

# **BÀI GIẢNG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG**

Giảng viên: Nguyễn Thi Hường

# Chương 1: MỞ ĐẦU

## 1.1. Đối tượng, nhiệm vụ của phân tích định lượng

### 1.1.1. Vị trí, chức năng

### 1.1.2. Quá trình phân tích đều bao gồm các giai đoạn cơ bản sau

-Chọn mẫu đại diện (chọn một phân nhỏ mẫu đại diện cho toàn bộ đối tượng cần phân tích), công việc này cần phải được quy hoạch trước.

-Chuyển chất phân tích về dạng dung dịch: hòa tan hoàn toàn mẫu trong dung môi thích hợp, tiến hành phân tích theo phương pháp đã chọn. Nếu phân tích bằng một số phương pháp vật lý thì có thể không cần hòa tan mẫu nhưng cần phải xử lý hóa học trước.

-Tách hoặc che các cấu tử cản trở cấu tử chính (dùng phương pháp hóa học, hóa lý, vật lý). Ví dụ: để xác định  $\text{Ni}^{2+}$  có mặt  $\text{Fe}^{2+}$  bằng dimethylglyoxim thì cần chuyển  $\text{Fe}^{2+}$  thành  $\text{Fe}^{3+}$  sau đó che  $\text{Fe}^{3+}$  bằng  $\text{F}^-$  ở dạng  $\text{FeF}_6^{3-}$ .

-Tiến hành phân tích theo phương pháp đã chọn.

-Tính kết quả (đánh giá kết quả và độ chính xác phân tích).

### 1.1.3. Phân loại các phương pháp phân tích

#### 1.1.3.1. Các phương pháp phân tích hóa học

-Phương pháp phân tích khối lượng: dựa vào việc cân sản phẩm tạo thành sau quá trình thực hiện phản ứng tạo kết tủa từ đó xác định hàm lượng cấu tử cần phân tích.

-Phương pháp phân tích thể tích: Dựa vào việc đo chính xác thể tích dung dịch thuốc thử có nồng độ chính xác để tính hàm lượng cấu tử cần phân tích.

#### 1.1.3.2. Các phương pháp phân tích công cụ

-Các phương pháp vật lý: dựa trên việc đo một tính chất vật lý nào đó (độ hấp thụ ánh sáng, độ dẫn điện, điện thế, cường độ dòng, cường độ bức xạ điện từ,...) mà tính chất này là hàm lượng của khối lượng hoặc của nồng độ của cấu tử cần phân

tích. Ví dụ: để xác định hàm lượng  $\text{Bi}^{3+}$  có thể đo độ hấp thụ ánh sáng  $\text{BiI}_3$  ở bước sóng 450nm vì cường độ màu của dung dịch này tỉ lệ thuận với nồng độ của nó.

- Các phương pháp hóa lý: trong nhiều trường hợp, phản ứng hóa học đóng vai trò rất quan trọng để chuyển cấu tử phân tích thành dạng có tính chất vật lý có thể đo được. Ví dụ: định lượng  $\text{Fe}^{3+}$ : dùng thuốc thử axit sunfosalixilic trong môi trường amoniac để chuyển về dạng phức  $\text{Fe}(\text{Ssal})_3^{3-}$  màu vàng, đo độ hấp thụ từ đó xác định được nồng độ của  $\text{Fe}^{3+}$ .

Hai yếu tố quan trọng để phân loại các phương pháp phân tích là: kích thước mẫu thử và hàm lượng phần trăm của cấu tử cần phân tích.

-Mẫu bán vi: 0,01-0,1g; mẫu vi lượng: 0,001-0,01g; mẫu siêu vi lượng <0,001g.

-Cấu tử lớn: 1-100%; bé: 0,01-1% và vết <0,01%.

