyển sang màu vàng da cam thêm 3 giọt dung dịch NH_4Cl 2M và 3 giọt dung dịch NH_4OH 25%.

Thêm vài ba giọt dung dịch Murexit, dung dịch sẽ có màu vàng da cam. Nếu trong quá trình định phân pH của dung dịch thay đổi nhiều (điều này xảy ra khi nồng độ Co^{2+} lớn) thì màu của chất chỉ thị sẽ thay đổi sớm trước điểm tương đương. Trong trường hợp đó thêm 1 giọt dung dịch NH_4OH và lại chuẩn độ tiếp cho tới khi màu vàng của dung dịch chuyển sang tím.

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch EDTA 0,05M
- Murexit bão hòa (mới pha); chất chỉ thị metyl đỏ
- Dung dịch NH_4Cl 2M, dung dịch NH_4OH 25%

PHẦN 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA LÝ

CHƯƠNG 1: PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

Phương pháp phân tích đo quang là phương pháp phân tích công cụ dựa trên việc đo những tín hiệu bức xạ điện từ và tương tác của bức xạ điện từ với chất nghiên cứu.

Phương pháp có ưu điểm là tiến hành nhanh, thuận lợi. Có độ nhạy cao, độ chính xác được tới 10^{-6} mol/l . Tùy thuộc vào hàm lượng chất cần xác định mà có độ chính xác từ 0,2 tới 20%.

I. Định luật Lambe-Beer

Khi chiếu một chùm bức xạ đơn sắc (cường độ bức xạ ban đầu là I_0) đi qua một lớp dung dịch có bề dày l và có nồng độ là C , thì sau khi đi qua dung dịch cường độ bức xạ bị giảm đi (cường độ của bức xạ đi ra khỏi dung dịch là I) do quá trình hấp thụ, phản xạ, tán xạ... Độ hấp thụ quang của dung dịch tỷ lệ thuận với C và l .

$$A_\lambda = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

$$\% \text{ truyền qua: } T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 (\%) \rightarrow A = -\lg T$$

trong đó:

A_λ : Độ hấp thụ

ϵ : hệ số hấp thụ mol ($\text{lit} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). ϵ đặc trưng cho khả năng hấp thụ ánh sáng của dung dịch. Phụ thuộc vào bản chất dung dịch và bước sóng λ .

l : bề dày dung dịch (cm)

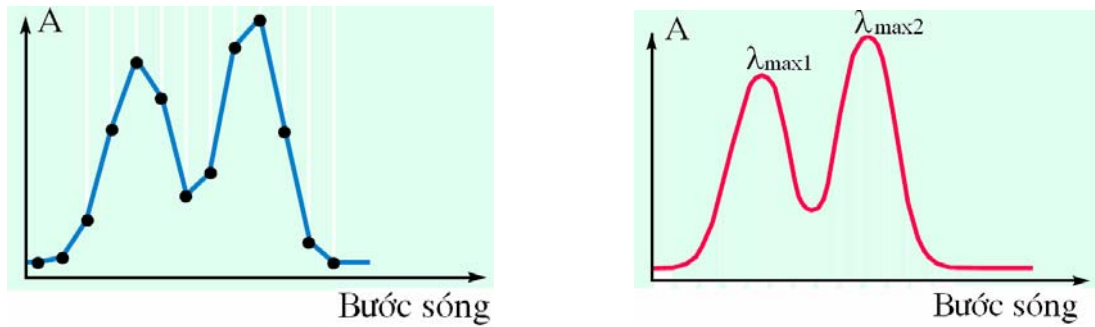
C : nồng độ dung dịch (mol/l)



Hình 19: Loại cuvet thường được dùng trong máy đo quang

II. Phổ hấp thụ

Dung dịch hấp thụ ánh sáng có tính chất chọn lọc. Đồ thị biểu diễn $A = f(\lambda)$ (hoặc $\epsilon = f(\lambda)$ hoặc $\lg \epsilon = f(\lambda)$) gọi là phổ hấp thụ ánh sáng của dung dịch. Trên phổ hấp thụ có thể có một hoặc nhiều cực đại, thường thì chất màu có một cực đại. Tại λ_{max} ta có A_{max} (hoặc ϵ_{max}).



Hình 20: Phổ hấp thụ ánh sáng

III. Tính chất của mật độ quang

Chiếu chùm ánh sáng qua qua liên tiếp 2 dung dịch:

Tổng độ hấp thụ quang của 2 dung dịch: $A_{\Sigma} = \lg \frac{I_0}{I_2}$. Gọi độ hấp thụ quang của dung dịch 1 là A_1 , dung dịch 2 là A_2 .

$$A_{\Sigma} = \lg \frac{I_0 \cdot I_1}{I_1 \cdot I_2} = \lg \frac{I_0}{I_1} + \lg \frac{I_1}{I_2} = A_1 + A_2$$

vậy độ hấp thụ quang có tính chất cộng tính.

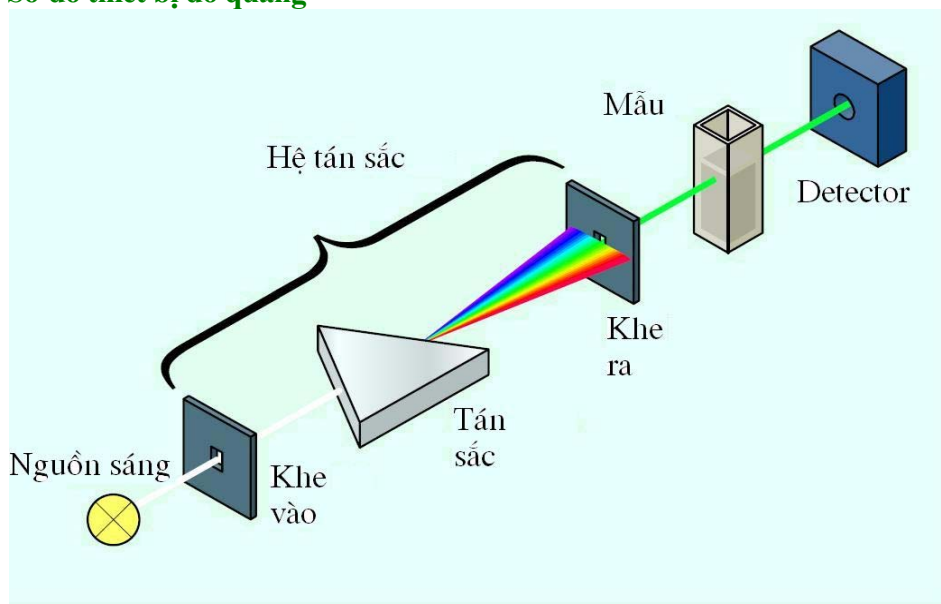
Nếu 1 dung dịch có nhiều chất cùng hấp thụ ánh sáng thì $A_{dd} = \sum A_{\text{các chất}}$

$$A_{dd} = A_{\text{chất phân tích}} + A_{\text{tạp chất}}$$

Vì vậy muốn đo $A_{\text{chất phân tích}}$ ta phải tìm cách loại bỏ ảnh hưởng của tạp chất bằng cách chuẩn bị 1 mẫu trắng (dung dịch trống).

$$A_{\text{đo}} = A_{\text{dung dịch}} - A_{\text{trống}} = A_{\text{chất phân tích}}$$

IV. Sơ đồ thiết bị đo quang



Hình 21: Sơ đồ nguyên lý thiết bị đo quang

1. Nguồn sáng: cung cấp bức xạ ánh sáng vùng trông thấy thì dùng đèn sợi đốt Vonfram; vùng tử ngoại: dùng đèn hydro, deteri, thủy ngân...

2. Hệ tán sắc: hệ tán sắc có nhiệm vụ biến chùm tia đa sắc thành chùm tia đơn sắc (cung cấp bức xạ đơn sắc). Với các máy thế hệ cũ sử dụng từ 10 tới 12 kính lọc ánh sáng cho dải phổ hẹp chứ không cho hệ đơn sắc. Các máy hiện đại hơn thì sử dụng lăng kính để cho ánh sáng đơn sắc. Các máy UV-Vis thế hệ mới sử dụng cách tử (1200–1800 vạch/mm có khi tới 2400 vạch/mm) có độ phân giải cao từ 1 tới 0,2nm.

3. Mẫu phân tích: chất phân tích có thể cho tác dụng với một thuốc thử trong môi trường thích hợp nhằm tạo phức chất có độ nhạy đảm bảo tính định lượng của phương pháp. Nếu chất phân tích là chất khí thì phải chứa mẫu vào cuvet đóng kín. Cuvet dùng cho phổ UV phải là cuvet thạch anh. Cuvet dùng cho phổ Vis có thể là cuvet nhựa hoặc cuvet thủy tinh

4. Detector: trong các máy đơn giản dùng tế bào quang điện để chuyển tín hiệu quang thành tín hiệu điện rồi cho qua bộ khuếch đại hiển thị kết quả đo. Trong các máy thế hệ mới có độ nhạy cao thường dùng detector dạng ống nhân quang hoặc loại chuỗi diot (DAD). Detector chuỗi diot thích hợp cho việc đo đồng thời nhiều cấu tử với nhiều bước sóng khác nhau, thiết bị khá bền.

V. Các phương pháp phân tích định lượng

1. Phương pháp so màu bằng mắt

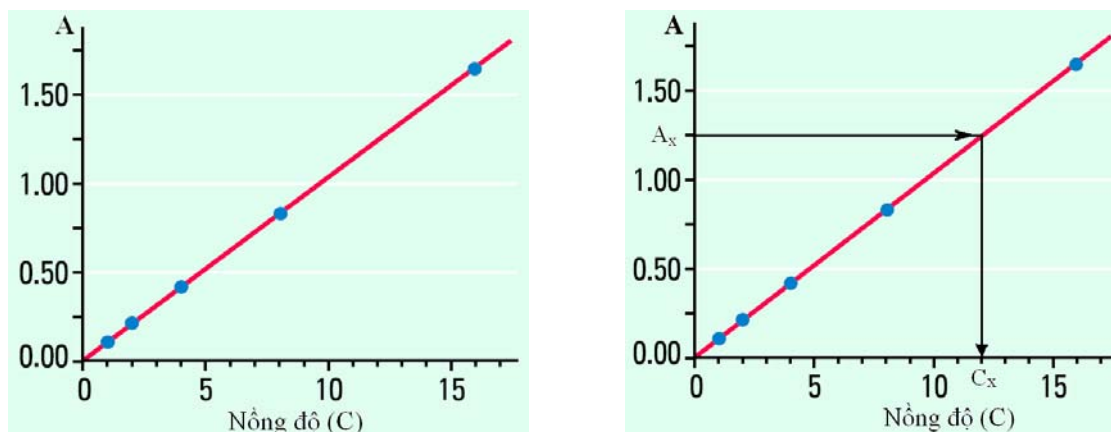
Có các cách chủ yếu để định lượng theo phương pháp so màu bằng mắt đó là: lập dãy màu chuẩn, chuẩn độ so sánh màu và cân bằng màu. Phương pháp cho kết quả với độ chính xác không cao, tuy nhiên rất đơn giản không cần máy đo phổ. Phương pháp thích hợp trong việc kiểm tra ngưỡng cho phép của chất nào đó trong một sản phẩm cụ thể xem có đạt hay không.

2. Phương pháp đường chuẩn

Phương trình cơ bản của phép đo định lượng theo phổ UV–Vis là:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\epsilon, l = \text{const vậy } A = f(C) \text{ hàm bậc nhất})$$

Bằng cách chuẩn bị một dãy dung dịch màu có nồng độ tăng dần và biết chính xác trước C_1, C_2, C_3, \dots (thường là 5–7 nồng độ nằm trong vùng tuyến tính của mối quan hệ A–C) và dung dịch màu của chất cần xác định nồng độ trong cùng điều kiện phân tích như dãy dung dịch chuẩn. Nghiên cứu chọn điều kiện phù hợp nhất đo phổ của các mẫu chuẩn và mẫu phân tích như các thông số về thời gian, môi trường, loại cuvet... Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn, dựng đường chuẩn theo hệ tọa độ A–C sau đó đo độ hấp thụ quang của dung dịch chất màu cần xác định nồng độ (giả sử là A_x), rồi áp vào đường chuẩn ta sẽ có nồng độ C_x tương ứng với nồng độ chất cần xác định.

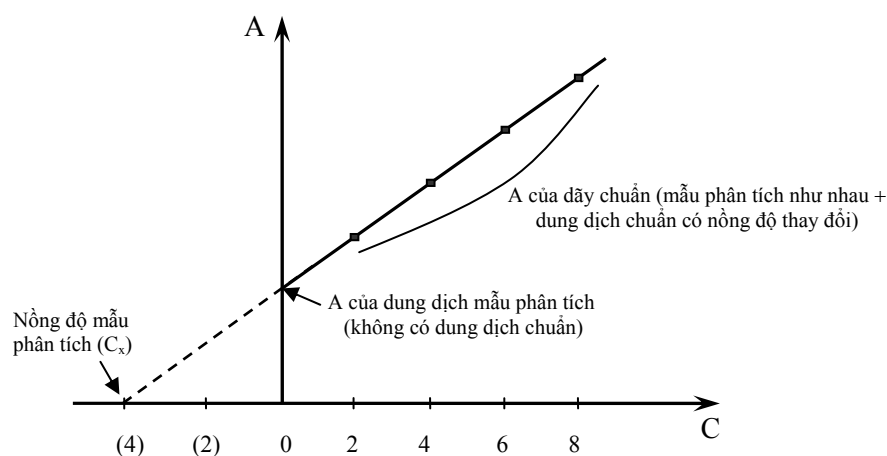


Hình 22: Đồ thị chuẩn A-C và cách xác định nồng độ từ A_x đo được

Phương pháp rất tiện lợi để phân tích hàng loạt mẫu của cùng một chất trong một loại đối tượng nghiên cứu, nhanh chóng, hiệu suất cao.

3. Phương pháp thêm chuẩn

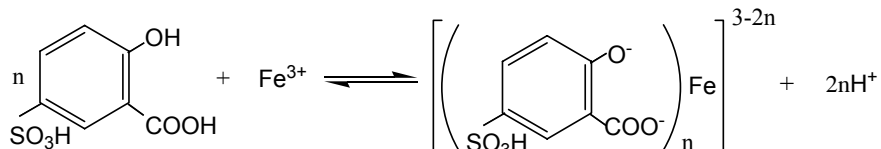
Nội dung của phương pháp là dùng ngay một mẫu phân tích (nồng độ C_x) là chất nền để pha chế một dãy mẫu chuẩn bằng cách lấy một lượng nhất định mẫu phân tích và pha thêm vào đó những lượng nồng độ chính xác dung dịch chuẩn theo cấp số cộng. Đưa các dung dịch về điều kiện đo quang tối ưu. Khi này ở mỗi dung dịch đều chứa một lượng như nhau mẫu cần phân tích và nồng độ khác nhau của dung dịch chuẩn. Tiến hành đo quang dãy dung dịch và xây dựng đồ thị thêm chuẩn với trục x là nồng độ dung dịch chuẩn được thêm vào, y là độ hấp thụ quang đo được. Ngoại suy nồng độ mẫu phân tích bằng cách kéo dài đường chuẩn cắt trục x tại đâu đó chính là nồng độ mẫu cần tìm.



Hình 23: Đường chuẩn của phương pháp thêm chuẩn

Bài 28**NGHIÊN CỨU PHỔ HẤP THỤ CỦA PHỨC Fe-AXIT SUNFOSALISILIC****I. Cơ sở phương pháp**

Axit salixilic cũng như dẫn suất của nó là axit sunfosalixilic phản ứng rất nhạy với các ion Fe^{2+} , Fe^{3+} trong dung dịch, tạo thành các chất nội phức có màu và tan trong nước.



Tùy thuộc vào điều kiện pH của dung dịch mà phức giữa sắt và axit sunfosalixilic có màu, dạng phức khác nhau:

ở pH = 1,8 ~ 2,5 phức có màu tím; n=1. (viết tắt là FeSal^+)

ở pH = 4 ~ 8 phức có màu đỏ nâu, n=2. (viết tắt là FeSal_2^-)

ở pH = 8 ~ 11,5 phức có màu vàng, n=3 (viết tắt là FeSal_3^{3-})

(Sal^{2-} là anion của axit sunfosalixilic)

Bằng cách sử dụng các dung dịch đệm pH thích hợp nhằm chủ động tạo các dạng phức khác nhau và khảo sát phổ hấp thụ trên máy đo quang sẽ có những đánh giá quan trọng về khả năng ứng dụng của phức sắt với axit sunfosalixilic vào phân tích định lượng.

II. Cách tiến hành

Chuẩn bị sáu bình định mức dung tích 25ml cho vào đó thứ tự các hóa chất có thành phần như bảng sau:

ml \ Bình	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6
Fe^{3+} 0,1 mg/ml		2,0		2,0		2,0
Axit sunfosalisilic 10%	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
HCl 0,1N	2	2				
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$			5	5		
NH_4OH 10%					2	2
Nước cất	Định mức vừa đủ tới vạch rồi lắc đều					

Tiến hành ghi phổ hấp thụ (A–λ) trên máy đo quang phức Fe^{3+} với axit sunfosalixilic ở các bình 2, 4, 6 với dung dịch trống tương ứng ở bình 1, 3, 5 trong các cuvet có bề dày $l=1\text{cm}$. Tính ϵ_{max} của các phức. Nhận xét các kết quả thu được (đặc điểm hấp thụ ánh sáng, độ nhạy của các phức, ứng dụng phân tích định lượng, khoảng nồng độ tối ưu cho phân tích theo phương pháp đường chuẩn...).

Bài 29**XÁC ĐỊNH SẮT BẰNG AXIT SUNFOSALIXILIC****I. Cơ sở phương pháp**

Axit salixilic cũng như dẫn suất của nó là axit sunfosalixilic phản ứng rất nhạy với các ion Fe^{2+} , Fe^{3+} trong dung dịch, tạo thành các chất nội phức có màu và tan trong nước.

Với các nghiên cứu phổ hấp thụ của phức sắt với axit sunfosalixilic cho thấy ở pH = 8 ~ 11,5 phức có màu vàng (viết tắt là FeSal_3^{3-}) là nhạy và bền nhất (hằng số không bền của phức này là $K=2,8.10^{-34}$). Hệ số hấp thụ phân tử của phức màu vàng $\varepsilon_{\max} = 4.10^3$, có cực đại hấp thụ ở 424nm.

II. Cách tiến hành**1. Xây dựng đồ thị chuẩn**

Chuẩn bị 5 bình định mức loại 25,0ml pha chế một dãy dung dịch có thành phần như bảng sau:

ml \ Bình	B 1	B 2	B 3	B 4	DD trống
Fe^{3+} 0,10 mg/ml	0,5	1,0	1,5	2,0	0,0
Axit sunfosalixilic 10%	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
NH_4OH 10%	2	2	2	2	2
Nước cất	Định mức vừa đủ tới vạch rồi lắc đều				

Sau khi đã pha chế xong nhận xét màu và cường độ màu của các bình trong dãy.

Lấy các dung dịch trong các bình định mức cho ra cuvet có bề dày 1,0cm rồi đưa vào máy đo quang ở $\lambda = 420\text{nm}$ với dung dịch trống có thành phần như bảng trên.

