

PHẦN I

LÝ THUYẾT HÓA PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

BÀI 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA HỌC PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

Mục tiêu

1. Trình bày được các phương pháp phân tích định tính.
2. Các phản ứng dung trong hóa phân tích định tính.
3. Nêu được các hệ thống phân tích cation và anion.

Nhiệm vụ của phân tích định tính là xác định các nguyên tố, các ion, các phân tử có trong thành phần chất phân tích. Trong phạm vi bài này chỉ giới thiệu phân phân tích định tính các ion vô cơ trong dung dịch.

1. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

1.1. Phương pháp hóa học

Là phương pháp định tính dựa trên các phản ứng hóa học. Phương pháp này không cần trang thiết bị phức tạp nên được sử dụng rộng rãi trong thực tế. Tuy nhiên nó không phát hiện được những lượng chất tương đối nhỏ.

1.2. Phương pháp vật lý và hóa lý

Là những phương pháp dựa trên các tính chất vật lý và hóa lý của chất cần phân tích:

Phương pháp so màu ngọn lửa: đốt các hợp chất dễ bay hơi của các nguyên tố trên ngọn lửa đèn gas không màu rồi quan sát. Ví dụ: ngọn lửa Na^+ có màu vàng, K^+ có màu tím, Ba^{2+} có màu xanh lục nhạt.

Phương pháp dụng cụ: là phương pháp dùng máy thiết bị hoạt động theo những nguyên lý xác định để phân tích định tính. Ví dụ: quang phổ hấp thụ, sắc ký,...

Phương pháp vật lý và hóa lý có độ nhạy và độ chính xác cao nhưng đòi hỏi trang thiết bị phức tạp không phải tất cả cơ sở đều trang bị được nên phương pháp hóa học vẫn đóng vai trò quan trọng trong công tác phân tích.

1.3. Phân tích ướt và phân tích khô

1.3.1. Phân tích ướt

Các phản ứng dùng trong phân tích định tính thường được tiến hành trong dung dịch. Đầu tiên người ta hòa tan chất phân tích trong dung môi sau đó cho dung dịch tác dụng với thuốc thử thích hợp.

Ví dụ: để phát hiện ion clorid, người ta hòa tan một lượng NaCl trong nước, sau đó nhỏ thuốc thử là AgNO_3 vào.

1.3.2. Phân tích khô

Chất khảo sát và thuốc thử đều là dạng rắn.

– Đun nóng ở nhiệt độ cao

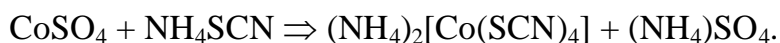
Ví dụ: muối Natri đặt lên trên miếng platin nung dưới ngọn lửa không màu thì nó chuyển sang màu vàng; tương tự muối Kali cho màu tím xanh; Strontium cho màu đỏ cam; Barium cho màu xanh lá.

– Kết hợp nhiệt và hóa chất

Ví dụ: tạo hạt màu của Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) hay Natri hydrophosphat ammonium ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bằng cách kiềm chảy (đun với Na_2CO_3 và KNO_3).

– Nghiền chất rắn với thuốc thử rắn. (do Flavitski đề nghị 1898)

Ví dụ: nghiền vài tinh thể Cobalt Sulfat trên bản bằng sứ với 1 lượng Ammonium thiocyanat rắn (NH_4CNS) để tạo phức $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ có màu xanh dương.



1.4. Phân tích lượng lớn, bán vi, vi lượng, siêu vi lượng

1.4.1. Phân tích thô: lượng chất 0,1-1 g hay 10-100 ml dung dịch. Tiến hành trong ống nghiệm, becher, bình cầu.

1.4.2. Bán vi phân tích: 0,01 – 0,1 g chất rắn hay 0,1 - 0,3 ml dung dịch.

1.4.3. Phân tích nhỏ: (vi phân tích) vài mg chất rắn hay 0,01 – 0,1 ml dung dịch.

1.4.4. Siêu vi phân tích: lượng chất phân tích rất nhỏ (hàng μg). Thực hành dưới kính hiển vi.

1.4.5. Phương pháp vi tinh thể: thực hiện trên giá mang thủy tinh, quan sát ion hay nguyên tố qua kính hiển vi dạng kết tinh.