## 1.2. Biểu diễn kết quả trong PTĐL

### 1.2.1. Cách biểu diễn kết quả phân tích: biểu diễn hóa học, số học

#### 1.2.1.1. Biểu diễn hóa học

Biểu diễn cấu tử phân tích theo *dạng tồn tại* của nó trong chất phân tích. Ví dụ:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ....

Biểu diễn cấu tử phân tích dưới dạng nguyên tố hoặc dưới dạng oxit thường áp dụng đối với các hợp chất chưa biết chính xác thành phần hoặc khi không cần xác định trực tiếp thành phần. Ví dụ: đối với mẫu vô cơ phức tạp chứa oxi người ta thường biểu diễn các nguyên tố dưới dạng oxit: Fe –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Si –  $\text{SiO}_2$ , ...

#### 1.2.1.2. Biểu diễn số học

Hàm lượng cấu tử có trong mẫu phân tích thường được biểu diễn theo phần trăm khối lượng cấu tử trong mẫu:

$$q\% = \frac{\text{khối lượng cấu tử phân tích}}{\text{khối lượng mẫu}} 100\%$$

$$q\% = \frac{a}{Q} 100\%$$

Nếu hàm lượng cấu tử trong mẫu quá bé thì biểu diễn theo phần triệu (ppm):

$$q\% = \frac{a}{Q} 10^6$$

Trong nhiều trường hợp, chúng ta không thể xác định trực tiếp cấu tử trong mẫu mà phải thông qua khối lượng của một hợp chất thích hợp. Lúc đó cần phải nhân thêm thừa số chuyển khối K, để chuyển khối lượng hợp chất xác định sang khối lượng của chất phân tích.

### 1.2.2. Biểu diễn nồng độ trong PTĐL

#### 1.2.2.1. Nồng độ phần trăm(%)

#### 1.2.2.2. Nồng độ mol ( M, mol/lít )

#### 1.2.2.3. Nồng độ đương lượng(N) và độ chuẩn

Quan hệ giữa C%, C<sub>M</sub> và C<sub>N</sub> :  $C_N = n.C_M$  ;  $C_N = \frac{10.d.C\%}{D}$

*Độ chuẩn* là số gam (hoặc miligam) chất tan trong 1 ml dung dịch. Độ chuẩn được dùng để biểu diễn nồng độ các dung dịch chuẩn.

Công thức tính :  $T = \frac{a}{V(ml)}$  (a: số gam chất tan, V: thể tích dung dịch ml)

## 1.3. Sai số trong PTĐL

### 1.3.1. Độ đúng và độ lặp (độ chính xác)

*Độ đúng* phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm thu được với giá trị thực của phép đo.

Tham số đánh giá độ đúng là sai số tuyệt đối d và sai số tương đối Δ%:

$$d = X_i - \mu \qquad \Delta\% = \frac{d}{\mu} 100\%$$

Sai số tuyệt đối d phản ánh sự sai lệch giữa kết quả đo X<sub>i</sub> và giá trị thực μ.

Sai số tương đối phản ánh độ lệch tương đối của kết quả đo với giá trị thực.

*Độ lặp* phản ánh sự phù hợp giữa các kết quả thu được trong các thí nghiệm lặp lại trong cùng một điều kiện thực nghiệm giống nhau. Kết quả phân tích có thể có độ lặp cao nhưng không đúng và ngược lại.

### 1.3.2. Sai số hệ thống

Sai số hệ thống (sai số xác định) là các sai số do các nguyên nhân cố định gây ra, nó lặp đi lặp lại trong mọi thí nghiệm. Nó phản ánh sự sai lệch giữa các giá trị trung bình với giá trị thực nên sai số này nói lên độ đúng của quy trình phân tích.

Nguyên nhân sai số hệ thống là xác định và về nguyên tắc có thể biết được. Mỗi loại sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích dịch chuyển theo một chiều nhất định ( tăng hoặc giảm) (các giá trị thực nghiệm đều nằm về một phía của giá trị thực), nó luôn có dấu + hay -.

Sai số hệ thống có thể không đổi hay thay đổi tùy theo điều kiện.