Từ các số liệu độ hấp thụ quang A đo được từ các bình 1 tới bình 4 xây dựng đồ thị chuẩn $A-V_{\text{Fe}^{3+}}$ hoặc đồ thị $A-C_{\text{Fe}^{3+}}$ trên giấy milimet. (Đồ thị phải là một đường thẳng đi qua gốc toạ độ).

2. Xác định nồng độ Fe^{3+}

Lấy chính xác 1,0; 1,5 hoặc 2,0... ml dung dịch Fe^{3+} (tùy thuộc vào hàm lượng sắt có trong mẫu) cho bình định mức loại 25ml. Thêm vào đó khoảng 2,5ml dung dịch axit sunfosalixilic 10%; 2,5ml dung dịch NH_4OH 10%. Thêm nước cất vừa đủ tới vạch, lắc đều. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch này với dung dịch trống ở trên. Từ số liệu đo được và đồ thị chuẩn, tính hàm lượng và nồng độ của dung dịch sắt.

III. Hóa chất và dụng cụ

- Dung dịch chuẩn muối sắt (III) 0,1mg/ml. Cân 0,8636gam $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2.12\text{H}_2\text{O}$ hòa tan vào 5ml H_2SO_4 đặc, sau đó định mức bằng nước cất vừa đủ 1,0 lít.

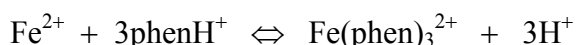
- Dung dịch đệm $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
- Dung dịch axit sunfosalixilic 10%
- Dung dịch NH_4OH 10%
- Bình định mức loại 25,0ml
- Pipet loại 2,0ml, ống đong, buret

Câu hỏi và bài tập

- 1) Axit sunfosalixilic có những đặc điểm gì để có thể chọn làm thuốc thử đối với sắt.
- 2) Yếu tố pH ảnh hưởng như thế nào đến quá trình tạo phức giữa thuốc thử và ion kim loại? Lấy ví dụ.
- 3) Có nhận xét gì khi thực hiện phản ứng theo trình tự sau:
 - a) Dung dịch Fe^{3+} + axit sunfosalixilic + NH_4OH dư
 - b) Dung dịch Fe^{3+} + NH_4OH dư + axit sunfosalixilic
- 4) Mật độ quang (độ hấp thụ) của dung dịch phụ thuộc vào những yếu tố gì? Giải thích những yếu tố từ định luật cơ bản của phép đo quang.
- 5) Những biện pháp thực nghiệm nào đảm bảo để nhận được đồ thị A–C là một đường thẳng.
- 6) Dung dịch nghiên cứu có mật độ quang (độ hấp thụ) $A=0,9$ khi đo chất màu ở cuvet có $l=5,0\text{cm}$. Trong cùng điều kiện dung dịch, chất màu ấy với nồng độ chuẩn $5,0\mu\text{g/ml}$ có độ hấp thụ quang $A=0,6$ khi đo ở cuvet có $l=3,0\text{cm}$. Tìm nồng độ của dung dịch nghiên cứu.
(ĐS: $4,5\mu\text{g/ml}$)
- 7) Một phức màu của sắt có hệ số hấp thụ phân tử $\epsilon=4.10^3$. Hỏi phải chọn cuvet có l bằng bao nhiêu cm để khi đo độ hấp thụ quang có giá trị $A=0,4$. Biết rằng phức màu được tạo từ 0,05mg Fe trong bình 50ml.

Bài 30**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG SẮT TRONG NƯỚC TỰ NHIÊN****I. Cơ sở phương pháp**

Có nhiều loại thuốc thử có thể tạo phức màu với ion sắt có giá trị trong phương pháp đo quang. Bên cạnh phức giữa Fe(III) với axit sunfosalixilic đã nghiên cứu trong các bài trên thì phức màu đỏ cam được tạo thành giữa Fe(II) và 1, 10 phenanthroline (orthophenanthroline) được coi là phương pháp tiêu chuẩn để xác định hàm lượng trong nước tự nhiên. Phản ứng tạo thành phức được viết ngắn gọn như sau:



Hằng số cân bằng của phản ứng là $2,5 \cdot 10^6$ (tại 25°C). Phức được hình thành trong khoảng pH từ 3 tới 9, tối ưu là 3,5. Trong phân tích định lượng cần cho dư tác nhân khử như hydroxylamin hay hydroquynon để chuyển hoàn toàn các dạng Fe(III) về Fe(II). Phức tạo thành trong các điều kiện tối ưu rất bền (hằng số không bền $K=5 \cdot 10^{-22}$) có giá trị lớn trong phân tích đo quang.

Phức có độ hấp thụ quang cực đại tại 508nm , với các máy so màu đơn giản có thể sử dụng kính lọc màu xanh lá cây.

II. Cách tiến hành**1. Xây dựng đường chuẩn**

Đầu tiên dùng pipet lấy chính xác $10,00\text{ml}$ dung dịch Fe^{2+} $40\mu\text{g/ml}$ cho vào cốc loại 100ml rồi thêm khoảng 25ml nước; đưa cốc vào máy đo pH rồi sử dụng dung dịch citrat natri để điều chỉnh pH của dung dịch tới 3,5. Đọc thể tích dung dịch citrat natri tiêu tốn và ghi lại vào sổ tay thí nghiệm (Giả sử dung dịch citrat natri tiêu tốn là $V\text{ml}$). Từ lượng dung dịch citrat natri cần để điều chỉnh pH cho 10ml Fe^{2+} sẽ suy ra lượng dung dịch citrat natri cần lấy cho các lượng dung dịch sắt chuẩn ít hoặc nhiều hơn.

Chuẩn bị 5 bình định mức loại 50ml , cho vào đó các loại hóa chất theo thứ tự sau

ml	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>B3</i>	<i>B4</i>	<i>B5</i>
Fe ²⁺ 40µg/ml	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Citrat natri	V/10	V/5	V/3,3	V/2,5	V/2
Hydroxylamin	1				
Orthophenanthroline	2				
Để yên 5 phút rồi định mức bằng nước cất vừa đủ tới vạch rồi lắc đều					

Tiến hành đo quang tại bước sóng 508nm với dung dịch trống gồm các thành phần trừ không có sắt trong các cuvet có bề dày $l=1\text{cm}$. Xây dựng đồ thị chuẩn A–C.

2. Xác định hàm lượng sắt trong nước

Tùy thuộc vào hàm lượng thực tế của mẫu nước mà ta lấy lượng mẫu để tiến hành phân tích cho phù hợp. Với các mẫu nước sinh hoạt, thông thường ta lấy chính xác 100ml mẫu, cho vào cốc chịu nhiệt, thêm 1~2 giọt HNO_3 đặc rồi đun nhẹ trên bếp điện tới thể tích khoảng 20ml. Để nguội rồi chuyển toàn bộ dung dịch mẫu đã cô vào bình định mức loại 50ml, thêm một thể tích dung dịch citrat natri tới khi đạt $\text{pH}=3,5$. Thêm 1ml dung dịch hydroxylamin và 2ml dung dịch orthophenanthroline vào bình, để yên 5 phút rồi định mức bằng nước cất tới vạch. Tiến hành đo quang tại 508nm với dung dịch trống phù hợp.

Từ giá trị độ hấp thụ quang đo được và đồ thị chuẩn xác định hàm lượng sắt có trong mẫu nước phân tích.

III. Hóa chất và dụng cụ

- Dung dịch Fe^{2+} 40 $\mu\text{g/ml}$: cân chính xác 0,2810g $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào cốc khô, thêm 1ml H_2SO_4 đặc rồi khuấy đều, thêm nước cất tới vừa đủ 1lít.

- Dung dịch citrat natri 25g/l.

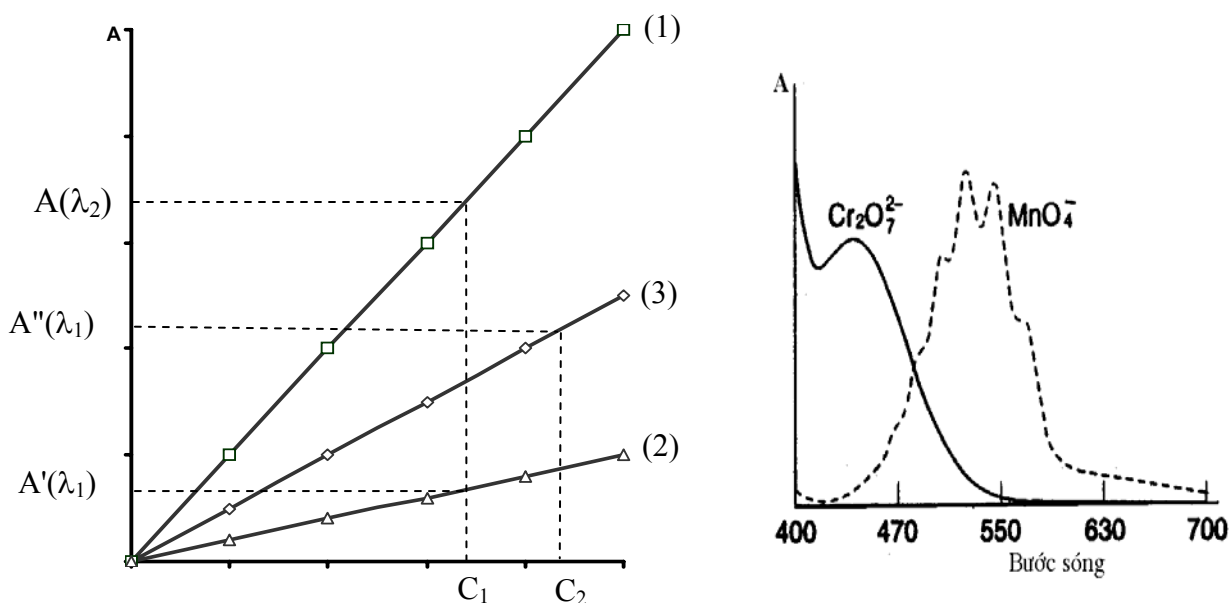
- Dung dịch hydroxylamin hydroclorit 10%. Dung dịch bền được khoảng 1 tuần.

Lưu ý đây là chất độc, khi làm việc cần cẩn trọng.

- Orthophenanthroline: cân 2,5g orthophenanthroline hòa tan trong 100ml ethanol 96%, thêm nước cất tới 1lít. Dung dịch bền trên 1 tháng nếu để trong bóng tối.

Bài 31XÁC ĐỊNH MnO_4^- VÀ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ TRONG DUNG DỊCH HỖN HỢP**I. Cơ sở phương pháp**

Đường cong quang phổ hấp thụ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ có cực đại ở $\lambda_{1\max} = 440\text{nm}$; ở độ dài sóng này MnO_4^- cũng bị hấp thụ một phần. Ion MnO_4^- hấp thụ nhiều nhất ở $\lambda_{2\max} = 525\text{nm}$ nhưng ở đây sự hấp thụ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ không đáng kể.



Hình 24: Dạng đồ thị chuẩn và phổ hấp thụ của $\text{MnO}_4^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Do đó có thể xác định nồng độ của các ion này như sau:

1. Đo độ hấp thụ quang của dãy dung dịch chuẩn KMnO_4 ở $\lambda_{1\max}$ và $\lambda_{2\max}$ dựng hai đường A-C ứng với hai độ dài sóng đó (đường 1 và 2)
2. Đo độ hấp thụ quang của dãy dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ở $\lambda_{1\max}$ A-C ứng với độ dài sóng đó (đường 3)
3. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch hỗn hợp ở cả $\lambda_{1\max}$ và $\lambda_{2\max}$ được các giá trị tương ứng là $A(\lambda_1)$ và $A(\lambda_2)$. Vì ở $\lambda_{2\max}$ ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ hấp thụ không đáng kể ánh sáng nên $A(\lambda_2)$ là độ hấp thụ quang chỉ của MnO_4^- trong hỗn hợp. Dựa vào đường chuẩn 2, tìm được nồng độ của MnO_4^- là C_1 . Khi đã tìm được nồng độ C_1 , dựa vào đường chuẩn 1 tìm được độ hấp thụ quang $A'(\lambda_1)$ của MnO_4^-

$A(\lambda_1)$ là độ hấp thụ quang của cả hai ion ở độ dài sóng λ_1 nên:

$$A(\lambda_1) - A'(\lambda_1) = A''(\lambda_1 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$A''(\lambda_1 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ là độ hấp thụ quang của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ở $\lambda_{1\max}$. Từ đường chuẩn 3 tìm được nồng độ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ trong dung dịch hỗn hợp C_2 .

II. Cách tiến hành

1) Xây dựng đường chuẩn của KMnO_4 và $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

* Chuẩn bị 4 bình định mức có dung tích 25,0ml lấy vào đó lần lượt 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0ml dung dịch chuẩn KMnO_4 0,01N. Thêm nước cất vừa đủ tới vạch định mức rồi lắc đều. Đo độ hấp thụ quang trên máy tại $\lambda = 525\text{nm}$ và $\lambda = 440\text{nm}$

* Tiếp theo, chuẩn bị 4 bình định mức có dung tích 25,0ml lấy vào đó lần lượt 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0ml dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N. Thêm nước cất vừa đủ tới vạch định mức rồi lắc đều. Đo độ hấp thụ quang trên máy tại $\lambda = 440\text{nm}$

Vẽ 3 đồ thị chuẩn trên giấy milimet trên cùng một hệ trục tọa độ. (đồ thị phải là một đường thẳng đi qua gốc tọa độ)

2) Xác định hàm lượng Cr và Mn trong dung dịch hỗn hợp

Lấy chính xác 2,0 hoặc 3,0ml dung dịch hỗn hợp phân tích - đo tổng độ hấp thụ quang tại $\lambda_{\text{max}1}$ và $\lambda_{\text{max}2}$ rồi xác định hàm lượng Mn và Cr có trong dung dịch phân tích.

Tính nồng độ các ion theo mg/ml

II. Hóa chất

- Dung dịch chuẩn KMnO_4 0,01N khi pha cho thêm ~5ml H_2SO_4 +5ml H_3PO_4 .
- Dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05N khi pha cho thêm ~5ml H_2SO_4 +5ml H_3PO_4 .
- Dung dịch hỗn hợp phân tích KMnO_4 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Bài 32

XÁC ĐỊNH Ni^{2+} BẰNG DIMETYLGLYOXIM

I. Cơ sở phương pháp

Dimethylglyoxim (thuốc thử Trugaep) tạo với Ni^{2+} ở môi trường kiềm khi trong dung dịch có chất oxy hóa (I_2 , Br_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 ...) một hợp chất có màu đỏ tím. ở đây Ni^{2+} bị oxy hóa thành Ni^{3+} ; hợp chất này có thành phần $\text{Ni}^{3+}:\text{DM}_2 = 1:3$ có cực đại hấp thụ tại bước sóng $\lambda_{\text{max}}=470\text{nm}$, $\epsilon=13000$. Phản ứng tạo phức rất nhạy nhưng bị nhiều ion như Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} ... cản trở.

Tuy nhiên trong thực tế xác định Ni^{2+} nếu dùng các chất che như tatrát, citrat ... có thể loại trừ được một số các ion gây cản trở phép xác định.

II. Cách tiến hành

1. Xây dựng đồ thị chuẩn

Chuẩn bị 6 bình định mức dung tích 50ml pha chế một dãy dung dịch có thành phần như bảng sau

ml \ Bình	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Ni^{2+} 0,01 mg/ml	0	1	2	3	4	5
Nước cất	20					
Iốt 0,05M	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NaOH 1N	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Dimetylglyoxim	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nước cất	Định mức vừa đủ tới vạch lắc đều					

Lấy các dung dịch trong các bình định mức cho ra cuvet có bề dày $l=1,0\text{cm}$. Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch trên máy quang phổ đo quang tại bước sóng $\lambda=470\text{nm}$ với dung dịch trống là bình số 1.

Vẽ đồ thị A-C trên giấy milimet (đồ thị phải là một đường thẳng đi qua gốc tọa độ)

2. Xác định nồng độ Ni^{2+}

Dung dịch Ni^{2+} chưa biết nồng độ cũng chuẩn bị với trình tự và lượng thuốc thử như dãy dung dịch chuẩn trong bình định mức 50ml. Cho dung dịch trong bình định mức ra cuvet 1cm, đo độ hấp thụ tại $\lambda=470\text{nm}$ với dung dịch trống là bình 1.

Từ kết quả độ hấp thụ đo được tính nồng độ Ni^{2+} trong mẫu kiểm tra.

III. Hóa chất và dụng cụ

- Dung dịch chuẩn Ni^{2+} 0,01 mg/ml

Cân 0,4786gam $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong nước được axit hóa bằng 2 – 3ml H_2SO_4 đặc và pha bằng nước cất tới vạch trong bình định mức 1lít. Nồng độ dung dịch này là 0,1mg/ml – khi cần pha loãng 10 lần.

- Dung dịch Iốt 0,05M
- Dung dịch NaOH 1N
- Dung dịch dimetylglyoxim 0,05M pha trong etanol

Bài 33

XÁC ĐỊNH AMONI TRONG NƯỚC

I. Nguyên tắc xác định

Năm 1856, J.Nessler đã lần đầu tiên đề xuất phương pháp xác định amoni bằng phương pháp so màu với dung dịch kiềm thủy ngân (II) iotdit. Khi thuốc thử Nessler được thêm vào dung dịch amoni thì amoni tự do trong dung dịch sẽ phản ứng rất nhanh với tác nhân này, tuy nhiên không phải toàn bộ lượng amoni tự do đều đã phản ứng ngay lập tức do vậy cần có một thời gian để tác hạt keo màu vàng được tạo thành hoàn toàn.

Ion sắt, mangan... trong mẫu cũng tạo phức màu vàng với thuốc thử Nessler do vậy cần phải cho dung dịch kali hoặc natri tetratrat vào để che các ion này.

Phản ứng với thuốc thử Nessler, dung dịch kiềm của kali tetraiodo thủy ngân, với amoni:



Thuốc thử cho phản ứng rất nhạy với amoni, phương pháp chỉ được áp dụng với dung dịch có hàm lượng amoni rất nhỏ ($0,1\text{mg/l}$)

II. Cách xác định

1. Xây dựng đường chuẩn:

Chuẩn bị 5 bình định mức loại 50ml pha chế dãy dung dịch chuẩn theo đúng thứ tự và có thành phần như bảng sau:

	B1	B2	B3	B4	B5
Nước cất	Khoảng 25ml				
NH_4^+ 25mg/l	0	1,0	2,0	3,0	4,0
$\text{K}_4\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 10%	2,0ml lấy bằng pipet				
Thuốc thử Nessler	2,0ml lấy bằng pipet				
Nước cất không có amoni	Định mức vừa đủ tới vạch rồi lắc đều				

Để yên dung dịch khoảng 5 phút rồi cho ra cuvet có bề dày $l=1\text{cm}$ đem đo quang trên máy đo quang ở bước sóng 400nm với dung dịch trống gồm mọi thành phần trừ amoni. Từ các số liệu độ hấp thụ quang thu được xây dựng đồ thị chuẩn $A-\text{C}_{\text{NH}_4^+}$ trên giấy milimet.