1.4.6. Phân tích dùng phản ứng chuyển màu dung dịch hay thu tủa màu

Tiến hành trên giấy và phân hủy từ từ theo thứ tự xác định của dung dịch khảo sát và thuốc thử. Có thể thực hiện trên đĩa sứ, mặt kính đồng hồ hay chén sứ.

1.5. Phân tích riêng biệt và phân tích hệ thống

1.5.1. Phân tích riêng biệt

Là xác định trực tiếp một ion nào đó trong hỗn hợp nhiều ion bằng một phản ứng đặc hiệu (phản ứng chỉ xảy ra đối với riêng một ion). Có thể lấy từng phần riêng dung dịch phân tích để thử riêng từng ion, không cần theo một thứ tự nhất định nào.

Ví dụ: tìm Bi^{3+} bằng thuốc thử thioure có màu vàng tươi, Fe^{3+} với KSCN có màu đỏ máu đặc trưng.

Trong nhiều trường hợp không sử dụng được phương pháp phân tích riêng biệt vì không phải tất cả các ion đều có phản ứng thật đặc hiệu.

1.5.2. Phân tích hệ thống

Là tiến hành xác định các ion theo một thứ tự nhất định. Muốn phân tích hệ thống một hỗn hợp nhiều ion, người ta thường dùng các thuốc thử nhóm để

chia các ion thành nhiều nhóm, mỗi nhóm có thể lại được chia thành các phân nhóm và cuối cùng được tách riêng thành ion riêng biệt để xác định.

Có hai hệ thống phân tích cation:

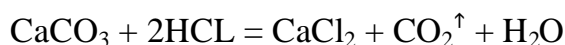
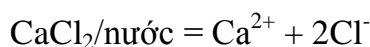
- Hệ thống dùng H_2S .
- Hệ thống dùng acid base.

2. CÁC PHẢN ỨNG DÙNG TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH

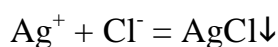
2.1. Các loại phản ứng

2.1.1. Phân loại theo bản chất hóa học

Phản ứng hòa tan. Ví dụ:



Phản ứng kết tủa. Ví dụ:



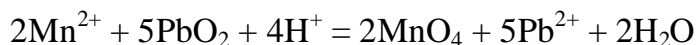
Phản ứng trung hòa. Ví dụ:



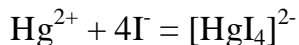
Phản ứng tạo chất bay hơi. Ví dụ:



Phản ứng oxy hóa khử. Ví dụ:



Phản ứng tạo phức. Ví dụ:



2.1.2. Phân loại theo mục đích phân tích

Phản ứng tách:

Nhằm chia các chất, các ion thành từng nhóm nhỏ, hay để tách riêng một ion, một chất dùng cho phản ứng xác định.

Phản ứng đặc trưng hay xác định như:

- Phản ứng “khóa” hay loại bỏ ion cản trở.

- Phản ứng “mở khóa” hoặc phá phức để giải phóng ion cần tìm.
- Phản ứng điều chỉnh pH môi trường để hòa tan, kết tủa hoặc trung hòa chất cần phân tích.

2.2. Độ nhạy và tính đặc hiệu của phản ứng

Các phản ứng dùng trong phân tích định tính cần phải nhanh, nhạy, đặc hiệu, có dấu hiệu dễ nhận biết như kết tủa, tạo màu, màu thay đổi trong các dung môi, hay các điều kiện phản ứng, sinh khí có đặc điểm riêng....), xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên, tùy theo mục đích phân tích chỉ cần đạt một vài yêu cầu cụ thể, không nhất thiết phải có đủ các đặc tính đã nêu. Chẳng hạn, khi tách riêng một ion bằng cách kết tủa thì phản ứng phải hoàn toàn. Nhưng chỉ định tính ion đó thì không cần phải như vậy.