Một số loại sai số hệ thống trong phân tích hóa học:

-Sai số do mẫu đo: gây ra khi mẫu phân tích không đại diện

-Sai số do dụng cụ: dù ít hay nhiều các dụng cụ đo lường luôn có sai số hệ thống. Sai số dụng cụ thường dễ phát hiện và hiệu chỉnh được bằng cách định kỳ chuẩn hóa các dụng cụ trong ptn.

-Sai số do phương pháp đo: phương pháp đo lường cũng gây sai số hệ thống. Vì vậy khi áp dụng một phương pháp mới để phân tích luôn phải xây dựng và thẩm định quy trình để chứng minh một cách khoa học rằng sai số của phương pháp là rất thấp và có thể chấp nhận được. Sai số do phương pháp thường khó phát hiện và là nguyên nhân chính gây ra sai số hệ thống.

-Sai số do người làm công tác phân tích : đòi hỏi có kỹ năng nghề và kinh nghiệm phân tích. Sai số do cá nhân là điều không tránh khỏi, ví dụ: mỗi cá nhân có một khả năng quan sát màu riêng, đọc vạch buret, đọc tín hiệu trên máy đo,... đều dẫn đến sai số. Sai số do cá nhân có thể khắc phục được khi thao tác đúng theo quy định và nhiều người phân tích cùng thực hiện trên một mẫu thử.

### 1.3.3. Sai số ngẫu nhiên

Sai số ngẫu nhiên do những nguyên nhân ngẫu nhiên, không xác định và biến thiên theo các chiều khác nhau (lúc tăng lúc giảm).

Sai số ngẫu nhiên luôn xuất hiện dù phép phân tích được thực hiện hết sức cẩn thận và các điều kiện thí nghiệm được giữ nghiêm ngặt

Sai số ngẫu nhiên không bị triệt tiêu mà chỉ có thể giảm bằng cách đo lặp lại nhiều lần trong những điều kiện thực nghiệm được giữ cố định nghiêm ngặt và được xử lý bằng toán học thống kê.

#### 1.3.4. Đánh giá sai số của phép đo trực tiếp

Phép đo trực tiếp được thực hiện khi so sánh vật đo với vật chuẩn như cân, đo thể tích. Mỗi phép đo trực tiếp đều mắc sai số ngẫu nhiên. Khi tiến hành phân tích ta thường tiến hành một số phép đo độc lập trong cùng một điều kiện giống nhau sau đó tiến hành xử lý thống kê để đánh giá độ chính xác của phép đo. Các đại lượng đặc trưng thống kê quan trọng nhất là giá trị trung bình cộng và phương sai.

##### 1.3.4.1. Giá trị trung bình cộng ( $\bar{X}$ )

Là giá trị gần với giá trị thực của đại lượng cần đo với xác suất cao nhất trong số các giá trị đo được của đại lượng cần đo.

Giả sử ta tiến hành n phép độc lập đại lượng X với các kết quả: X1, X2,...,Xn:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

##### 1.3.4.2. Phương sai ( $s^2$ )

Phương sai phản ánh độ phân tán của các giá trị đo được, là giá trị trung bình cộng của các bình phương hiệu giữa các giá trị riêng lẻ đo được và giá trị trung bình, biểu diễn theo công thức:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{k}$$

k: số bậc tự do, nếu chỉ có một đại lượng cần đo thì  $k = n - 1$ .

Độ lệch chuẩn của phép đo:  $s = \sqrt{s^2}$

Độ lệch chuẩn của đại lượng trung bình cộng:  $s_x = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Trong thực tế để tiện tính toán các đại lượng  $\bar{X}, s^2, s_x$ , người ta thường chọn trong dãy giá trị  $n$  giá trị đo được  $X_1, X_2, \dots, X_n$  một giá trị  $C$  sao cho  $C \approx \bar{X}$ . Sau đó tính  $\bar{X}$  và  $s^2$  theo các công thức sau:

$$\bar{X} = C + \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad \text{và} \quad s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n-1}$$

$$\text{ở đây: } i = \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i^2)^2}{n} \quad \text{và} \quad y_i = X_i - C$$

Ví dụ: Tính giá trị trung bình cộng, độ lệch chuẩn, phương sai của phép xác định phốt pho trong chất diệt trùng theo các số liệu sau: P%: 16,2;15,4;17,5;15,9;16,3.