Lưu ý rằng trước khi đo quang cần quan sát dung dịch nếu thấy dung dịch có hiện tượng đục, mờ (không trong suốt) thì phải làm lại thí nghiệm.

2. Xác định nồng độ NH_4^+ trong nước:

Tuỳ thuộc vào nồng độ NH_4^+ trong mẫu phân tích lớn hay nhỏ mà ta lấy vào bình định mức 50ml sao cho nồng độ NH_4^+ không quá 5mg/l . Pha loãng dung dịch bằng nước cất không có amoni trước khi cho vào đó 2,0ml $\text{K}_4\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 10% và 2,0ml thuốc thử Nessler. Định mức bằng nước cất vừa đủ tới vạch lắc đều.

Để yên 5 phút sau đó đo quang trên máy so màu ở bước sóng 400nm .

Từ các số liệu độ hấp thụ quang (A) thu được dựa vào đồ thị chuẩn ta sẽ tính được nồng độ NH_4^+ (mg/l) trong mẫu phân tích.

III. Hoá chất và dụng cụ

– Dung dịch chuẩn NH_4^+ : Cân 0,7414g NH_4Cl đã sấy khô tới khối lượng không đổi ở 105°C hòa tan hoàn toàn bằng nước cất không chứa amoni rồi chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 1000ml . Sau khi đã pha được dung dịch này lại dùng pipet lấy chính xác

10,00ml cho vào bình định mức 100ml dùng nước cất không có amoni thêm vừa đủ tới vạch lắc đều. Như vậy đã có 100ml dung dịch NH_4^+ 25mg/l.

– Dung dịch $\text{K}_4\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 10% : Cân 10g tinh thể $\text{K}_4\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ pha vào 90ml nước cất không có amoni.

– Thuốc thử Nessler: Cân 45,5g HgI_2 và 35g KI tắm ướt, khuấy trộn đều tới khi tan hoàn toàn. Thêm tiếp 112g KOH khuấy đến tan rồi thêm nước cất tới vừa đủ 1lít. Để yên dung dịch 24 giờ gạn lấy phần dung dịch trong đem đi làm thuốc thử. Thuốc thử này rất độc nên khi làm việc cần thận trọng và bảo quản trong bình nâu có nút nhám.

– Bình định mức 50, 100, 1000ml

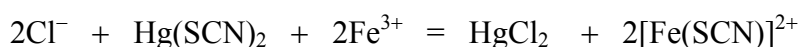
– Ống đong, pipet, quả bóp cao su

Bài 34:

XÁC ĐỊNH Cl^- BẰNG THỦY NGÂN THYOXYANATE

I. Cơ sở phương pháp

Phương pháp cho phép xác định lượng vết anion clorit trong dung dịch. Nguyên tắc đó là ion thyoxyanat của muối thủy ngân thyoxyanat bị chiếm chỗ bởi ion clorit và giải phóng ra ion thyoxyanat tự do. Với sự có mặt của ion Fe(III) trong dung dịch sẽ tạo ra phức có màu đỏ máu. Cường độ màu của phức sắt với thyoxyanat tương ứng với hàm lượng ion clorit trong dung dịch.



II. Cách tiến hành

1. Xây dựng đường chuẩn

Chuẩn 5 bình định mức dung tích 25ml cho vào đó các loại hóa chất sau

ml \ Bình	B1	B2	B3	B4	B5
Cl^- 2,5 mg/ml	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Phèn amoni sắt(III) 0,25M	2	2	2	2	2
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ bão hòa	2	2	2	2	2
Nước cất	Định mức vừa đủ tới vạch lắc đều				

Để yên dung dịch 10 phút rồi đưa ra cuvet và đo độ hấp thụ quang tại bước sóng $\lambda = 460\text{nm}$ với dung dịch trống ở bình 1. Xây dựng đồ thị chuẩn A – C.

2. Xác định Cl^- trong mẫu

Với các mẫu nước tự nhiên ta lấy 20ml mẫu cho vào bình định mức 25ml, thêm 2ml phen sắt(III) amoni sunfat, thêm 2ml $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ bão hòa. Để yên mẫu 10 phút rồi định mức bằng nước cất tới vạch. Đo quang tại $\lambda=460\text{nm}$ với dung dịch trống là bình 1.

Từ độ hấp thụ quang đo được, dựa vào đường chuẩn sẽ xác định được hàm lượng gốc ion Cl^- trong dung dịch.

III. Hóa chất cần chuẩn bị

- Dung dịch Cl^- chuẩn 2,5mg/ml: Sấy khô tinh thể NaCl (tkpt) ở 180°C trong khoảng 30 phút, cân chính xác 4,1213g NaCl pha vào 1lít nước cất.
- Phen amoni sắt(III) 0,25M: cân 120g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ hòa tan và định mức bằng dung dịch HNO_3 6N.
- $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ bão hòa được pha trong ethanol

Bài 35

PHƯƠNG PHÁP ĐO QUANG XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN PHỨC PHỨC $\text{Cu}(\text{II})$ – NITROZO-R-SOL

I. Cơ sở phương pháp

Khi hấp thụ bức xạ điện từ từ miền tử ngoại tới miền trông thấy, các phân tử các chất hấp thụ ít bị phân hủy, ít xảy ra sự bẻ gãy liên kết hóa học. Điều này cho phép ứng dụng phương pháp phổ hấp thụ để nghiên cứu thành phần, trạng thái cân bằng của dung dịch. Nguyên tắc chung để áp dụng phương pháp này là giải phương trình liên quan tới hai định luật: định luật tác dụng khối lượng và định luật hấp thụ ánh sáng.

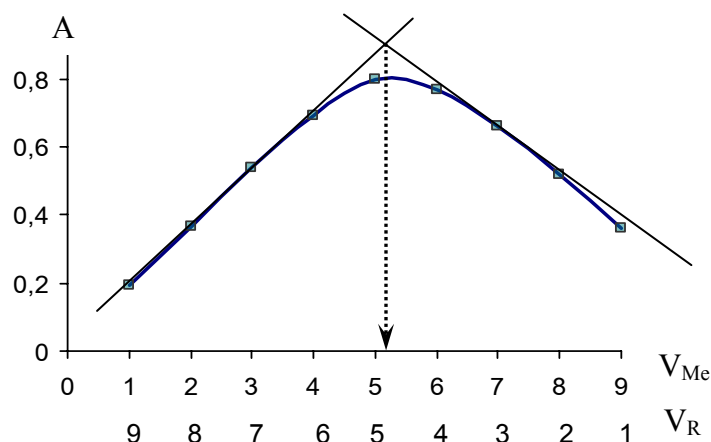
Đặc điểm chung của phương pháp là dựa vào đồ thị thành phần – tính chất dung dịch xác định hệ số hóa học trong phản ứng tạo phức chất. Các phương pháp cơ bản đó là phương pháp dãy đồng phân tử gam, phương pháp đường cong bão hòa.

1. Phương pháp dãy đồng phân tử gam

Phương pháp đồng phân tử gam được sử dụng rất phổ biến để xác định thành phần của các phức. Nội dung của phương pháp là cho chất phân tích X tác dụng với thuốc thử R để sinh ra hợp chất phức có dạng phân tử X_nR_m thì nguyên tắc cụ thể là:

- Pha một dung dịch chất X và một dung dịch thuốc thử R có cùng nồng độ phân tử gam.
- Pha một dãy dung dịch các hỗn hợp của X và R bằng cách đem trộn chúng với nhau theo các tỷ lệ thể tích khác nhau, nhưng có tổng thể tích là như nhau để cho các mẫu đều có tổng nồng độ ($\text{C}_\text{X} + \text{C}_\text{R}$) là như nhau.

Tiến hành đo độ hấp thụ quang của phức ở mỗi bình tại bước sóng $\lambda=470nm$ với dung dịch so sánh là nước cất hoặc dung dịch H_2SO_4 pH=4. Xây dựng đồ thị phụ thuộc của A với V_{Cu}/V_{HR} . Tìm cực đại và xác định thành phần của phức tạo thành.



Hình 25: Đồ thị mô tả sự phụ thuộc A- V_{Me}/V_R theo phương pháp dãy đồng phân tử

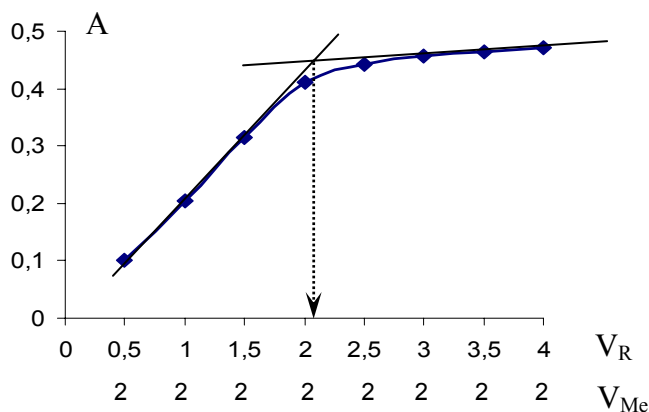
2. Phương pháp đường cong bão hòa

Lấy 8 bình định mức 25ml pha chế một dãy dung dịch có thành phần như bảng sau

ml \ Bình	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
Nitrozo-R-sol $10^{-3}M$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$CuSO_4$ $10^{-3}M$	2,0							
Na_2SO_4 0,05M	5,0							
H_2SO_4 pH = 4	Thêm tới vạch định mức rồi lắc đều							

Tiến hành đo độ hấp thụ quang của phức ở mỗi bình tại bước sóng $\lambda=470nm$ với dung dịch so sánh là nước cất hoặc dung dịch H_2SO_4 pH=4.

Lập đồ thị hệ tọa độ A – V_R/V_{Cu} . Từ đồ thị này tính toán và xác định thành phần phức theo phương pháp đường cong bão hòa.



Hình 26: Đồ thị mô tả sự phụ thuộc A- V_{Me}/V_R theo phương pháp đường cong bão hòa

III. Chuẩn bị thuốc thử

- Dung dịch CuSO_4 10^{-3}mol/l . Cân chính xác 0,2600g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hòa tan bằng dung dịch H_2SO_4 có pH=4 đến 1lít.
- Nitrozo-R-sol 10^{-3}M . Cân chính xác 0,3773g Nitrozo-R-sol loại tinh khiết hóa học pha trong nước cất tới 1lít.
- Dung dịch H_2SO_4 pH=4. Lấy khoảng 1ml H_2SO_4 0,1M hòa tan vào gần 2lít nước cất. Đo pH của dung dịch trên máy đo pH. Điều chỉnh pH của dung dịch đạt đến $3,9 \pm 0,1$ bằng cách cho từng giọt dung dịch H_2SO_4 0,1M hoặc dung dịch NaOH 0,1M.
- Dung dịch Na_2SO_4 0,05M có pH=4. Cân 16,1g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hoặc 7,1g Na_2SO_4 khan hòa tan vào 1lít nước cất. Thêm từng giọt H_2SO_4 0,1M hoặc NaOH 0,1M để điều chỉnh sao cho pH = $4,0 \pm 0,1$ trên máy đo pH.

Bài 36

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THEO PHƯƠNG PHÁP ĐO QUANG VI SAI

I. Cơ sở phương pháp

Hàm lượng đồng trong hợp kim được xác định theo phương pháp quang phổ đo quang vi sai ở dạng phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ có cực đại hấp thụ ở $\lambda_{\text{max}}=620\text{nm}$. Độ hấp thụ quang dung dịch phân tích được đo với dung dịch so sánh là dung dịch phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ có nồng độ C_0 đã biết. Có hai cách xác định nồng độ theo phương pháp đo vi sai là phương pháp đồ thị chuẩn và phương pháp tính.

II. Cách tiến hành

1) Phương pháp đồ thị chuẩn

Chuẩn bị 5 bình định mức loại 25ml pha chế dãy dung dịch chuẩn có thành phần như bảng sau:

ml \ Bình	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
CuSO_4 0,05M	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
NH_4OH 10%	Khoảng 5ml, lấy bằng ống đong				
Nước cất	Thêm vừa đủ tới vạch rồi lắc đều				
Độ hấp thụ	A_0	A_1'	A_2'	A_3'	A_4'

A_1' A_2' A_3' A_4' ... là độ hấp thụ của các dung dịch chuẩn với dung dịch so sánh có nồng độ C_0 (B1) tại $\lambda=620\text{nm}$. Ta có phương trình tính sau:

$$A_1' = A_1 - A_0 = \varepsilon l (C_1 - C_0) \quad (1)$$

$$A_2' = A_2 - A_0 = \varepsilon l (C_2 - C_0)$$

$$\dots\dots\dots (2)$$

$$A_n' = A_n - A_0 = \varepsilon l (C_n - C_0)$$

Trong đó A_0 , A_1 , A_2 ... A_n là độ hấp thụ của các dung dịch đó nếu đo với dung dịch trống theo phương pháp đo quang thông thường.

Ta lập đồ thị hệ tọa độ $A' - C$ trên giấy milimet

Lấy chính xác một thể tích V_x dung dịch CuSO_4 (*mẫu phân tích*), thêm khoảng 5ml dung dịch NH_4OH 10% đem đo quang với dung dịch so sánh như trên tại $\lambda=620\text{nm}$. Giả sử ta đo được độ hấp thụ quang của dung dịch nghiên cứu là A_x' ta sẽ có biểu thức tính sau:

$$A_x' = A_x - A_0 = \varepsilon l (C_x - C_0) \quad (3)$$

Dựa vào đồ thị chuẩn $A' - C$ ta dễ dàng tính được nồng độ C_x .

2) Phương pháp tính

Chuẩn bị 3 bình định mức có dung tích $25,0\text{ml}$ pha chế một dãy dung dịch có thành phần như bảng sau:

	Dung dịch chuẩn	Dung dịch so sánh	MKT
5,0ml CuSO_4	$C_i = 3.10^{-2}M$	$C_0 = 1.10^{-2}M$	$C = x$
NH_4OH 10%	<i>Khoảng 5ml, lấy bằng ống đong</i>		
Nước cất	<i>Thêm vừa đủ tới vạch rồi lắc đều</i>		
Độ hấp thụ	A_i'	0,00	A_x'

Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch trên ở bước sóng $\lambda = 620\text{nm}$.

Từ biểu thức (2) (3) ta có: $\frac{A_x'}{A_i'} = \frac{C_x - C_0}{C_i - C_0}$ suy ra: $C_x = \frac{A_x'}{A_i'}(C_i - C_0) + C_0$

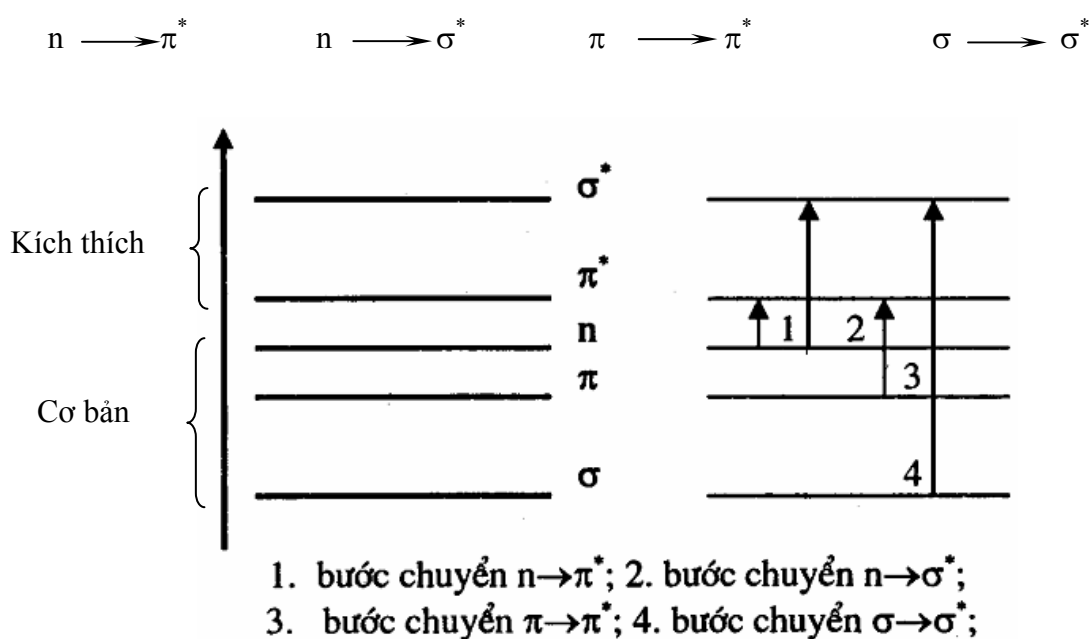
hay có thể viết: $C_x = F \cdot A_x' + C_0$ ($F = \frac{C_i - C_0}{A_i'}$)

Như vậy với phương pháp tính toán ta chỉ cần đo độ hấp thụ quang của dung dịch phân tích và độ hấp thụ quang của một dung dịch chuẩn có nồng độ C_i thay cho việc phải đo độ hấp thụ quang của nhiều dung dịch chuẩn như phương pháp đồ thị chuẩn. Từ các kết quả thu được tính toán nồng độ CuSO_4 trong mẫu kiểm tra theo phương pháp tính.

Bài 37**PHỔ ĐIỆN TỬ CỦA ION NO_2^-** **I. Nội dung nghiên cứu**

Các phân tử, nhóm phân tử của các chất, đơn chất hay hợp chất, cũng đều được cấu tạo từ các nguyên tử theo những cách, kiểu liên kết hóa học nhất định của các điện tử (electron) hóa trị (các electron ở lớp ngoài cùng) của các nguyên tố. Tuy có hàng vạn chất được tạo thành từ các nguyên tử, phân tử nhưng trong phân tử chỉ có ba loại liên kết hóa học, đó là liên kết xicma (σ), liên kết pi (π) và liên kết phối trí (cho-nhận). Ngoài ra, nếu trong phân tử chứa các nguyên tố như nitơ, oxy, lưu huỳnh thì ở nguyên tố này có thể có một hoặc hai đôi điện tử hóa trị chưa tham gia liên kết và được ký hiệu là cặp electron n.