Hai yêu cầu quan trọng đối với một phản ứng định tính là độ nhạy, độ đặc hiệu

2.2.1. Độ nhạy của phản ứng

Là lượng chất tối thiểu có thể phát hiện bằng phản ứng đó trong điều kiện xác định

Có 2 cách biểu thị độ nhạy:

- Độ nhạy tuyệt đối hay giới hạn phát hiện: là lượng chất nhỏ nhất, thường tính bằng microgam ($1\text{mcg} = 10^{-6}\text{g}$) trong mẫu đem thử còn được phát hiện bằng một phản ứng nào đó.
- Độ nhạy tương đối: là nồng độ giới hạn (hay độ pha loãng giới hạn), thường tính theo gam/ml, còn được phát hiện bằng một phản ứng trong điều kiện xác định

VD: phản ứng kết tủa xác định Na^+ bằng thuốc thử Streng trong ống nghiệm có độ nhạy tuyệt đối là 10 mcg, nghĩa là phải có tối thiểu 10 mcg Na^+ trong mẫu đem thử. Mặt khác để quan sát được rõ ràng trong ống nghiệm thì thể

tích dung dịch đem thử ít nhất là 0,5 ml. Vì vậy độ nhạy tương đối bằng $2 \times 10^{-5} \text{ g (Na}^+)/\text{ml}$.

Cũng phản ứng đó nhưng mà thực hiện bằng cách soi tinh thể dưới kính hiển vi thì thể tích dung dịch mẫu thử chỉ cần 0,001 ml, theo đó độ nhạy tương đối vẫn là $2 \times 10^{-5} \text{ g/ml}$ (hay độ pha loãng là 1/50.000 so với đơn vị nồng độ g/ml), nhưng độ nhạy tuyệt đối sẽ là 0,02 mcg (nhạy hơn 500 lần so với phản ứng trong ống nghiệm).

Ví dụ trên đây cho thấy, độ nhạy phụ thuộc cách thực hiện phản ứng. Ngoài ra độ nhạy phụ thuộc các yếu tố nhiệt độ, nồng độ, thuốc thử, sự có mặt của các ion lạ

Có một số cách để tăng độ nhạy phản ứng. Chẳng hạn, dung dịch iod rất loãng trong nước có màu vàng khó nhận biết, nhưng khi chiết iod vào Cloroform màu tím xuất hiện rõ ràng.

2.2.2. Tính đặc hiệu của phản ứng

Là trong những điều kiện xác định, có thể dùng phản ứng (hay thuốc thử) đó để xác định một chất khi có mặt các chất khác. Tính đặc hiệu của một phản

ứng có thể biểu thị bằng giá trị.

$$F = \frac{\text{lượng ion cần phát hiện}}{\text{Lượng ion lạ cùng có mặt}}$$

Tất nhiên, F càng nhỏ, phản ứng càng đặc hiệu.

Ví dụ: KI là thuốc thử đặc hiệu của ion Hg^{2+} vì nó cho tủa màu đỏ son HgI_2 rất dễ nhận ra, dù nồng độ Hg^{2+} rất nhỏ nằm lẫn trong nhiều ion khác. Hơn nữa màu đỏ dễ dàng biến mất nếu cho dư KI do tạo thành phức $[\text{HgI}_4]^{2-}$ tan và không màu.

2.3. Thuốc thử trong các phản ứng định tính

Yêu cầu của thuốc thử trong phân tích: Phải tinh khiết, nhạy và đặc hiệu.