Chọn  $C = 16,3$

stt	$X_i\%$	$y_i \cdot 10$	$y_i^2 \cdot 100$
1	16,2	-1	1
2	15,4	-9	81
3	17,5	12	144
4	15,9	-4	16
5	16,3	0	0

$$\sum_{i=1}^5 y_i = -0,2 \quad \sum_{i=1}^5 y_i^2 = 2,42$$

$$\text{Ta có: } \bar{X} = 16,3 + \frac{-0,2}{5} = 16,26$$

$$\sum_{i=1}^5 X_i^2 = 2,42 - \frac{(-0,2)^2}{5} = 2,412$$

$$s^2 = \frac{2,412}{4} = 0,603$$

$$s = \sqrt{s^2} = 0,7765$$

$$s_{\bar{X}} = \frac{0,7765}{\sqrt{5}} = 0,347$$

#### 1.3.4.3. Hệ số biến động(v)

Giả sử tiến hành n thí nghiệm được các giá trị  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , từ các biểu thức toán học ta tính được  $\bar{X}$ , s. Hệ số biến động v của phương pháp phân tích đã trung cho độ lặp lại hay độ phân tán của các kết quả thí nghiệm:

$$v = \frac{s \cdot 100}{\bar{X}} \%$$

Từ đó ta có thể tính hệ số biến động theo độ lệch chuẩn và ngược lại.

*Biên giới tin cậy ( $\varepsilon$ ):* Là giá trị tuyệt đối của hiệu giữa giá trị trung bình cộng  $\bar{X}$  và giá trị thực  $\mu$  của đại lượng phải đo:  $\varepsilon = \left| \bar{X} - \mu \right|$

Trong thực tế số lượng thí nghiệm n thường là nhỏ nên để tính  $\varepsilon$  thường dùng chuẩn Student (t) :

$$t = \frac{\left| \bar{X} - \mu \right|}{s_{\bar{X}}} = \frac{\bar{X} - \mu}{s} \sqrt{n} \Rightarrow \mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

Và  $\varepsilon$  được đánh giá ứng với một độ tin cậy  $\alpha$  đã cho. Ví dụ:  $\alpha = 0,95; \alpha = 0,99, \dots$

$\varepsilon$  được tính theo công thức:  $\varepsilon_{\alpha} = s_{\bar{X}} t_{\alpha, k}$

với  $t_{\alpha, k}$ : hệ số student ứng với số bậc tự do k của phép đo và độ tin cậy  $\alpha$  đã cho trong bảng 1.1.

Khoảng tin cậy của giá trị đo là khoảng tại đó có khả năng tồn tại giá trị thực của phép đo với xác suất  $\alpha$  đã cho:  $\bar{X} - \varepsilon_{\alpha} \leq \mu \leq \bar{X} + \varepsilon_{\alpha}$

Các giá trị hệ số Student ứng với  $\alpha = 0,95; 0,99$



$\alpha \backslash k$	0,95	0,99	$\alpha \backslash k$	0,95	0,99
1	12,706	63,657	14	2,145	2,977
2	4,303	9,925	15	2,131	2,947
3	3,182	5,814	16	2,120	2,921
4	2,776	4,604	17	2,110	2,898
5	2,571	4,032	18	2,103	2,878
6	2,447	3,707	19	2,093	2,861
7	2,365	3,499	20	2,086	2,845
8	2,306	3,355	25	2,060	2,707
9	2,262	3,250	30	2,042	2,750
10	2,228	3,169	40	2,021	2,704
11	2,201	3,106	60	2,000	2,600
12	2,179	3,055	120	1,980	2,671
13	2,160	3,012			