Các electron hóa trị khi liên kết trong phân tử hình thành các liên kết loại σ và π . Các điện tử hóa trị của liên kết π nằm trong các phân lớp p, d, f và đó là các liên kết loại p-p, d-d, f-f, d-f, d-f. Trong phân tử hay nhóm nguyên tử các liên kết σ có năng lượng liên kết lớn nhất (bền nhất); sau đó, kém hơn là các liên kết π và các đôi điện tử tự do n. Các phân tử ở điều kiện bình thường chúng tồn tại ở trạng thái cơ bản, trạng thái bền vững. Theo cơ học lượng tử, ở trạng thái cơ bản phân tử không thu và không phát bức xạ. Nhưng khi bị chiếu một chùm ánh sáng (chùm proton) có năng lượng thích hợp (kích thích) thì các điện tử hóa trị trong các liên kết σ , π và đôi điện tử n trong phân tử sẽ hấp thụ năng lượng của chùm ánh sáng (tương tác không đàn hồi) và chuyển nó lên trạng thái kích thích có mức năng lượng cao hơn. Khi phân tử bị kích thích như thế chúng sẽ có sự chuyển mức năng lượng:



Hình 27: Sơ đồ các mức năng lượng và bước chuyển năng lượng trong phổ điện tử

Hiệu số giữa hai mức năng lượng cơ bản E^0 và mức kích thích E^* chính là năng lượng mà phân tử đã hấp thụ được từ nguồn sáng (chùm sáng) và tác động vào chúng theo biểu thức: $\Delta E_e = E^* - E^0 = \nu \cdot h = (h \cdot c) / \lambda$

Song trong quá trình phân tử bị kích thích, tức là phân tử chất đã hấp thụ năng lượng của chùm ánh sáng chiếu vào nó, cùng với sự chuyển mức năng lượng của electron liên kết trong phân tử còn kèm theo cả sự quay và dao động của nguyên tử trong phân tử. Vì thế tổng năng lượng mà phân tử của chất đã nhận được khi bị kích thích là bao gồm ba thành phần

$$\begin{aligned} E_{tf} &= E_{tf}^* - E_{tf}^0 \\ &= (E_e^* - E_e^0) + (E_v^* - E_v^0) + (E_j^* - E_j^0) \\ &= \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_j \end{aligned}$$

Và chính năng lượng bị mất đi này của chùm ánh sáng kích thích đã bị chất hấp thụ tạo thành phổ hấp thụ phân tử của chất.

Tổng năng lượng (E_{tf}) chính là tương ứng với năng lượng của các chùm ánh sáng nằm trong vùng bước sóng 190–800nm (vùng UV–Vis). Vì thế phổ hấp thụ loại này được gọi là phổ hấp thụ phân tử UV–Vis. Trong ba thành phần này thì $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_j$ và chỉ có thành phần ΔE_e là được lượng tử hóa, theo các mức năng lượng nhất định của các orbital phân tử (MO). Còn hai thành phần kia không được lượng tử hóa, vì thế phổ hấp thụ phân tử của các chất trong vùng UV–Vis không phải là phổ vạch và không đơn sắc như phổ phát xạ hay phổ hấp thụ nguyên tử. Phổ ở đây là phổ băng, có độ rộng từ 10 tới 80nm và có các giá trị cực đại và cực tiểu tại những sóng nhất định, tùy thuộc vào cấu tạo phân tử của mỗi chất.

Các chất nào có nhiều liên kết π và liên kết π liên hợp thì sự hấp thụ quang của nó càng mạnh. Khả năng hấp thụ quang này được đặc trưng bởi hệ số hấp thụ ϵ của nó. Nghĩa là giá trị ϵ của phân tử một chất có liên quan chặt chẽ đến các loại liên kết hóa học của nguyên tố có trong phân tử của chất, tức là cấu trúc phân tử. Vì thế phổ hấp thụ quang phân tử vùng UV–Vis cũng là một đại lượng đặc trưng cho cấu trúc phân tử của chất, những chất khác nhau sẽ có những nhóm phổ, những cực đại hấp thụ quang của riêng nó.

Dựa vào miền phổ ta phán đoán, phân định loại bước chuyển năng lượng cùng với đám phổ hấp thụ (gán bước chuyển năng lượng cho đám phổ)

Dựa vào cường độ đám phổ (đo bằng hệ số tắt phân tử ϵ):

- Nếu ϵ lớn ($\epsilon > 10^3$) đám phổ với cường độ lớn
- Nếu ϵ bé ($\epsilon < 10^2$) đám phổ với cường độ bé

Ta có một số nét đặc trưng có thể dùng để phân biệt các bước chuyển năng lượng cho các đám phổ:

- Chuyển mức $n \rightarrow \pi^*$ có những đặc điểm: cường độ bé, mức phổ tử ngoại gần, nhìn thấy.

- Chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ có những đặc điểm: cường độ lớn, mức phổ tử ngoại trung bình, gần.
- Chuyển mức $\sigma \rightarrow \sigma^*$ có những đặc điểm: cường độ lớn, mức phổ tử ngoại rất xa.

Sử dụng máy UV-Vis khảo sát sự biến thiên của độ hấp thụ A theo bước sóng λ ta sẽ xác định được giá trị bước sóng mà tại đó chất nghiên cứu có độ hấp thụ lớn nhất λ_{\max} .

λ_{\max} có hai ý nghĩa quan trọng đó là phân tích định lượng và phân tích cấu trúc phân tử.

Trong phương pháp phân tích cấu trúc phân tử bằng phổ UV-Vis từ giá trị λ_{\max} ta dễ dàng tính được bước chuyển năng lượng điện tử cực đại, hệ số tắt phân tử cực đại của dung dịch nghiên cứu.

λ_{\max} và ϵ_{\max} là những tham số để ta nhận dạng bước chuyển năng lượng điện tử. Từ đó giúp nhận biết các orbital MO phân tử trong hợp chất. Đó là nội dung phương pháp phổ điện tử nghiên cứu cấu trúc phân tử.

II. Kỹ thuật thực nghiệm

Từ dung dịch NO_2^- 0,01M pha chế ra các dung dịch có nồng độ thích hợp (mỗi nồng độ làm ít nhất 2 mẫu nghiên cứu).

Cho các dung dịch này cho ra cuvet thạch anh có bề dày $l=1\text{cm}$ đưa vào ngăn đựng mẫu của máy UV-VIS (Agilent 8453) chọn phương pháp (*Method*): khảo sát phổ hấp thụ (*Spectrum/peaks*) trong khoảng bước sóng $\lambda=200\text{nm}$ tới $\lambda=600\text{nm}$, với dung dịch so sánh là nước cất.

Nhận xét về phổ hấp thụ thu được. Tính hệ số ϵ_{\max} , ΔE_{\max} .

III. Chuẩn bị hóa chất

- Sấy khô tinh thể NaNO_2 tại 110°C trong khoảng 30phút. Cân chính xác 0,6900g NaNO_2 pha trong một lít nước cất.

CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN

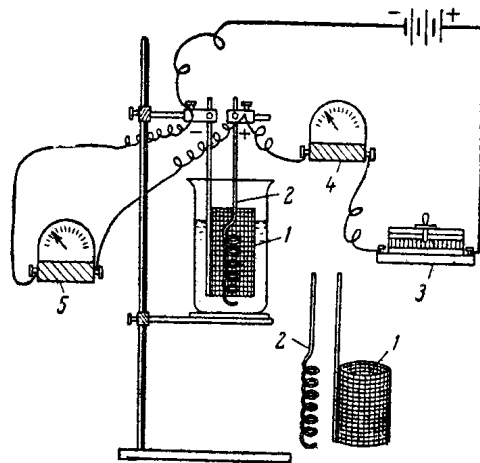
I. Cơ sở phương pháp

Điện phân là một phương pháp điện hóa dùng để tách các kim loại ra khỏi dung dịch, đồng thời cũng là phương pháp xác định nồng độ của kim loại đó trong dung dịch, vì sau khi tách hết người ta cân để biết lượng kim loại bám trên điện cực.

Phương pháp tiến hành nhanh, thuận lợi; có độ chính xác cao (sai số của phép phân tích trong khoảng 0,1 - 0,28%), độ chọn lọc cao. Có thể tách lượng lớn, lượng nhỏ, tách sơ bộ. Tuy nhiên, số nguyên tố có thể được phân tích bằng phương pháp điện phân không nhiều, hàm lượng chất nghiên cứu cần phải đủ lớn.

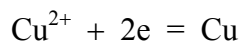
Hình 28: Sơ đồ hệ thống điện phân

- 1- Catot lưới bạch kim
- 2- Anốt bạch kim dạng dây xoắn
- 3- Biến trở
- 4- Vôn kế
- 5- Ampe kế

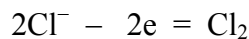


Khi có dòng điện một chiều chạy qua, các ion chuyển về các điện cực trái dấu và xảy ra các quá trình điện hóa.

Ví dụ: Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch CuCl_2 có những các điện cực anốt và catot làm bằng kim loại platin, đồng được tách ra ở catot theo quá trình:



Cân trọng lượng catot trước và sau khi điện phân để biết nồng độ đồng. ở anốt có quá trình thoát khí clo:



Có những trường hợp có các cation cũng bị oxy hoá trên anốt.



Định luật cơ bản trong điện phân như đã biết là định luật Faraday:

$$m = \frac{D}{F} It$$

m: lượng chất thoát ra trên điện cực (g)

D: đương lượng gam của chất thoát ra ở điện cực

F: hằng số Faraday = 96.500 C

I: cường độ dòng điện (A)

t: thời gian điện phân (giây)

Tuy nhiên để có quá trình điện phân xảy ra trong dung dịch, còn phải biết đến những qui tắc điện hóa, chủ yếu là:

1. Thế điện cực

Khi nhúng thanh kim loại vào dung dịch muối của kim loại đó thì giữa bề mặt phân chia sẽ xuất hiện cân bằng và do đó xuất hiện một thế được gọi là thế điện cực. Thế điện cực này được xác định theo hệ thức Nerst:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Me}^{n+}]$$

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (\text{tại } 25^\circ\text{C})$$

Khi $[\text{Me}^{n+}]$ giảm thì $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ giảm.

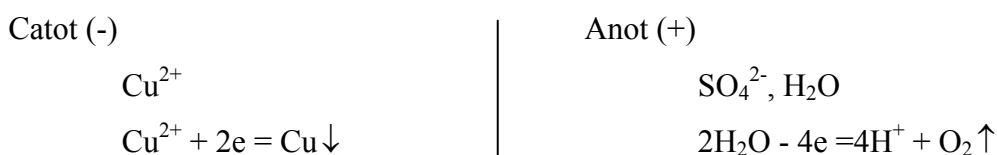
2. Sự phân cực

Trong quá trình điện phân giữa 2 cực luôn luôn xuất hiện một thế ngược chiều với điện áp cung cấp.

a. Sự phân cực điện hoá

Trong quá trình điện phân các sản phẩm sinh ra ở hai cực tạo thành pin và có cường độ dòng điện ngược chiều với cường độ dòng bên ngoài cấp vào hệ.

Ví dụ: Khi điện phân CuSO_4 , các quá trình xảy ra tại điện cực:



Do vậy tạo thành pin: $(-) \text{Pt}, \text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{O}_2, \text{H}^+ | \text{H}_2\text{O} \text{ Pt } (+)$

$$E_{\text{pin}} = E_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}$$

b. Phân cực nồng độ

Khi chưa điện phân thì nồng độ của ion kim loại là như nhau tại mọi điểm trong dung dịch. Khi đã có quá trình điện phân, ở catot: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow$ làm cho $[\text{Cu}^{2+}]$ ở catot giảm đi dẫn tới có sự chênh lệch nồng độ và tạo ra pin nồng độ.

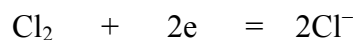
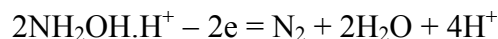
$$E_{\text{pin}} = E^{(+)} - E^{(-)} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{anot}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{catot}}}$$

Dòng điện do pin nồng độ tạo ra có chiều ngược với chiều của dòng điện cung cấp cho quá trình điện phân.

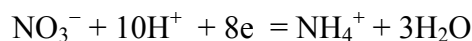
Cả 2 loại phân cực đều cản trở quá trình điện phân cho nên phải loại trừ:

- Đối với sự phân cực điện hoá: cho vào dung dịch chất khử cực tác dụng với sản phẩm tạo thành trên điện cực tạo ra hợp chất khác.

Ví dụ: Khi điện phân tại điện cực sinh ra O_2 , Cl_2 . . . là các chất oxy hoá. Cho vào dung dịch một chất khử chẳng hạn như hydroxylamin ($NH_2OH.HCl$). Khi đó:



Khi điện phân sinh ra H_2 (chất khử) sẽ ảnh hưởng đến chất lượng của kim loại bám trên điện cực. Cho vào dung dịch chất oxy hóa như $NH_4S_2O_8$, HNO_3 . . . Khi đó:



- Đối với sự phân cực nồng độ: loại bỏ sự chênh lệch nồng độ bằng cách tăng nhiệt độ, khuấy trộn dung dịch. Mục đích là để tăng cường sự chuyển chất tới bề mặt điện cực.

3. Thế phân hủy

Thế phân hủy (E_h) là sức điện động bé nhất cần đặt vào hai cực để sự điện phân xảy ra và được duy trì trong một số điều kiện nào đó. Thế phân hủy phải lớn hơn hoặc bằng sức điện động của pin do các điện cực tạo ra (sức điện động phân cực).

E_h phụ thuộc vào nồng độ chất trong dung dịch, bản chất của chất phân tích, môi trường điện phân.

4. Quá thế

Tuy nhiên để có thể duy trì được quá trình điện phân thì ta cần đặt vào hai điện cực một thế $E > E_h$.

$$E = E_h + IR$$

R: điện trở của hệ thống điện phân.

I: cường độ dòng điện phân

Thực tế thì ta phải vào hai cực một thế $E' > E$. Vì trong quá trình điện phân thường kèm theo nhiều hiện tượng phụ. Sự gia tăng điện thế đặt vào hai cực để quá trình điện phân xảy ra liên tục gọi là quá thế (η).

$$E' = E_h + IR$$

$$E_h = (E_A + \eta_A) - (E_K + \eta_K)$$

E_A : thế của anot được tính theo phương trình Nerst.

E_K : thế của catot được tính theo phương trình Nerst.

η_A , η_K : quá thế anot, quá thế catot.

Quá thế phụ thuộc vào bản chất điện cực, các thành phần của phản ứng điện cực, trạng thái bề mặt của điện cực (bề mặt nhẵn bóng có η lớn hơn so với bề mặt xù xì), điều kiện tiến hành điện phân (nhiệt độ, mật độ dòng điện).

Bình thường quá thế của các kim loại trên các điện cực nhỏ coi như không đáng kể. Nhưng quá thế của H_2 ở trên các điện cực không thể bỏ qua.

Catot (-)	Pt	Au	Fe	Cu	Zn	Hg	Pb	Sn
η_{H_2} (V)	-0,07	-0,39	-0,56	-0,58	-0,75	-1,04	-1,09	-1,08

ở 25^0C , mật độ dòng là $0,01 A/cm^2$

η_{H_2} trên Hg, Pb, Sn là lớn nhất (rất thuận lợi cho việc tách các kim loại vì H_2 sẽ thoát ra sau cùng không ảnh hưởng đến quá trình điện phân).

II. Điều kiện điện phân theo yêu cầu phân tích

Đối với mục đích phân tích, quá trình điện phân phải đảm bảo các yêu cầu sau:

Chất lượng của kết tủa kim loại trên điện cực:

- Đúng với lượng kim loại trong dung dịch
- Hạt bám trên điện cực chắc, dễ rửa sạch, sấy khô, thành phần hóa học đồng nhất (Ví dụ: khi điện phân dung dịch $CuSO_4$ ngoài Cu bám trên điện cực còn có thể có Cu_2O . Trường hợp này không được chấp nhận).

– Không để các kim loại khác có trong dung dịch bị tách trên điện cực cùng với kim loại xác định. Để làm được điều này phải biết thành phần định tính của dung dịch, thế phân hủy của các ion kim loại tạp chất. Trường hợp cần thiết phải điện phân có kiểm tra thế catot hoặc dùng các chất tạo phức.

– Điện phân ở mật độ dòng thích hợp ($0,001 - 0,01 A/cm^2$) để thu được hạt mịn, bám chắc vào điện cực.

Để đạt được những yêu cầu trên:

- Tiến hành điện phân ở thế lớn hơn thế thoát của hydro, để hydro không thoát ra được ở catot. Thế thoát hydro được tính theo công thức:

$$E = 0,059 \lg C_H + \eta_H$$

C_H là nồng độ H^+ trong dung dịch điện phân

η_H là quá thế của hydro trên điện cực catot trong quá trình điện phân.

Do đó, dung dịch điện phân phải có pH nhất định, hoặc trong một số trường hợp phải dùng các chất oxy hóa để loại trừ H^+ ở catot.

- Tiến hành điện phân ở mật độ dòng trung bình (khoảng $0,001 - 0,01 A/cm^2$), để thu được kết tủa hạt nhỏ, mịn, bám chắc trên điện cực. Nếu mật độ dòng quá nhỏ sẽ thu được kết tủa dạng tinh thể hạt to, bám không chắc vào điện cực. ở mật độ dòng quá lớn thu được kết tủa dạng bột, to, bám kém vào điện cực.

- Đối với từng chất, tùy theo nồng độ của nó, quá trình điện phân hoàn toàn chỉ sau một thời gian nhất định. Do đó phải kiểm tra quá trình điện phân bằng các phản ứng định tính đối với dung dịch sau một thời gian điện phân, hoặc nhận xét sự thay đổi màu sắc sau một thời gian điện phân.

- Đối với dung dịch ngoài ion cần xác định còn có các ion kim loại khác, phải biết trước thể phân hủy của chúng và điện phân ở một hiệu điện thế nhất định đảm bảo chỉ cho ion cần xác định được kết tủa, còn các ion khác không cùng kết tủa với ion cần xác định. Trong trường hợp cần thiết phải dùng phương pháp điện phân có kiểm tra thể catot.

- Trong trường hợp các ion có thể phân hủy rất sát nhau không thực hiện được việc tách theo các phương pháp trên, thì phải chọn các chất tạo phức thích hợp và điện phân trong điều kiện tạo phức. Do sự tạo thành các phức có độ bền khác nhau, thể phân hủy thực tế của các ion thay đổi.

III. Chuẩn bị điện cực

Điện cực là bộ phận quan trọng để điện phân: kim loại thường được dùng để chế tạo điện cực là platin, vàng, hoặc hợp Pt-Au. Một số trường hợp có thể dùng các điện cực bằng thép, niken, nhôm v.v... tùy theo điều kiện phân tích cụ thể. Điện cực thường có dạng hình trụ lưới khi lắp anot và catot được lồng vào nhau.

Trước khi dùng điện cực platin phải được ngâm trong dung dịch HNO_3 đặc khoảng 3 phút. Sau đó được rửa sạch bằng nước rồi sấy khô và đem đi cân trên cân phân tích. Đối với các kim loại tạo được với Pt thành hợp kim, thì trước khi tách kim loại đó phải phủ điện cực bằng một lớp Cu hoặc Ni, các kim loại đó thường là Bi, Pb, Zn.

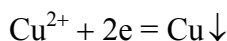
Bài 38

PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN KHỐI LƯỢNG XÁC ĐỊNH ĐỒNG

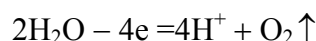
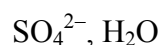
I. Cơ sở phương pháp

Điện phân dung dịch CuSO_4

Catot (–)



Anot (+)



Khi điện phân các dung dịch muối nitrat, sunfat, photphat thì các ion này không bị oxy hoá trên anot thay vào đó là nước.

Dung dịch điện phân luôn được khuấy đều và đun nóng $70-80^\circ\text{C}$ trong suốt quá trình điện phân.

Môi trường thực hiện quá trình điện phân là hỗn hợp axit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ có tác dụng làm tăng độ phân ly của dung dịch và HNO_3 còn là một chất khử cực nhằm tránh thoát khí hydro trên catot đảm bảo cho quá trình điện phân diễn ra ở điều kiện tối ưu.