Độ tinh khiết là yêu cầu quan trọng nhất, các thuốc thử hóa học xếp theo độ tinh khiết tăng dần như sau:

- Loại kỹ thuật thường để làm nguyên liệu ban đầu.
- Loại tinh khiết để thử nghiệm hóa học nói chung.
- Loại tinh khiết để phân tích.
- Loại tinh khiết hóa học để làm chất chuẩn.
- Loại tinh khiết quang học để dùng trong phân tích quang phổ.

Thuốc thử theo tác dụng phân tích: gồm hai loại

- Thuốc thử nhóm: Là thuốc thử có tác dụng giống nhau lên một nhóm các ion. Ví dụ, HCl là thuốc thử của nhóm Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .
- Thuốc thử chọn lọc: là thuốc thử có tác dụng giống nhau trên một số ion mà các ion này có thể thuộc các nhóm phân tích khác nhau. Chẳng hạn, NH_3 có thể tạo phức tan và không màu với một số ion ở nhiều nhóm phân tích.
- Thuốc thử đặc hiệu hay thuốc thử riêng: là thuốc thử chỉ cho phản ứng đặc hiệu với một ion hoặc với một chất. Ví dụ: hồ tinh bột cho màu xanh chỉ với iot, dimethylglyoxim trong môi trường amoniac tạo thành chỉ với ion Ni^{2+} một kết tủa màu đỏ hồng.

3. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CATION THEO PHƯƠNG PHÁP ACID BASE

Có 2 đường lối chủ yếu để phân tích hệ thống các cation là đường lối theo phương pháp dùng H_2S và đường lối theo phương pháp acid base.

3.1. Hệ thống dùng H_2S

Nguyên tắc: tạo tủa với các thuốc thử như : HCl, H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ / NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Các cation được chia thành 5 nhóm tùy theo thuốc thử chung của nhóm.

Ưu điểm: khá chặt chẽ, kết quả khá chính xác, phát hiện triệt để các cation.

Nhược điểm: H₂S rất độc, mùi khó chịu, hay gặp dung dịch keo của S.

3.2. Hệ thống dùng acid - base

Nguyên tắc: Các cation tạo tủa hay tạo phức với các acid HCl, H₂SO₄ hoặc với các base như NaOH, NH₄OH.

Ưu điểm:

- Ít độc hại hơn hệ thống dùng H₂S
- Sử dụng được những tính chất cơ bản của các nguyên tố: quan hệ của các nguyên tố này với các acid và base, tính lưỡng tính của các hydroxyd và khả năng tạo phức của các nguyên tố.

Thời gian thực hiện phân tích ngắn hơn từ 30 – 40% so với hệ thống H₂S

Nhược điểm: Phân chia nhóm không chặt chẽ bằng hệ thống dùng H₂S

Phân nhóm các cation

Nhóm	Ion	Thuốc thử	Kết quả
I	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl 6M	Tủa clorid
II	Ba ²⁺ , Ca ²⁺	H ₂ SO ₄ 3M/ cồn 90°	Tủa sulfat
III	Al ³⁺ , Zn ²⁺	NaOH dư	Hydroxyd tan/ kiềm dư
IV	Bi ³⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺	NaOH, NH ₄ OH + H ₂ O ₂	Hydroxyd không tan/ kiềm dư
V	Cu ²⁺ , Hg ²⁺	NH ₄ OH	Phức tan/ NH ₄ OH dư
VI	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Chuyên biệt	

4. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH ANION

Do không có thuốc thử nhóm rõ ràng nên cũng không thể phân chia một cách chặt chẽ toàn bộ các anion thành những nhóm riêng để phân tích hệ thống

giống như các cation. Dựa theo tác dụng thuốc thử nhóm anion có thể được phân loại theo bảng 1.1.

Phân nhóm các anion

Có ba phương pháp: phân tích hệ thống, nửa hệ thống và riêng biệt.

Nhóm	Ion
I	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_3^-
II	PO_4^{3-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}
III	SO_4^{2-} , SO_3^-

Bảng 1.1. Phân loại thuốc thử theo nhóm anion