Ví dụ: đánh giá độ chính xác của kết quả xác định hàm lượng phốt pho trong chất diệt trùng trong ví dụ trên với độ tin cậy  $\alpha = 0,95$

$$\bar{X} = 12,26 \quad s_{\bar{X}} = 0,347$$

Tra bảng t = 2,776 ( $\alpha = 0,95$ ; k = 4)

$$\text{Vậy } \varepsilon_{\alpha} = s_{\bar{X}} \cdot t_{\alpha,k} = 0,347 \cdot 2,776 = 0,96$$

$$\mu = \bar{X} \pm \varepsilon_{0,95} = 12,26 \pm 0,96 \quad \text{hay} \quad 11,30 \leq \mu \leq 13,22$$

Sai số tương đối, tính theo  $\%(\Delta\%)$  của phép xác định được tính:

$$\Delta\% = \pm \frac{\varepsilon_{\alpha}}{\bar{X}} 100\% \quad \text{và ví dụ này} \quad \Delta\% = \pm \frac{0,96}{12,26} 100\% = \pm 0,078\%$$

### 1.3.5. Chữ số có nghĩa và cách ghi kết quả phân tích

#### 1.3.5.1. Chữ số có nghĩa

Kết quả của một phép đo trực tiếp cũng như của một thao tác phân tích phải được ghi chép sao cho người sử dụng số liệu hiểu được mức độ chính xác của phép đo. Vì vậy người ta quy định việc biểu diễn kết quả của phép đo theo đúng quy ước về chữ số có nghĩa.

**Chữ số có nghĩa bao gồm các chữ số tin cậy cùng với chữ số bất định đầu tiên. Về nguyên tắc, số liệu phải được ghi sao cho chữ số cuối cùng là bất định.**

**VD:** 1, 2 3 4 5 : 5 chữ số có nghĩa, 4 chữ số tin cậy (1,2,3,4), 1 chữ số bất định (5)

Đối với kết quả đo trực tiếp ta dựa vào thông số kỹ thuật của thiết bị đo để ghi chữ số tin cậy và chữ số bất định.

Nếu cân trên cân phân tích với độ nhạy  $\pm 0,1\text{mg}$  thì kết quả phải được ghi đến chữ số chỉ phần mười mg.

Ví dụ: 1,8925 gam mà không ghi là 1,89 gam hay 1,892 gam, trong đó các chữ số 1, 8, 9, 2 là các chữ số hoàn toàn tin cậy vì ta đọc được từ quả cân, còn chữ số 5 là bất định vì được ghi ước tính trên thang chia. Trong kết quả cân này, ta có 5 chữ số có nghĩa gồm 4 chữ số tin cậy (các chữ số 1, 8, 9, 2) và 1 chữ số bất định (chữ số 5).

Khi đọc thể tích ghi trên buret được chia độ đến 0,1ml thì kết quả phải được ghi đến chữ số chỉ phần trăm ml vì phần mười ml là số chắc chắn (tin cậy), còn phần trăm ml là số ghi ngờ (bất định).

Ví dụ: phải ghi  $V = 12,85\text{ml}$  mà không ghi 12,8ml hay 12,854ml

Đối với kết quả phân tích, ta dựa vào giá trị  $\epsilon$ , s để biểu diễn các chữ số tin cậy và chữ số bất định.

Ví dụ: ta tính được  $\bar{X} = 3,86712$  và  $\epsilon = \pm 0,005$ , như vậy chữ số thứ ba sau dấu phẩy là bất định và ghi kết quả phân tích phải làm tròn đến con số thứ ba sau dấu phẩy tức là  $\bar{X} = 3,867$  ( $\mu = 3,867 \pm 0,005$ ). Ở đây có 4 chữ số có nghĩa (**bao gồm các**