II. Cách tiến hành

1. Chuẩn bị điện cực

Điện cực được sử dụng là điện cực bạch kim, các thao tác chuẩn bị xem ở phần trên

2. Chuẩn bị dung dịch phân tích

Lấy một cốc có dung tích 250ml đã được rửa sạch, tráng nước cất. Dùng pipet lấy chính xác 2,0ml dung dịch CuSO_4 cho vào cốc trên, pha thêm khoảng 150ml nước cất. Dùng ống đong lấy khoảng 5ml HNO_3 6N và 5ml H_2SO_4 6N cho vào cốc đã chuẩn bị.

3. Tiến hành phân tích

Sau khi đã sấy và cân catot tới khối lượng không đổi, ghi trọng lượng của catot.

Lắp lồng hai điện cực vào nhau sao cho cân đối, không chạm nhau.

Nhúng điện cực vào dung dịch điện phân sao cho chỉ ngập 4/5 chiều cao điện cực.

Cho máy khuấy từ và thiết bị gia nhiệt làm việc.

Điện phân dung dịch ở thế 2,0V trong khoảng 30 phút (thời gian điện phân tùy thuộc nồng độ dung dịch phân tích). Khi dung dịch hết màu xanh kiểm tra đã điện phân hoàn toàn chưa bằng cách thêm nước cất ngập hết cực – nhận xét màu của điện cực phân vừa thêm nước cất. Nếu còn có màu hung đỏ của đồng thì điện phân tiếp khoảng 10 phút sau đó kiểm tra Cu^{2+} còn sót trong dung dịch bằng thuốc thử $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Phản ứng được thực hiện trên bản sứ bằng cách lấy một đĩa thủy tinh rửa, tráng sạch lấy 1 giọt dung dịch điện phân cho lên bản sứ, trung hòa bằng 1 giọt CH_3COONa rồi nhỏ 1 giọt $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nếu không thấy có kết tủa màu đỏ nâu thì chứng tỏ dung dịch đã điện phân hoàn toàn).

Sau khi đã kiểm tra chứng tỏ dung dịch điện phân không còn Cu^{2+} thì dừng điện phân nhưng không được ngắt mạch điện mà chỉ tắt máy khuấy từ và máy gia nhiệt. Vẫn giữ nguyên điện cực ở trạng thái điện phân trên máy nâng cao điện cực lên lấy cốc đựng dung dịch điện phân ra. Chuẩn bị sẵn một cốc đựng khoảng 100ml nước cất, nhúng vài lần điện cực vào cốc nước cất đó. Thay nước cất trong cốc và rửa 2~3 lần như thế. Sau đó mới ngắt dòng điện, tháo điện cực ra khỏi máy, đem vào tủ sấy, sấy khô rồi cân tới khối lượng không đổi. Ghi kết quả khối lượng cân thu được.

4. Tính toán kết quả

Hiệu khối lượng của điện cực sau và trước khi điện phân là số gam của đồng lấy để điện phân. Từ đó tính nồng độ CuSO_4 (mol/l).

5. Rửa điện cực

Rửa sạch điện cực khỏi Cu bằng cách nhúng vào dung dịch HNO_3 1/1, để cho Cu tan hết. Rửa lại điện cực bằng nước tới khi hết HNO_3 bám trên đó.

III. Hóa chất cần thiết

- Dung dịch phân tích CuSO_4
- Dung dịch H_2SO_4 6N
- Dung dịch HNO_3 6N và 1/1
- Điện cực Pt, cốc thủy tinh 100, 250ml, ống đong...

Câu hỏi và bài tập

- 1) Viết phản ứng ở điện cực (catot và anot) khi điện phân dung dịch CuSO_4 . Giải thích vai trò của dung dịch axit HNO_3 trong quá trình điện phân.
- 2) Tại sao khi dùng điện phân không ngắt mạch điện ngay mà phải làm theo trình tự như đã nêu trong bài thí nghiệm?
- 3) Những yếu tố nào ảnh hưởng tới chất lượng của kim loại bám trên điện cực.

Bài 39

PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN CÓ KIỂM TRA THỂ CATOT XÁC ĐỊNH Pb TRONG OXIT KẼM

I. Nguyên tắc

Hòa tan ZnO trong axit nitric. Cho vào dung dịch một lượng Citrat axit Natri để tạo phức và clorua hydroxylamin làm chất khử cực anot rồi điện phân kết tủa Pb trên catot đã phủ Cu.

II. Thiết bị

Có thể điện phân với thiết bị kiểm tra thể catot nhưng cũng có thể dùng thiết bị kiểm tra điện áp đơn giản.

Catot là lưới Pt, điện phân phủ Cu trước và cân.

III. Cách tiến hành

Cân 1g ZnO hòa tan trong 5ml HNO_3 1:1 đun nhẹ.

Sau khi mẫu đã tan, thêm một ít nước cất nóng cho tới thể tích 10~12ml (cứ 100ml nước thì thêm 2~3 giọt dung dịch HNO_3 2N). Nếu thấy có một ít hạt không tan thì lọc và rửa giấy lọc bằng nước nóng có pha axit HNO_3 .

Để nguội dung dịch, pha loãng đến 50ml thêm 2g citrat axit natri và 1g clorua hydroxylamin. Dùng dung dịch NaOH 2N trung hòa dung dịch này tới khi xuất hiện kết tủa, sau đó thêm 1~2 giọt HNO_3 2N. Pha loãng dung dịch tới thể tích 120~130ml, pH vào khoảng 7,2~7,5.

Lắp các điện cực vào máy và máy khuấy (tốc độ 250~300 vòng/phút) rồi nhúng điện cực vào dung dịch phân tích sao cho chỉ ngập 4/5 điện cực. Dùng điện cực calomen làm điện cực so sánh để kiểm tra thế catot.

Đầu tiên đặt thế catot ở $-0,55V$ so với điện cực calomen (hoặc điện áp chỉ $0,75V$). Điện phân trong 3~4 phút. Sau đó tăng thế ở catot lên $-0,6V$ (điện áp $0,85\sim 0,9V$) và điện phân trong vòng 10~15 phút. Cuối cùng để thế catot $-0,65V$ (điện áp $0,95\sim 1,00V$) và điện phân tiếp thêm 10~15 phút nữa.

Kiểm tra xem Pb đã kết tủa hết chưa bằng cách hạ thấp các điện cực xuống dung dịch. Nếu sau 2~3 phút ở phần catot đã phủ Cu không thấy Pb kết tủa nữa thì ngừng điện phân. Nhưng không được ngắt dòng điện chỉ tắt máy khuấy nâng cao điện cực lên rửa nhanh bằng nước sau đó bằng rượu.

Ngắt điện, sấy catot ở $105\sim 110^\circ\text{C}$, để nguội rồi cân tới khối lượng không đổi. Hiệu số khối lượng điện cực trước và sau điện phân chỉ chính là Pb trong mẫu ZnO đã lấy phân tích.

Câu hỏi và bài tập

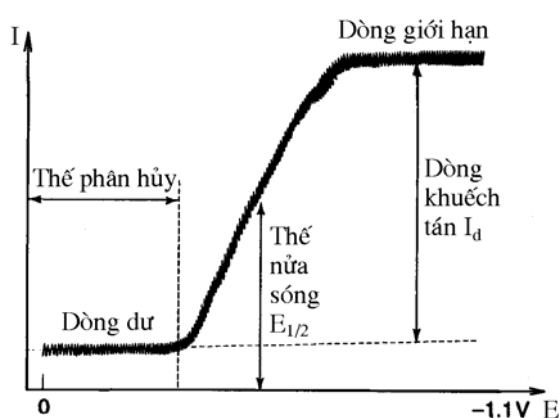
- 1) Tại sao lại phải phủ đồng lên trên điện cực Pt trước khi điện phân kết tủa Pb.
- 2) Vai trò của citrat natri và clorua hydroxylamin trong thí nghiệm này là gì?
- 3) Tại sao không nhúng ngập điện cực Pt ngay từ đầu.
- 4) Tại sao người ta thường rửa điện cực (có cả kết tủa) bằng rượu hoặc ete?

CHƯƠNG 3: PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ

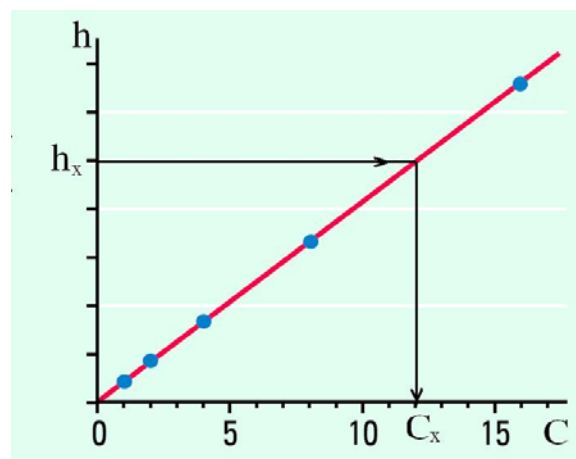
I. Cơ sở chung của phương pháp

Phương pháp cực phổ cũng là phương pháp điện phân, nhưng ở đây việc xác định nồng độ thông qua việc nghiên cứu quan hệ giữa điện áp đặt vào hai điện cực (E) với dòng điện (I) hình thành trong quá trình phân cực.

Quan hệ I-E được biểu diễn trên đồ thị hình 21



Hình 29: Sóng cực phổ



Hình 30: Đồ thị chuẩn

Trong phân tích, sử dụng dòng giới hạn (I_{gh}) để xác định nồng độ theo phân tích Inkovitch:

$$I_{gh} = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

n : điện tích của ion kim loại (thực ra là số e tham gia phản ứng điện cực)

D : hệ số khuếch tán, $cm^2 \cdot s^{-1}$

m : khối lượng Hg chảy ra từ mao quản trong 1 giây ($g \cdot s^{-1}$)

t : thời gian tạo giọt Hg (s)

C : nồng độ ion kim loại khử ở điện cực (mol/l)

D khó xác định bằng thực nghiệm và cũng ít có trong sổ tay.

m , t là đại lượng đặc trưng cho mao quản, có thể xác định bằng thực nghiệm; m phụ thuộc đường kính trong của mao quản, chiều cao cột Hg và nhiệt độ; đối với t , ngoài hai yếu tố ảnh hưởng như đối với m , t còn phụ thuộc trạng thái dung dịch và điện thế.

Trong thực tế có thể duy trì D , m , t không thay đổi trong các điều kiện thực nghiệm xác định, do đó phương trình Inkovitch có thể viết dưới dạng:

$$I_d = K \cdot C \text{ (với } K = \text{const)}$$

Phương trình trên là cơ sở để xác định nồng độ C , thông thường dùng phương pháp đồ thị chuẩn:

- Chuẩn bị một loạt dung dịch chuẩn có nồng độ đã biết chính xác, xây dựng đồ thị I theo C . Sau khi xác định chiều cao các sóng cực phổ theo các nồng độ khác nhau ta vẽ đồ thị quan hệ h (chiều cao sóng) - C (nồng độ)

- Sau đó lấy dung dịch nghiên cứu, tiến hành ghi sóng cực phổ trong các điều kiện giống hệt như khi xây dựng đường chuẩn, xác định chiều cao h_x của sóng cực phổ của dung dịch nghiên cứu rồi theo đồ thị chuẩn mà tìm ra nồng độ chất cần xác định.

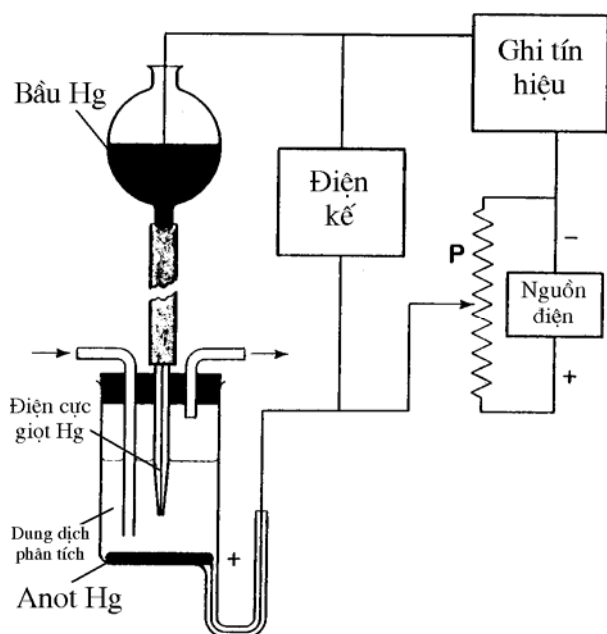
Nếu các điều kiện ghi sóng cực phổ có thể giữ hoàn toàn đồng nhất khi tiến hành thí nghiệm đối với dung dịch chuẩn và dung dịch nghiên cứu và đã biết chắc giữa I_{gh} và C_M có quan hệ tuyến tính trong một khoảng rộng, ta có thể chỉ dùng một dung dịch chuẩn để tính nồng độ dung dịch nghiên cứu:

$$C_x = C_{ch} \cdot \frac{h_x}{h_{ch}}$$

C_{ch} : nồng độ dung dịch chuẩn; C_x : nồng độ cần xác định.

h_x và h_{ch} là chiều cao sóng cực phổ tương ứng của dung dịch nghiên cứu và dung dịch chuẩn.

II. Sơ đồ nguyên tắc của phương pháp cực phổ



Hình 31: Sơ đồ nguyên tắc của máy cực phổ

III. Điều kiện dung dịch khi đo sóng cực phổ

Để có được sóng cực phổ như lý thuyết, khi đo sóng cực phổ người ta thêm vào dung dịch các chất:

- Chất khử hoặc đuổi oxy như Na_2SO_3 , sục khí trơ vì rằng oxy trong không khí luôn có trong dung dịch và nó cũng có sóng cực phổ riêng.
- Gielatin hoặc các chất màu hữu cơ hoạt động bề mặt. Những chất này loại trừ những cực đại loại 1, loại 2 trên sóng cực phổ của chất xác định. Các loại cực đại trên xuất hiện là do hình thành và chuyển động cơ học của giọt thủy ngân ở đầu mao quản thủy tinh.
- Chất điện ly mạnh như KCl , NH_4Cl ... các chất này gọi là chất nền cực phổ.

Bài 40

XÁC ĐỊNH Zn TRONG DUNG DỊCH

I. Cơ sở phương pháp

Xem lại phần lý thuyết và những tóm tắt ở trên

II. Cách tiến hành

1. Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Chuẩn bị 5 bình định mức dung tích 25ml đánh số từ 1 tới 5. Lần lượt cho vào các thể tích dung dịch chuẩn của ZnCl_2 nồng độ 0,1M và các hóa chất cần thiết khác theo bảng sau:

ml \ Bình	B1	B2	B3	B4	B5
ZnCl_2 0,1M	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Gielatin	0,2 – 0,5				
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$	Thêm vừa đủ tới vạch, lắc đều				

Lần lượt ghi sóng cực phổ của từng dung dịch. Khi đo cho vào cốc điện phân một lượng Na_2SO_3 .

2. Ghi sóng cực phổ của dung dịch phân tích

Dung dịch phân tích cũng được chuẩn bị trong điều kiện như khi chuẩn bị các dung dịch chuẩn. Ghi sóng cực phổ trong cùng điều kiện.

3. Xây dựng đồ thị chuẩn

Ghi lại các kết quả I – E đo được đối với từng dung dịch. Xây dựng đồ thị I – E trên giấy milimet. Đo chiều cao h: $h_1, h_2, h_3, h_4, h_5, \dots$ và h_x rồi xây dựng đồ thị h – C (C ở đây được biểu diễn qua số ml dung dịch chuẩn ZnCl_2 0,1M đã lấy khi pha chế dung dịch). Từ đồ thị h – C và h_x , tính nồng độ của dung dịch ZnCl_2 mẫu phân tích.

III. Hóa chất cần thiết

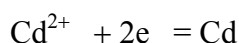
- ZnCl_2 0,10M.
- Gielatin 0,1%.
- NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M.
- Bột Na_2SO_3 .

Bài 41

XÁC ĐỊNH Cd^{2+} TRONG DUNG DỊCH

I. Cơ sở phương pháp

Phản ứng xảy ra trên vi điện cực (catot):



Cd^{2+} cho sóng cực phổ rõ trong nhiều nền khác nhau. Trong nền KCl 2M thì $E_{1/2} = -0,65V$; nền $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$ thì $E_{1/2} = -0,81V$; nền clorua, sunfat không xuất hiện cực đại.

Chiều cao sóng cực phổ tỷ lệ với nồng độ Cd^{2+} trong khoảng nồng độ rất rộng.

II. Cách xác định

1. Nền $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$

Chuẩn bị 5 bình định mức dung tích 25ml lần lượt cho vào các loại hóa chất theo bảng sau:

ml \ Bình	B1	B2	B3	B4	B5
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Bột Na_2SO_3	~ 5 gam				
Gielatin	~ 5 giọt				
$\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$	Thêm vừa đủ tới vạch, lắc đều				

Ghi sóng cực phổ của từng dung dịch.

Xác định chiều cao sóng, tìm $E_{1/2}$.

Vẽ đồ thị chuẩn theo quan hệ $h - C$.

Dựa theo đường chuẩn xác định nồng độ Cd^{2+} trong dung dịch nghiên cứu.

2. *Nền KCl*

a. *Xây dựng đường chuẩn*

Chuẩn bị 5 bình định mức dung tích 25ml lần lượt cho vào các loại hóa chất theo bảng sau:

ml	Bình	B1	B2	B3	B4	B5
	$Cd(NO_3)_2$ 0,1M	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
	KCl 2N	<i>Thêm vừa đủ tới vạch, lắc đều</i>				

Ghi sóng cực phổ của từng dung dịch.

Xác định chiều cao sóng, tìm $E_{1/2}$.

Vẽ đồ thị chuẩn theo quan hệ $h - C$.

b. *Ghi sóng cực phổ của dung dịch phân tích*

Dung dịch phân tích cũng được chuẩn bị trong điều kiện như khi chuẩn bị các dung dịch chuẩn. Ghi sóng cực phổ trong cùng điều kiện.

Dựa vào đường chuẩn tìm nồng độ Cd^{2+} .

III. *Hóa chất cần thiết*

- Dung dịch $Cd(NO_3)_2$ 0,10M.
- Dung dịch Cd^{2+} mẫu phân tích.
- Dung dịch KCl 2N
- Gielatin 1%
- NH_4OH 1M + NH_4Cl 1M.
- Bột Na_2SO_3

Bài 42**PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE XÁC ĐỊNH Pb^{2+}** **I. Bản chất của phương pháp**

Pb^{2+} có mặt với hàm lượng vết ở trong nhiều đối tượng thực tế như các nguồn nước, trong máu, trong kem đánh răng, trong xăng không chì... Việc kiểm soát lượng chì có mặt trong các đối tượng trên là cần thiết. phương pháp Von-Ampe với điện cực làm việc là điện cực thuỷ ngân giọt treo cho phép ta xác định Pb^{2+} trong các đối tượng trên một cách nhanh chóng với độ chính xác và tin cậy rất cao. Nếu ta sử dụng dung dịch nền là: CH_3COONa 0,1M, HNO_3 0,05M thì thế nửa sóng của Pb^{2+} là 404mV.

II. Dụng cụ và thuốc thử

- Dung dịch chuẩn gốc Pb^{2+} nồng độ 100mg/L
- Dung dịch nền CH_3COONa 0,1M, HNO_3 0,05M
- Bình khí trơ N_2 (hoặc ar)
- Micropipet 100 μ L, 1000 μ L và pipet 10,0ml, Bình định mức 50ml và 100ml

III. Cách tiến hành

- Lấy chính xác 20,00ml nước cất + 1000 μ L CH_3COONa 0,1M + 1000 μ L HNO_3 0,05M cho vào bình điện phân.
- Thêm 100 μ L Pb^{2+} từ mẫu nghiên cứu cho vào bình điện phân.
- Tiến hành khuấy 300,0s, tốc độ khuấy 2000vòng/phút; đồng thời thổi khí trơ vào bình điện phân để đuổi khí oxy ra.
- Biên độ xung đặt là 50mV, với thời gian đo là 20,0ms, thời gian xung là 40,0ms, bước xung là 4mV.
- Thực hiện các chương trình con:
 - Không khuấy 10,0s
 - Giáng giọt thuỷ ngân và treo (HMDE)
 - Điện phân tích góp làm giàu là 90,0s ở điện áp -700mV
 - Quét thế với $U_{đầu} = -700mV$; $U_{cuối} = -200mV$, tốc độ quét 10mV/s; thời gian quét tương ứng là 51,2s
- Thêm dung dịch chuẩn với thể tích thêm là 100 μ L (nồng độ của dung dịch được nhập vào trang tính toán)
- Số lần thêm lớn hơn 2, thì kết thúc chương trình phân tích
- Hiển thị kết quả phân tích lên trên màn hình

Bài 43**PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE XÁC ĐỊNH Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}
KHI CHÚNG CÓ MẶT ĐỒNG THỜI****I. Bản chất của phương pháp**

Việc xác định đồng thời các kim loại kẽm, cadimi, chì, đồng khi chúng có mặt đồng thời là vấn đề khá phức tạp. Phương pháp von-ampe cho phép ta giải quyết vấn đề đó. Ta đã biết thế nửa sóng của một chất nghiên cứu cụ thể phụ thuộc vào bản chất chất nghiên cứu và chất nền cực phổ. Nếu ta sử dụng dung dịch nền là (CH_3COONa 0,1M, HNO_3 0,05M) thì thế nửa sóng của 4 chất nghiên cứu trên đủ xa khác nhau. Điều đó cho phép chúng ta xác định đồng thời các ion trên khi chúng có mặt đồng thời.

Ion	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
$E_{1/2}, mV$	-983	-562	-368	+35

II. Dụng cụ và thuốc thử

- Micropipet 100 μL
- Micropipet 1000 μL
- Pipet 10,00ml
- Dung dịch chuẩn gốc Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} nồng độ 100mg/l
- Dung dịch nền CH_3COONa 0,1M, HNO_3 0,05M
- Bình khí trơ: N_2 (hoặc Ar)

III. Cách tiến hành

- Lấy chính xác 20,00ml nước cất + 1000 μL CH_3COONa 0,1M + 1000 μL HNO_3 0,05M cho vào bình điện phân.

- Tiến hành khuấy 180,0s, tốc độ khuấy 2000vòng/phút; đồng thời thổi khí trơ vào bình điện phân để đuổi oxy ra.

- Thêm 100 μL dung dịch chứa Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} từ mẫu nghiên cứu cho vào bình điện phân.

- Khuấy 50,0s

- Ngừng thổi

- Biên độ xung đặt là 50mV, với thời gian đo là 20,0ms, thời gian xung là 40,0ms, bước xung là 4mV.

- Thực hiện chương trình con:

* Giáng giọt thuỷ ngân và treo (HMDE)

* Điện phân tích góp làm giàu là 40,0s ở điện áp -1150mV

* Không khuấy 15,0s

* Quét thế với $U_{đầu} = -1150mV$; $U_{cuối} = +150mV$, tốc độ quét 13,33mV/s; thời gian quét tương ứng là 98,1s

- Thêm dung dịch chuẩn chứa Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} với thể tích thêm là $100\mu\text{L}$ (*nồng độ chuẩn của mỗi một ion kim loại được nhập vào trang tính toán*)
- Thực hiện chương trình con.
- Thêm dung dịch chuẩn chứa Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} với thể tích thêm là $100\mu\text{L}$
- Thực hiện chương trình con:
- Số lần thêm >2 thì kết thúc chương trình phân tích
- Hiện thị kết quả phân tích trên màn hình

CHƯƠNG 4 : PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THẾ

Phương pháp phân tích đo điện thế là phương pháp định lượng điện hoá dựa vào việc đo thế của điện cực nhúng vào dung dịch phân tích.

Với các dung dịch loãng thì gần đúng có thể coi hoạt độ bằng nồng độ. Nerst đã đưa ra phương trình sau :

$$E = E^0 + E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Kh]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

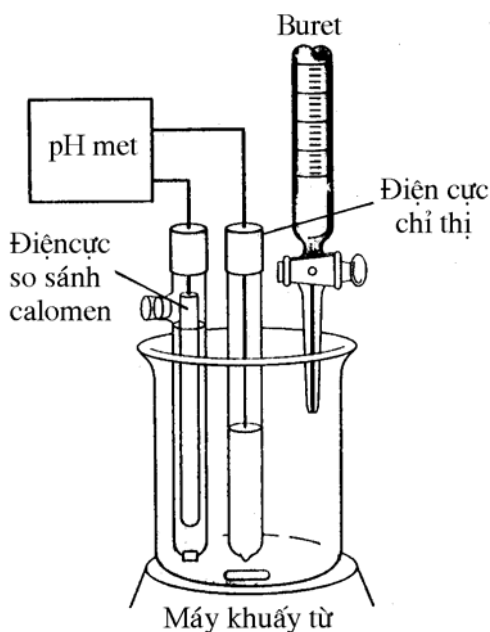
$E = f(C)$ là 1 hàm của chất cần phân tích.

Phương pháp chuẩn độ điện thế: Dùng một dung dịch chuẩn để chuẩn độ một dung dịch phân tích. Trong quá trình chuẩn độ thì E của dung dịch thay đổi, gần tới điểm tương đương thì E thay đổi đột ngột. Phương pháp nhằm nhận biết sự thay đổi đột ngột này để xác định điểm tương đương.

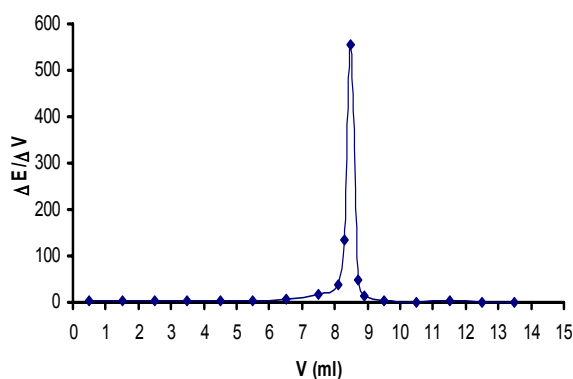
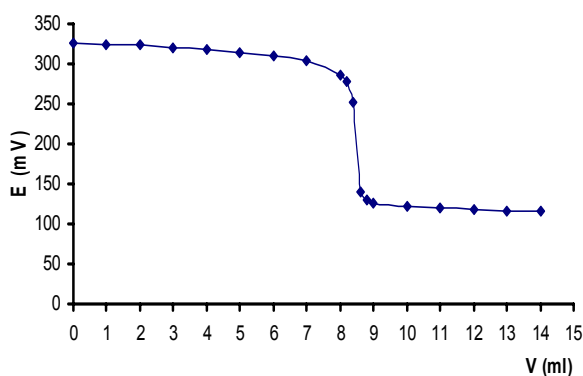
Khảo sát sự thay đổi E của dung dịch theo lượng dung dịch chuẩn thêm vào.

Đo E của dung dịch (sử dụng máy đo điện thế) tại từng thời điểm thêm thuốc thử.

Vẽ đồ thị $E - V$, $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$, từ đó xác định điểm tương đương.



Hình 32: Bộ dụng cụ dùng trong chuẩn độ điện thế



Hình 33: Đồ thị xác định điểm tương đương theo phương pháp chuẩn độ điện thế

a - Đồ thị tích phân ($E-V$)

b - Đồ thị vi sai ($\Delta E/(\Delta V-V)$)

Phương pháp chuẩn độ điện thế có thể xác định được điểm tương đương của quá trình định phân các dung dịch có màu. Phương pháp có độ chính xác, độ chọn lọc, độ nhạy cao và có thể tự động hoá được quá trình phân tích.

Bên cạnh máy đo thì điện cực là những dụng cụ quan trọng trong phương pháp chuẩn độ điện thế. Một hệ điện cực hoàn chỉnh phải có điện cực chỉ thị và điện cực so sánh.

Điện cực chỉ thị

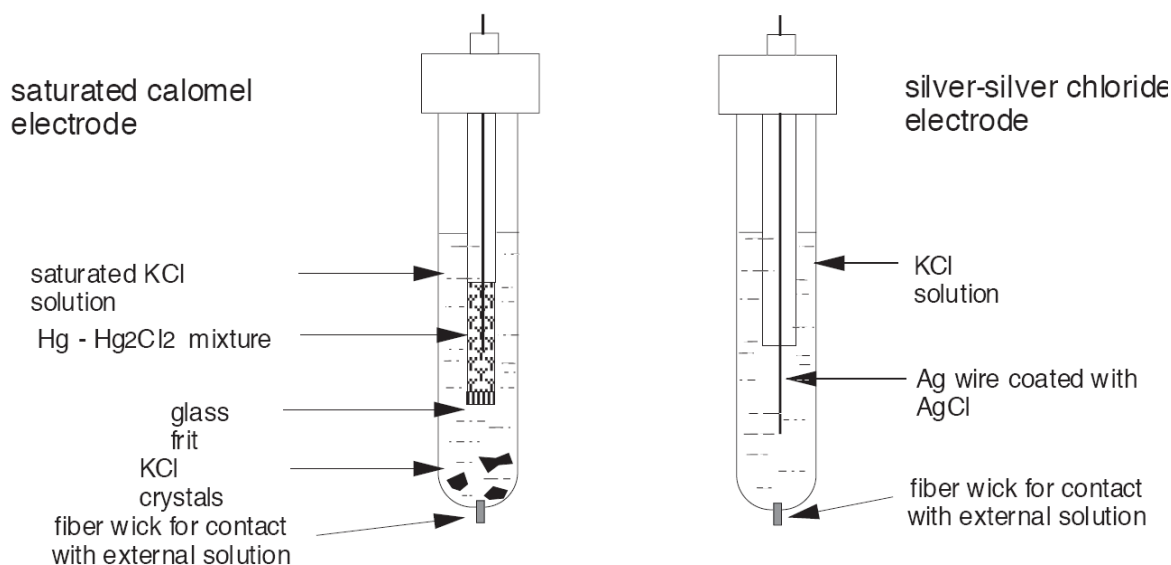
+ Điện cực chỉ thị loại 1: là điện cực được chế tạo từ bản hoặc dây kim loại nhúng vào dung dịch muối tan của kim loại đó.

+ Điện cực chỉ thị loại 2: là điện cực được chế tạo từ bản dây kim loại trơ (kim loại quý) nhúng vào một dung dịch chứa cặp oxy hoá - khử liên hợp.

Điện cực so sánh

Điện cực so sánh: là loại điện cực có thế ổn định, không đổi và không phụ thuộc vào nồng độ ion trong dung dịch.

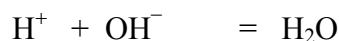
Điện cực so sánh thường được chế tạo từ bản hoặc dây kim loại có phủ bên ngoài một lớp muối ít tan của kim loại đó và nhúng vào muối chứa anion cùng tên trong lớp phủ.



Hình 34: Điện cực so sánh: điện cực calomen và điện cực bạc–bạc clorua

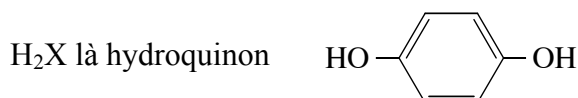
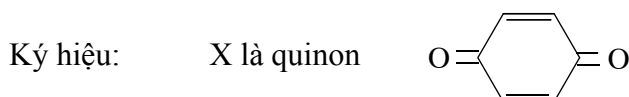
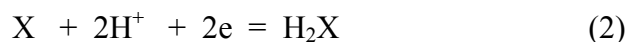
Bài 44**XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ HCl BẰNG NaOH (ĐIỆN CỰC QUINHYDRON BẢO HÒA)****I. Cơ sở phương pháp**

Phản ứng chuẩn độ:



Trong quá trình chuẩn độ pH của dung dịch liên tục thay đổi. Dùng điện cực quinhydrone bão hòa làm điện cực chỉ thị và đo thế của nó với điện cực calomen bão hòa. Xây dựng đồ thị $E - V_{\text{NaOH}}$ (E là thế đo được trong quá trình chuẩn độ) hoặc $\Delta E / \Delta V - V$ xác định điểm tương đương trên đồ thị.

Phản ứng ở điện cực quinhydrone là:



(Quinhydrone là hợp chất đồng phân tử của quinon và hydroquinon, kém hòa tan trong nước)

Từ (2) áp dụng hệ thức Nerst, nhận được:

$$E_{\text{quinhydrone}} = E^0 - 0,059\text{pH} \quad (\text{ở } 20^\circ\text{C}) \quad \text{với } E^0 = 0,6990 \text{ V}$$

II. Cách tiến hành

Lấy chính xác 10,0ml dung dịch HCl cần xác định nồng độ cho vào cốc thủy tinh 100ml, thêm vào 1 thìa quinhydrone và khoảng 20ml nước cất. Khuấy đều dung dịch trên máy khuấy từ. Nối điện cực platin với một cực của máy đo rồi nhúng điện cực vào dung dịch trong cốc. Nối cầu muối KCl giữa dung dịch cần đo với điện cực calomen bão hòa. Nối điện cực calomen bão hòa vào cực thứ hai của máy đo. Nạp dung dịch NaOH có nồng độ chính xác 0,1M lên trên buret. Nhỏ từng lượng thể tích xác định dung dịch NaOH 0,1M vào dung dịch phân tích.

1. Lần chuẩn thứ 1: (Chuẩn sơ bộ)

Nhỏ 1,0ml dung dịch NaOH trên buret vào dung dịch phân tích luôn được khuấy đều bằng máy khuấy từ. Sau mỗi lần nhỏ như thế đợi cho giá trị điện thế trên máy pH met ổn định từ 3~5 giây thì ghi giá trị đó lại. Nhận xét giá trị điện thế ứng với thể tích NaOH cho vào xem đâu là quãng nhảy vọt điện thế.

2. Lần chuẩn thứ 2: (Chuẩn chính xác)

Lúc đầu nhỏ 1,0 hoặc 2,0ml dung dịch NaOH 0,1M vào dung dịch phân tích, nhưng tại bước nhảy vọt điện thế thì nhỏ 0,2ml dung dịch NaOH 0,1M mỗi lần chuẩn, sau bước nhảy điện thế lại nhỏ 1,0ml NaOH 0,1M này thêm 3, 4 giá trị nữa. Ghi lại các giá trị E thu được.

Từ kết quả thu được xây dựng đồ thị $E-V_{\text{NaOH}}$ và đồ thị $\Delta E/\Delta V_{\text{NaOH}} - V_{\text{NaOH}}$ trên giấy milimet, xác định điểm tương đương và tính nồng độ của dung dịch HCl.

III. Hóa chất và dụng cụ

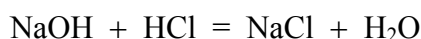
- Máy đo pH, điện cực platin, điện cực calomen bão hoà
- Bột quinhydron
- Dung dịch NaOH có nồng độ chuẩn 0,1M

Bài 45

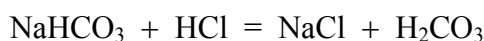
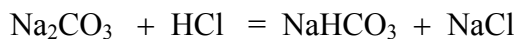
XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ NaOH VÀ Na_2CO_3 BẰNG HCl (ĐIỆN CỰC THỦY TINH)

I. Cơ sở phương pháp

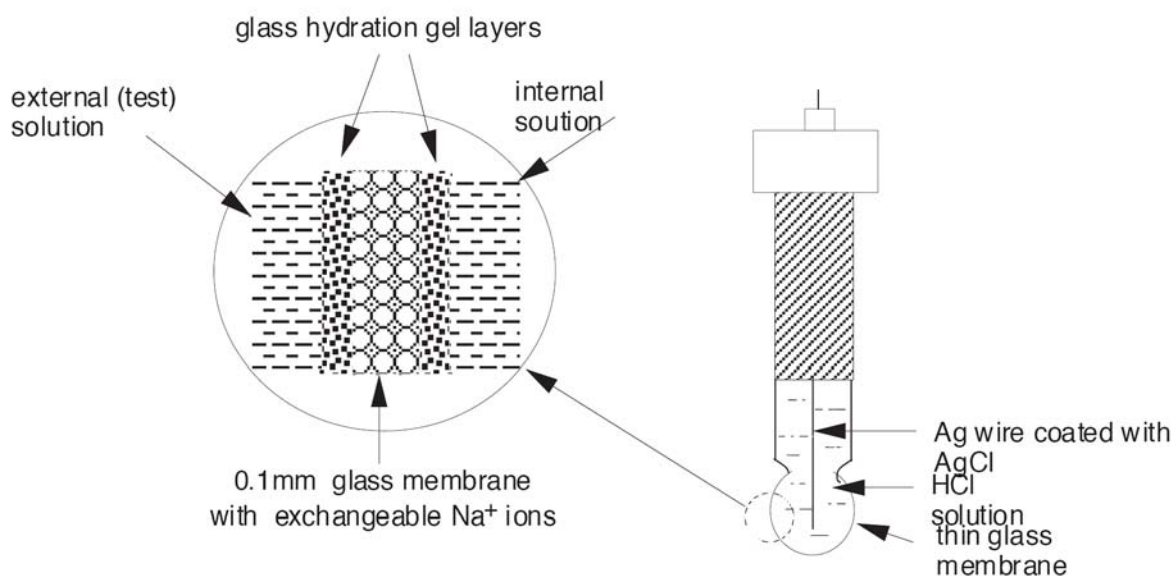
Phản ứng chuẩn độ NaOH bằng HCl:



Phản ứng chuẩn độ Na_2CO_3 bằng HCl

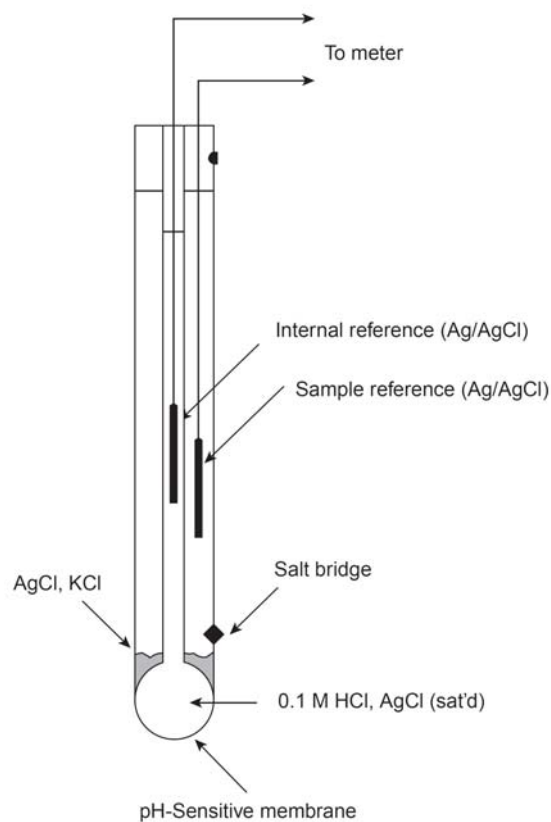


Để đo sự biến thiên pH trong suốt quá trình chuẩn độ dùng điện cực màng thủy tinh (là loại điện cực phản hồi chọn lọc đối với ion H^+ trong dung dịch) làm điện cực chỉ thị và điện cực Ag/AgCl làm điện cực so sánh.



Hình 35: Điện cực thủy tinh dùng trong phép đo pH

Trên thực tế bài thí nghiệm được thực hiện trên điện cực kép kết hợp cả điện cực chỉ thị (điện cực thủy tinh) và điện cực so sánh (điện cực Ag/AgCl) trên một thân điện cực.



Hình 36: Điện cực thủy tinh dạng kép (tổ hợp)

Điện thế của màng tuân theo phương trình:

$$E_x = K - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+}} = K - \frac{2,303 \cdot RT}{F} pH_x$$

K là thế của điện cực so sánh, điện thế bất đối xứng của màng thủy tinh và điện thế sinh ra do các dung dịch tiếp xúc với nhau trong một hệ pin điện hóa. K không phải là một hằng số dùng cho mọi điện cực và ổn định trong một thời gian dài do vậy cần định kỳ hiệu chỉnh lại điện cực bằng các dung dịch pH chuẩn (thường là các pH=7 và pH=4).

Khi đó thế của pin (điều kiện chuẩn) sẽ bằng:

$$E_s = K - \frac{2,303 \cdot RT}{F} pH_s$$

pH_s chính là pH của dung dịch chuẩn, kết hợp cả hai phương trình ta có pH của một dung dịch chưa biết sẽ tuân theo phương trình:

$$pH_x = pH_s - \frac{(E_x - E_s) \cdot F}{2,303 \cdot RT}$$



Hình 37: Ví dụ về một thiết bị chuẩn độ tự động sử dụng trong các phòng phân tích

II. Cách tiến hành

Lấy chính xác một lượng NaOH hoặc Na_2CO_3 cho vào cốc có mỏ loại 100ml thêm khoảng ~30ml nước cất. Đặt cốc lên máy khuấy từ, nhúng tổ hợp điện cực và autoburet vào dung dịch phân tích.

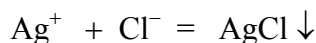
Thiết lập các thông số cần thiết trên máy chuẩn độ tự động KEM-AT 500N như: phương pháp (*Method*); điều kiện chuẩn độ (*Titration*); điều khiển (*Control*); tính toán và báo cáo kết quả (*Result*), thông số về mẫu (*Sample*)...

Ấn nút START để bắt đầu tiến hành chuẩn độ. Kết quả cuối cùng sẽ hiện ra trên màn hình con và in ra thành bảng.

Cần lưu ý với từng mẫu khác nhau cần đặt các chế độ chuẩn độ phù hợp mới cho kết quả phân tích chính xác được.

Bài 46**XÁC ĐỊNH Cl^- , I^- TRONG DUNG DỊCH HỖN HỢP BẰNG AgNO_3 0,1N****I. Cơ sở phương pháp**

Việc xác định dựa trên phản ứng tạo thành hợp chất không tan AgI và AgCl.



Do AgI có độ hòa tan nhỏ hơn so với AgCl khá nhiều nên kết tủa AgI được tách ra trước còn AgCl tách ra sau. Nếu trong dung dịch cùng tồn tại hai ion Iodua và Clorua có cùng nồng độ, khi cho ion bạc vào hỗn hợp này thì AgCl bắt đầu kết tủa thì AgI đã kết tủa hoàn toàn. ($T_{\text{AgI}} = 8,5 \cdot 10^{-17}$, $T_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$)

Việc xác định điểm tương đương trong trường hợp này có thể sử dụng phương pháp đo điện thế. Trên đường cong điện thế sẽ có hai bước nhảy điện thế ứng với hai giai đoạn: tạo thành kết tủa AgI và AgCl.

Trong phép đo này điện cực chỉ thị được sử dụng là điện cực bạc, điện cực so sánh là điện cực Calomen bão hòa.

II. Cách tiến hành thí nghiệm

Dùng pipet lấy chính xác 10,00ml hỗn hợp dung dịch I^- và Cl^- cho vào cốc dung tích 100ml cho thêm khoảng 20ml nước cất. Nhúng điện cực Bạc vào dung dịch và nối cầu muối KCl (tốt hơn thì dùng cầu muối KNO_3) với điện cực calomen bão hòa. Điện cực bạc và điện cực calomen được nối với hai cực của máy đo. Dung dịch chuẩn AgNO_3 được nạp vào buret 25,0ml. Nhỏ từng lượng thể tích xác định dung dịch AgNO_3 vào dung dịch phân tích.

1. Lần chuẩn thứ 1: (chuẩn thô)

Nhỏ chính xác 1,0ml dung dịch AgNO_3 có nồng độ 0,1N xuống dung dịch phân tích luôn được khuấy đều bởi máy khuấy từ. Sau mỗi lần nhỏ như thế tiến hành ghi lại giá trị điện thế E của dung dịch bằng máy đo (đợi cho giá trị E ổn định từ 3~5 giây). Nhận xét giá trị điện thế E thu được.

2. Lần chuẩn thứ 2: (chuẩn tinh)

Trước bước nhảy thế thứ 1 và thứ 2 nhỏ 1,0ml dung dịch AgNO_3 0,1N vào dung dịch phân tích, khi đến gần điểm tương đương thứ 1 và thứ 2 (tại bước nhảy thế) thì nhỏ mỗi lần 0,2ml dung dịch AgNO_3 mỗi lần chuẩn, sau bước nhảy thế thứ 2 cho 1,0ml dung dịch AgNO_3 0,1N thêm 3-4 lần nữa ghi lại các giá trị điện thế E thu được. Quá trình tiến hành và các thao tác thí nghiệm như trên.

Từ số liệu thu được xây dựng đồ thị $E - V_{\text{AgNO}_3}$ và đồ thị $\Delta E / \Delta V - V_{\text{AgNO}_3}$ trên giấy milimet

Từ đồ thị xác định hai điểm tương đương ứng với việc tạo thành kết tủa AgI và AgCl. Tính hàm lượng và nồng độ Cl^- và I^- trong dung dịch hỗn hợp.

II. Hóa chất và dụng cụ

- Máy đo điện thế
- Điện cực Bạc
- Điện cực Calomen bão hòa
- Dung dịch AgNO_3 0,1N
- Dung dịch hỗn hợp NaCl và KI (MKT)

Bài 47

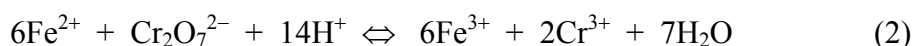
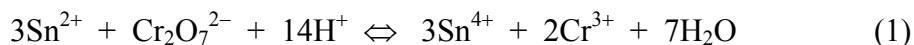
CHUẨN ĐỘ Fe^{3+} BẰNG $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

I. Cơ sở phương pháp

Dùng SnCl_2 dư để khử $\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, sau đó chuẩn độ dung dịch.

Nhận xét rằng $E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15\text{V}$; $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$

$E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = 1,36\text{V}$ cho nên ngoài phản ứng khử $\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ khi dùng SnCl_2 dư xảy ra hai phản ứng chuẩn độ là:



Phản ứng (1) xảy ra đối với lượng Sn^{2+} dư sau khi khử Fe^{3+} và quá trình này xảy ra trước quá trình (2). Do đó trên đồ thị định phân quan sát được 2 điểm tương đương; điểm tương đương thứ nhất ứng với sự chuẩn độ Sn^{2+} điểm tương đương thứ 2 ứng với quá trình (2). Thể tích dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ cần thiết cho việc chuẩn Fe^{3+} được suy ra từ đồ thị chuẩn độ.

III. Cách tiến hành

Lấy chính xác 10,00ml dung dịch Fe^{3+} cho vào cốc thủy tinh thêm 10ml dung dịch HCl 1:1 đun dung dịch trên bếp tới gần sôi. Cho vào từng giọt dung dịch SnCl_2 đến dung dịch màu vàng và thêm tiếp 1~2 giọt dung dịch dư nữa. Thêm 50ml HCl 1:1 vào cốc đun nóng dung dịch đến 60~70°C. Nhúng điện cực Pt vào dung dịch nối đầu điện ly với điện cực calomen. Nối 2 đầu điện cực vào máy đo.

Chuẩn độ bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N, lúc đầu cho cho từng giọt. Sau khi lượng Sn^{2+} đã chuẩn hết (có bước nhảy điện thế thứ nhất), thì cho dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ với lượng như đối với quá trình chuẩn thô và chuẩn tinh của bài trên.

III. Dụng cụ và hóa chất

- Điện cực chỉ thị: điện cực bạch kim
- Điện cực so sánh: điện cực calomen bão hòa
- SnCl_2 dung dịch 5% 50g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pha trong 200ml HCl 1:1 rồi pha bằng nước cất thành 1lít
- HCl 1:1
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dung dịch 0,1N
- Máy đo điện thế.

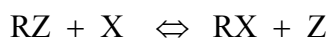
CHƯƠNG 5: PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ TRAO ĐỔI ION

Sắc ký trao đổi ion là một trong các phương pháp sắc ký dùng để tách dung dịch hỗn hợp nhiều chất thành từng chất riêng biệt. Cũng như các phương pháp sắc ký khác, trong phương pháp trao đổi ion, quá trình dung dịch hỗn hợp tách thành các chất riêng biệt được thực hiện khi có hai pha rắn – lỏng tiếp xúc với nhau. Pha rắn gọi là chất hấp thụ. Quá trình tiếp xúc này liên tục và được lặp mới nhiều lần. Điều này được thực hiện bằng cách cho dung dịch hỗn hợp (pha lỏng) đi qua một lớp pha rắn của chất hấp thụ được đặt trong một ống thủy tinh. ống này được gọi là cột trao đổi ion hay cột sắc ký.

Khi dung dịch hỗn hợp đi qua cột trao đổi ion, do ái lực tương tác khác nhau giữa các thành phần của hỗn hợp với chất hấp thụ, các chất bị tách dần và phân bố dọc theo cột thành từng miền. Những miền này được gọi là phổ sắc ký hay phổ sơ cấp. Nếu dung dịch đi từ trên xuống dưới thì các chất có khả năng hấp thụ mạnh sẽ phân bố ở phần trên của cột; càng xuống dưới cột là những miền của các chất hấp thụ yếu. Chất nào không bị hấp thụ sẽ đi ra khỏi cột. Nếu cho dung môi tinh khiết hoặc dung dịch các chất điện giải thích hợp đi qua cột, thì các phổ chuyển dịch lần lượt xuống dưới cột, do đó có thể tách được các chất riêng biệt. Quá trình cho dung môi tinh khiết hoặc dung dịch các chất điện giải thích hợp đi qua cột để tiếp tục tách các chất gọi là quá trình rửa cột.

Trong phương pháp trao đổi ion cơ chế tương tác giữa các chất hấp thụ và các chất trong dung dịch là sự trao đổi ion giữa các ion linh động của các nhóm chức trong phân tử chất hấp thụ với các ion cùng dấu điện tích trong dung dịch. Các chất hấp thụ trong phương pháp trao đổi ion gọi là “ionit”, những ionit trao đổi ion linh động mang điện tích dương của nó với các cation trong dung dịch gọi là cationit, và những ionit trao đổi ion linh động mang điện tích âm của nó với anion trong dung dịch gọi là anionit.

Quá trình trao đổi ion giữa chất hấp thụ với dung dịch là quá trình thuận nghịch và tuân theo quy tắc tỷ lệ và đặc trưng cân bằng:



R là gốc phân tử của ionit; Z là ion linh động của ionit; X là ion trong dung dịch cùng dấu điện tích với Z.

Có hai loại ionit: ionit vô cơ và ionit hữu cơ.

Ionit vô cơ thường dùng như oxyt nhôm, silicagel, các loại aluminosilicat v.v...

Ionit hữu cơ là những loại nhựa điều chế bằng phương pháp polyme hóa hay trùng ngưng như phenol focmandehit, polystyrol ... Tùy theo bản chất của các nhóm chức trong

nhựa mà nhựa ionit là cationit hay anionit. Ví dụ các loại nhựa cationit thường chứa các nhóm chức $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$... ion linh động là ion hydro hoặc bằng cách trao đổi ion có thể thay ion H^+ bằng ion Na^+ , NH_4^+ ... Các nhựa anionit thường chứa các nhóm chức: $-\text{NH}_2\text{R}^+$, NHR_2^+ ... Ion linh động của các anionit thường là Cl^- , OH^- .

Bài 48

PHƯƠNG PHÁP TRAO ĐỔI ION TRÊN NHỰA CATIONIT TÁCH NIKEN VÀ COBAN

I. Cơ sở phương pháp

Khi cho dung dịch hỗn hợp $\text{CoCl}_2 + \text{NiCl}_2$ đi qua nhựa cationit dạng NH_4^+ cả hai ion trên đều bị hấp thụ trên nhựa. Khả năng hấp thụ của coban trên nhựa mạnh hơn Niken. Do đó có thể rửa tách niken bằng axit HCl loãng sau đó tách coban bằng axit HCl nồng độ cao hơn.

II. Phần thực hành

Qui trình tách:

1. Pha dung dịch hỗn hợp $\text{CoCl}_2 + \text{NiCl}_2$

Dùng pipet lấy mỗi loại 2ml cho vào cốc pha loãng bằng nước cất tới khoảng 20ml

2. Chuẩn bị nhựa ở dạng trao đổi ion

Lấy 60ml dung dịch HCl (1:1) cho vào cốc cho axit này qua nhựa với tốc độ 3~5ml/phút. Rửa nhựa bằng nước cất cho tới khi dung dịch hứng được có môi trường trung tính. Tiếp theo rửa nhựa bằng dung dịch NH_4Cl 5M cho tới khi dung dịch hứng ra có pH=5 (kiểm tra bằng metyl da cam) Giai đoạn này tốn khoảng 50ml NH_4Cl 5M. Rửa nhựa bằng 100ml nước cất.

3. Giai đoạn tách

Cho dung dịch của hỗn hợp $\text{CoCl}_2 + \text{NiCl}_2$ đi qua nhựa với tốc độ 2~5ml/phút. Nhận xét sự phân bố miền hấp thụ của hai loại ion trên nhựa. Rửa nhựa vài lần bằng nước cất.

– Tách Niken khỏi nhựa:

Lấy 150ml dung dịch HCl 1,5N cho vào cốc lớn, thêm nước cất tới khoảng 450ml rồi chuyển dung dịch này lên bình chứa xiphông và cho dung dịch đi qua nhựa với tốc độ 3-5ml/phút. Hứng dung dịch vào cốc bỏ khoảng 100ml đầu. Khi Niken bắt đầu xuất hiện (thử bằng đimetylglioxin có pha vài giọt NH_4OH trên bàn sứ. Thay cốc hứng bằng bình định mức 250ml Hứng dung dịch NiCl_2 đến thể tích khoảng 200ml mới có thể kết thúc giai đoạn tách Niken bắt đầu hứng thu CoCl_2 vào bình định mức 100ml . Định mức dung dịch NiCl_2 bằng nước cất tới vạch lắc đều.

– *Tách Coban ra khỏi nhựa:*

Sau khi tách Ni tiếp tục rửa nhựa bằng 50ml HCl 1:1 với tốc độ 3-5ml/phút. hứng vào bình định mức 100ml. Rửa nhựa bằng nước cất vài lần rồi định mức bằng nước cất tới vạch lắc đều.

Xác định Coban & Niken

1. Xác định Coban

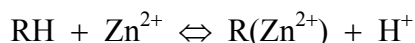
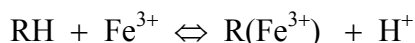
Dùng pipet lấy 10ml dung dịch CoCl_2 10ml dung dịch complexon III cho vào bình nón lắc đều. Thêm vài giọt dung dịch NH_4OH 10% sau đó thêm một ít chỉ thị ETOO Nếu dung dịch chưa có màu xanh thì cho tiếp vài giọt NH_4OH cho tới khi nào xuất hiện màu xanh rõ (pH=9~10) Chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch ZnCl_2 đến khi chuyển sang màu hồng đậm. Ghi thể tích ZnCl_2 tiêu tốn. Tính nồng độ g/l của coban trong dung dịch ban đầu đã lấy để pha trộn.

2. Xác định Niken

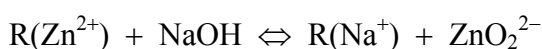
Lấy chính xác 100,00ml dung dịch NiCl_2 cho vào bình nón thêm dung dịch NH_4OH 10% cho tới pH=7~9 một ít chỉ thị Murexit chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch complexon III tới khi xuất hiện màu đỏ tía. Tính nồng độ g/l của niken trong dung dịch ban đầu đã lấy để pha trộn.

Bài 49**TÁCH VÀ XÁC ĐỊNH Fe^{3+} , Zn^{2+} TRONG DUNG DỊCH HỖN HỢP****I. Cơ sở phương pháp**

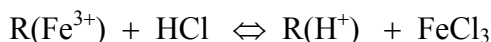
– Dung dịch hỗn hợp Fe^{3+} và Zn^{2+} cho qua cột nhựa cationit dạng H^+ , cả hai ion đều bị hấp thụ trên nhựa:



– Sau đó rửa cột nhựa bằng dung dịch NaOH 10%, Zn^{2+} bị tách ra dưới dạng ZnO_2^{2-} vào dung dịch còn Fe^{3+} vẫn còn lại trên cột nhựa.



– Sau khi tách hết Zn^{2+} , rửa cột nhựa bằng dung dịch HCl 2N, lúc này Fe^{3+} sẽ tách ra khỏi nhựa và tan lẫn trong dung dịch.



– Các dung dịch ZnO_2^{2-} và Fe^{3+} thu được đem xác định nồng độ của chúng bằng phương pháp thích hợp như phương pháp chuẩn độ điện thế, phương pháp cực phổ, phương pháp trắc quang v.v...

– Trong bài này yêu cầu tách được hoàn toàn Zn^{2+} và xác định Fe^{3+} bằng phương pháp trắc quang bằng thuốc thử axit sunfoalixilic.

II. Cách tiến hành**1. Chuẩn bị cột nhựa cationit dạng H^+**

Nạp nhựa cationit vào cột trao đổi có đường kính bằng 1cm, chiều cao khoảng 10cm (*Nhựa làm việc trong điều kiện trương nở vì vậy trong bất cứ giai đoạn nào cũng không được làm cho các hạt nhựa trao đổi tiếp xúc với không khí*). Rửa cột nhựa bằng khoảng 30ml dung dịch HCl 2N với tốc độ dung dịch ra khỏi cột là 10ml/phút.

Rửa cột nhựa bằng nước cất cho tới khi dung dịch ra khỏi cột hết Cl^- (thử bằng phản ứng với AgNO_3 trong môi trường HNO_3)

Lấy chính xác 2,0ml dung dịch hỗn hợp Zn^{2+} và Fe^{3+} bằng pipet cho vào cốc thủy tinh loại 100ml sau đó pha loãng bằng nước cất đến khoảng 20ml

2. Các giai đoạn tách

Cho dung dịch hỗn hợp Zn^{2+} và Fe^{3+} qua cột nhựa với tốc độ chảy ra khỏi cột là 5~7ml/phút. Hứng dung dịch chảy ra khỏi cột nhựa vào cốc đựng nước thải rồi bỏ đi.

Sau khi đã cho hết dung dịch hỗn hợp qua cột nhựa, tráng cốc bằng nước cất nhiều lần rồi tiếp tục cho qua cột nhựa.

Sau đó rửa cột nhựa bằng dung dịch NaOH 2N với tốc độ chảy giữ như trên, cho tới khi không còn Zn^{2+} trong dung dịch ra khỏi cột nhựa. **Cách thử:** hứng vài mililit dung dịch chảy ra khỏi cột nhựa, axit hóa bằng dung dịch HCl rồi thử bằng $K_4[Fe(CN)_6]$, nếu vẫn còn Zn^{2+} thì sẽ xuất hiện kết tủa màu trắng xanh lơ $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Giai đoạn rửa này tốn khoảng 20~30ml dung dịch NaOH 2N.

Sau khi tách hết Zn^{2+} , rửa cột bằng HCl 2N với tốc độ như trên, Fe^{3+} bị tách ra khỏi cột nhựa, đi vào dung dịch. Quá trình rửa này yêu cầu hứng dung dịch đi ra khỏi cột vào bình định mức có dung tích 100ml. Quá trình rửa cột nhựa bằng HCl thực hiện cho tới khi kiểm tra không còn Fe^{3+} trong dung dịch ra khỏi cột nhựa. **Cách thử:** nhỏ 1 giọt NH_4CNS vào bàn sứ rồi hứng 1 giọt dung dịch chảy ra khỏi cột nhựa, nếu còn Fe^{3+} thì sẽ xuất hiện kết tủa màu đỏ máu $[Fe(CNS)_6]^{3-}$. Giai đoạn này tốn khoảng 30~40ml HCl 2N (rửa khoảng 3~4 lần).

3. Xác định nồng độ Fe^{3+}

Dung dịch thu được ở trên đem định mức vừa đủ tới vạch.

Sau đó dùng pipét lấy 2,0ml dung dịch Fe^{3+} thu được cho vào bình định mức 25,0ml, thêm 2,5ml dung dịch axit sunfosalixilic 10%, 2,5–3ml dung dịch NH_4OH 10% rồi định mức bằng nước cất tới vạch. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch trên máy trắc quang 722 ở bước sóng 420nm. Từ đường chuẩn cho trước xác định nồng độ Fe^{3+} thu được.

Chú ý: Nồng độ Fe^{3+} xác định trên là nồng độ Fe^{3+} trong bình định mức 100ml, yêu cầu phải tính nồng độ của Fe^{3+} trong dung dịch hỗn hợp ban đầu.

CHƯƠNG 6: PHƯƠNG PHÁP CHIẾT – ĐO QUANG

Chiết là phương pháp tách, chuyển một chất từ dung môi này sang dung môi khác dựa vào tính tan khác nhau của các chất trong các dung môi đó. Hai dung môi không tan lẫn vào nhau, thường thì một dung môi là nước và một dung môi là chất hữu cơ.

Các chất có thể chiết được bằng dung môi hữu cơ là những chất trung hoà điện (đó là các phân tử hoặc tập hợp ion) ít ưa nước, ưa dung môi.

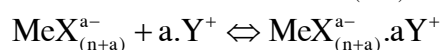
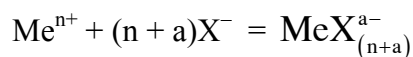
Có 2 loại hệ thống chiết:

– Hệ thống chiết các hợp chất nội phức.



R^- là các anion hữu cơ: 8-oxyquinolin, dithizon, cuperon...

– Hệ thống chiết tập hợp ion.



I. Cân bằng của hệ chiết

1. Định luật phân bố

Định luật phân bố chỉ ra khả năng phân bố của chất tan X vào 2 dung môi không trộn lẫn (*dung môi hữu cơ và dung môi nước*):

$$K_{pb} = \frac{[\text{X}]_{hc}}{[\text{X}]_{nc}}$$

K_{pb} : hằng số phân bố

$[\text{X}]_{nc}$, $[\text{X}]_{hc}$: nồng độ chất tan X trong pha nước và pha hữu cơ

K_{pb} phụ thuộc: - Bản chất của chất tan và dung môi.

- Nhiệt độ và áp suất.

Thực tế hay dùng đại lượng D (hệ số phân bố).

$$D = \frac{\text{Số lượng các dạng của X trong pha hữu cơ}}{\text{Số lượng các dạng của X trong pha nước}}$$

D thường tìm được bằng thực nghiệm.

- Trong điều kiện lý tưởng, chất tan không tham gia bất kỳ phản ứng nào tại hai pha thì

$D = K$.

- Trong thực tế hay dùng D, tiến hành thí nghiệm theo D để tìm điều kiện phù hợp cho việc chiết.

2. Độ chiết hay phần trăm chiết

Phần trăm chiết R(%): số % chất tan bị tách ra khỏi pha nước sau một lần chiết.

Quan hệ giữa R và D:

Gọi x là lượng chất tan được tách ra khỏi pha nước sau 1 lần chiết.

$1 - x$ là lượng chất tan còn lại trong pha nước.

V_{hc} , V_{nc} là thể tích của pha hữu cơ và pha nước.

$$R = 100 \cdot x$$

$$D = \frac{\frac{x}{V_{hc}}}{\frac{1-x}{V_{nc}}} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{V_{nc}}{V_{hc}} \Rightarrow x = \frac{D \cdot V_{hc}}{D V_{hc} + V_{nc}}$$

$$\text{Hay } x = \frac{D}{D + \frac{V_{nc}}{V_{hc}}} \rightarrow R = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_{nc}}{V_{hc}}}$$

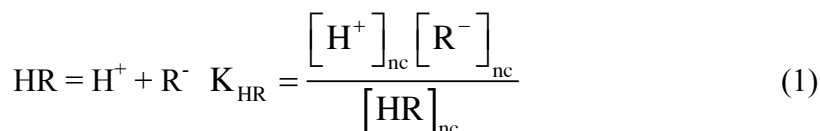
$$\text{Nếu } V_{nc} = V_{hc} \rightarrow R = \frac{100 \cdot D}{D + 1}$$

R phụ thuộc vào D và tỷ số thể tích $\frac{V_{nc}}{V_{hc}}$

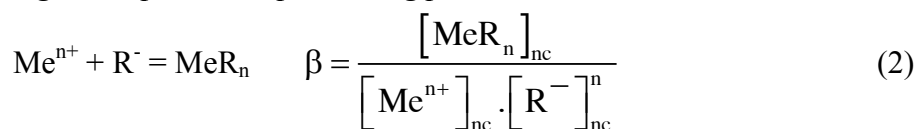
3. Cân bằng trong hệ chiết

Ví dụ chiết một ion Me^{n+} tạo phức với thuốc thử hữu cơ HR là một axit yếu, có các cân bằng sau:

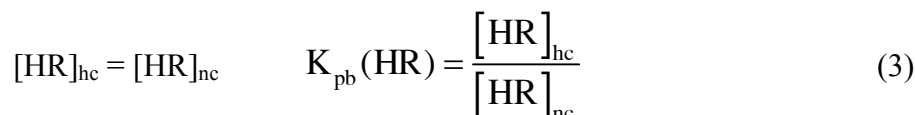
a. Cân bằng phân ly của HR trong pha nước



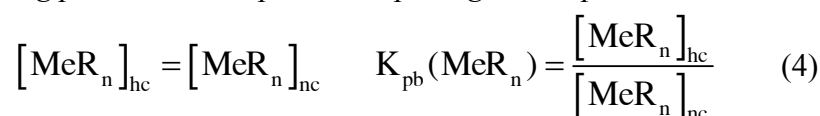
b. Cân bằng tạo hợp chất nội phức trong pha nước



c. Cân bằng phân bố của thuốc thử giữa hai pha



d. Cân bằng phân bố của hợp chất nội phức giữa hai pha



Giả thiết quá trình chiết được tiến hành trong pha nước với nồng độ axit đủ lớn để quá trình tạo phức hydrxo của ion kim loại Me^{n+} có thể bỏ qua.

Hệ số phân bố của KL Me^{n+} là D.

$$D = \frac{[\text{MeR}_n]_{\text{hc}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{nc}}}$$

Từ (1) và (3) ta có:

$$\begin{aligned} K_{\text{HR}} \cdot \frac{1}{K_{\text{pb}}(\text{HR})} &= \frac{[\text{H}^+]_{\text{nc}} [\text{R}^-]_{\text{nc}}}{[\text{HR}]_{\text{nc}}} \cdot \frac{[\text{HR}]_{\text{nc}}}{[\text{HR}]_{\text{hc}}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{nc}} [\text{R}^-]_{\text{nc}}}{[\text{HR}]_{\text{hc}}} \\ \Rightarrow [\text{R}^-]_{\text{nc}} &= \frac{K_{\text{HR}}}{K_{\text{pb}}(\text{HR})} \cdot \frac{[\text{HR}]_{\text{hc}}}{[\text{H}^+]_{\text{nc}}} \quad (5) \end{aligned}$$

Từ (2) và (4) ta có:

$$\begin{aligned} \beta \cdot K_{\text{pb}}(\text{MeR}_n) &= \frac{[\text{MeR}_n]_{\text{nc}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{nc}} \cdot [\text{R}^-]_{\text{nc}}^n} \cdot \frac{[\text{MeR}_n]_{\text{hc}}}{[\text{MeR}_n]_{\text{nc}}} = \frac{[\text{MeR}_n]_{\text{hc}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{nc}}} \cdot \frac{1}{[\text{R}^-]_{\text{nc}}^n} \\ \rightarrow \frac{[\text{MeR}_n]_{\text{hc}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{nc}}} &= [\text{R}^-]_{\text{nc}}^n \cdot \beta \cdot K_{\text{pb}}(\text{MeR}_n) \end{aligned}$$

$$\text{Từ (5)} \Rightarrow \frac{[\text{MeR}_n]_{\text{hc}}}{[\text{Me}^{n+}]_{\text{nc}}} = \left(\frac{K_{\text{HR}}}{K_{\text{pb}}(\text{HR})} \right)^n \cdot \beta \cdot K_{\text{pb}}(\text{MeR}_n) \cdot \left[\frac{[\text{HR}]_{\text{hc}}}{[\text{H}^+]_{\text{nc}}} \right]^n = D \quad (6)$$

Từ hệ thức (6) ta thấy khả năng chiết tốt (D lớn) khi:

- $(\text{HR})_{\text{hc}}$ lớn (dư thuốc thử).
- K_{HR} lớn (thuốc thử là axit mạnh).
- β lớn (phức bền).
- $K_{\text{pb}}(\text{HR})$ bé (thuốc thử ít tan trong dung môi hữu cơ).

Đối với $[\text{H}^+]$ thì phải chọn nồng độ thích hợp (cần để ngăn sự tạo phức hydroxo mà không làm giảm sự phân ly của HR).

II. Một số vấn đề trong kỹ thuật chiết

1. Các phương pháp chiết

a. Chiết gián đoạn: Cho một thể tích xác định dung môi hữu cơ tiếp xúc với thể tích xác định dung dịch nước có chứa chất cần chiết một bậc hoặc nhiều bậc.

b. Chiết liên tục: Đối với hệ chiết có hệ số phân bố D bé thì phải sử dụng phương pháp chiết liên tục. Cho hai pha tiếp xúc liên tục với nhau bằng cách chuyển động ngược chiều hoặc xuôi dòng một bậc hoặc nhiều bậc.

2. Chọn dung môi

Chọn dung môi mà có hệ số phân bố D lớn, chọn dung môi thuận lợi cho quá trình giải chiết sau này.

3. Chất trợ chiết

Thường là chất điện ly mạnh để tăng hệ số hoạt độ của các ion tham gia chiết và làm giảm các phân tử nước bao quanh hợp chất chiết (giảm bán kính hydrat hoá).

4. Rửa phần chiết

Rửa pha hữu cơ để loại bỏ tạp chất bằng cách lắc pha hữu cơ với dung dịch có pH thích hợp và chất trợ chiết.

5. Giải chiết

Là quá trình ngược lại của quá trình chiết, chuyển chất tan từ pha hữu cơ vào pha nước và tiến hành các quá trình phân tích tiếp theo.

- Lắc pha hữu cơ với dung dịch axit mạnh có nồng độ pH thích hợp.
- Lắc pha hữu cơ với dung dịch chứa chất tạo phức.
- Đem đun bay hơi, cô cạn pha hữu cơ, sau đó hoà tan bã bằng nước.

Ví dụ: Khi chiết Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} dưới dạng phức với DDTK (diethyl dithio cacbamat natri). Chiết ở pH = 4 – 11, dung môi chiết là CCl_4 hoặc CH_3Cl .

Giải chiết bằng dung dịch $\text{HCl } 0,4M \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ bị giải chiết.

$\text{HCl } 4M \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ và Fe^{2+} bị giải chiết.

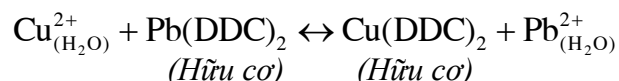
Pha hữu cơ chỉ còn lại Cu^{2+} .

III. Ứng dụng

- * Chiết, tách các ion cản trở quá trình phân tích.
- * Phương pháp chiết kết hợp với 1 phương pháp xác định để có 1 phương pháp xác định.
 - Phương pháp chiết - trắc quang.
 - Phương pháp chiết - cực phổ
 - Phương pháp chiết - quang phổ.
- * Chiết - làm giàu.

Bài 50**XÁC ĐỊNH VI LƯỢNG ĐỒNG(II)
KHI CÓ NIKEN(II) LƯỢNG LỚN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT-ĐO QUANG****I. Nguyên tắc xác định**

Sự xác định vi lượng Cu(II) trong dung dịch chứa một lượng lớn Ni(II) dựa vào phản ứng chiết trao đổi ion Cu(II) ở trong pha nước với phức chất của Pb(II) dietylditiocarmabat trong pha hữu cơ clorofoc:



Cu(II) tạo với dietylditiocarmabat thành một phức bền hơn phức của Ni(II) với thuốc thử trên. Vì vậy phản ứng chiết trao đổi xảy ra: Cu(II) chuyển vào pha hữu cơ dạng phức Cu(DDC)₂ có màu vàng đỏ tía. dung dịch của phức này hấp thụ cực đại bước sóng $\lambda = 436\text{nm}$; còn Pb(II) sẽ chuyển vào pha nước. Trong phản ứng chiết trao đổi trên Ni(II) ở lại trong pha nước nếu hàm lượng nhỏ hơn 10g/lít. Do vậy không cản trở việc xác định Cu.

III. Cách tiến hành

Cho vào phễu chiết dung tích 100ml: 10ml nước cất, lấy chính xác 10,00ml NiSO₄ có chứa tối đa 25g Cu thêm 10ml hỗn hợp đệm CH₃COOH+CH₃COONa để điều chỉnh pH của dung dịch tới 4,5~5. Dùng chính xác 10,00ml dung dịch thuốc thử Pb(DDC)₂ trong clorofoc để chiết. Lắc mạnh 4~5 phút. Sau khi phân lớp lấy pha hữu cơ đo độ hấp thụ quang của dung dịch Cu(DDC)₂ thu được ở $\lambda=436\text{nm}$, cuvet 1,00cm. Dùng dung dịch trống là clorofoc.

Để xây dựng đồ thị chuẩn, người ta phải pha các dung dịch mẫu có chứa 5, 10, 15, 20, 25g Cu và tiến hành chiết đo quang như làm với dung dịch nghiên cứu. Từ đó xây dựng đồ thị chuẩn A–C. Từ đồ thị chuẩn này sẽ xác định được hàm lượng Cu có trong mẫu phân tích.

III. Các thuốc thử và dung dịch

1. Dung môi hữu cơ clorofoc CHCl₃ tinh khiết.
2. Dung dịch phức Pb–dietylditiocarmabat trong clorofoc được chuẩn bị như sau:

Cho vào phễu chiết 50ml dung dịch chứa 0,1g chì –axetac và 25ml dung dịch chứa 0,1g dietylditiocarmabat. Dùng mỗi lần 50ml dung môi CHCl₃. Lắc với pha nước cho tới khi kết tủa trắng–Lọc pha hữu cơ qua giấy lọc đỏ vào bình định mức 250ml cuối cùng cho tới vạch bằng CHCl₃.

Dung dịch thuốc thử này cần được giữ trong bình nâu, tránh ánh sáng và bền được 3~4 tuần lễ.

3. Hòa tan chính xác 0,1gam đồng kim loại tinh khiết bằng 3~5ml dung dịch HNO₃ 1:1. Sau khi mẫu tan cho vào bình định mức 1lít rồi định mức bằng nước cất tới vạch. Dung dịch này chứa 100 gCu/ml.

Ngay trước khi làm thí nghiệm, lấy chính xác $10,00\text{ml}$ dung dịch này cho vào bình định mức 100ml , cho nước cất tới vạch định mức. Ta được dung dịch chuẩn có nồng độ Cu 10g/l .

4. Dung dịch đệm hỗn hợp $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$.

Hòa tan $16,4\text{gam}$ CH_3COONa trong 1 lít dung dịch CH_3COOH $2M$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.Sacro, *Các phương pháp hóa phân tích- tập 1 và tập 2*, Đào Hữu Vinh, Từ Vọng Nghi (dịch), NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội 1976.
2. A.P.Creskov, *Cơ sở hóa học phân tích- tập 1 và tập 2*, Từ Vọng Nghi, Trần Tứ Hiếu (dịch), NXB Đại học và trung học chuyên nghiệp, Hà Nội 1989-1992.
3. Douglas A. Skoog, Donal M. West, F. James Holler, *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th Edition, Saunders college publishing.
4. J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. Thomas, *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, 6th Edition, Prentice Hall, 2000.
5. Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 5th edition, W. H. Freeman and Company, New York, 1999.
6. Từ Văn Mặc, *Phân tích hóa lý*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 1995.
7. Từ Văn Mặc, *Các phương pháp phân tích dùng công cụ*, NXB đại học quốc gia Hà Nội, 2005.
8. Nguyễn Xuân Dũng, Phạm Luận, *Sách tra cứu pha chế dung dịch*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 1987.
9. P. P. Koroxtelev, *Chuẩn bị dung dịch cho phân tích hóa học*, Nguyễn Trọng Biều, Mai Hữu Đua, Nguyễn Viết Huệ, Lê Ngọc Khánh, Trần Thanh Sơn, Mai Văn Thanh (dịch), NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội, 1974.
10. Bùi Long Biên, *Hóa học phân tích định lượng*, NXB Khoa học và kỹ thuật, 2001.