

DANH MỤC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

Ký hiệu viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
KĐM		Khoảng đổi màu
CCT		Chất chỉ thị
HPT		Hóa phân tích
PTN		Phòng thí nghiệm
LOD	Limit of Detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantitation	Giới hạn định lượng

Các bước cơ bản trong phân tích hóa học

Quá trình phân tích thường bắt đầu với những câu hỏi không liên quan trực tiếp tới hóa học phân tích. Các câu hỏi có thể là “Nguồn nước này có an toàn để sử dụng trong sinh hoạt hay không?” hay “Loại thực phẩm này có an toàn cho người sử dụng hay không?”. Các nhà khoa học chuyển đổi những câu hỏi này thành các phép đo cụ thể cần thiết phải thực hiện. Vì thế,

các nhà phân tích hóa học đã lựa chọn hay đề xuất ra qui trình để thực hiện các phép đo đặc này.

Khi công việc phân tích được hoàn tất, các nhà phân tích phải chuyển kết quả sang dạng để mọi người khác có thể hiểu được. Tính năng quan trọng nhất của bất kỳ kết quả nào là giới hạn của nó. Độ tin cậy của kết quả như thế nào? Nếu chúng ta lấy mẫu theo những cách khác nhau, kết quả nhận được có giống nhau không? Nếu như một lượng rất nhỏ (lượng vết) của chất phân tích được tìm thấy trong mẫu, thì câu hỏi có thể là đó là lượng nhỏ chất phân tích hay chỉ là sai số của phép phân tích? Chúng ta chỉ có thể đưa ra kết luận cuối cùng sau khi có kết quả phân tích và giới hạn phân tích định lượng của nó [1,2]

Chúng ta có thể tóm tắt các bước cơ bản trong quá trình phân tích như sau:

Xây dựng câu hỏi	Chuyển các câu hỏi chung thành câu hỏi riêng để có thể trả lời được bằng phân tích hóa học.
Lựa chọn qui trình phân tích	Nghiên cứu các tài liệu tham khảo hóa học để tìm ra qui trình phân tích hoặc nếu cần thiết đưa ra qui trình phân tích và các phép đo cần thiết
Lấy mẫu	Lấy mẫu là quá trình lựa chọn mẫu đại diện để phân tích.
Chuẩn bị mẫu	Chuẩn bị mẫu là quá trình chuyển mẫu đại diện thành dạng thích hợp để phân tích, thường là hòa tan mẫu. Các mẫu có nồng độ thấp cần được làm giàu trước khi phân tích. Đôi khi cần thiết phải tách hoặc che các chất gây nhiễu cho quá trình phân tích.
Phân tích	Việc phân tích xác định nồng độ được thực hiện nhiều lần giống nhau. Mục đích của số lần lặp là để đánh giá khả năng thay đổi của phép phân tích và chống lại sai số khi phép phân tích chỉ được thực hiện một lần. Độ không đảm bảo của phép đo là quan trọng như khi thực hiện phép đo, bởi vì nó chỉ ra độ tin cậy của phép đo. Nếu cần thiết, sử dụng các phương pháp phân tích khác nhau trên cùng một mẫu để đảm bảo rằng các phương pháp khác nhau cho kết quả như nhau.
Báo cáo và giải thích	Ghi đầy đủ các kết quả, nêu bật những hạn chế mà bạn gán cho chúng trong báo cáo. Báo cáo có thể được viết cho một chuyên gia đọc (ví dụ người hướng dẫn bạn) hay được viết cho người đọc nói chung, vì thế báo cáo đưa ra phải phù hợp với người đọc.
Rút ra các kết luận	Các báo cáo phải được viết một cách rõ ràng. Các kết luận đưa ra dựa trên kết quả phân tích và nó phải có tính chặt chẽ, logic.

Khả năng thực hành tốt trong phòng thí nghiệm của sinh viên sẽ được cải thiện nếu trước khi làm thí nghiệm, sinh viên đầu tư thời gian để đọc cẩn thận và hiểu các bước tiến hành trong bài thí nghiệm cũng như khi nào thì thực hiện các bước thí nghiệm đó. Hiệu quả nhất là việc nghiên cứu và kế hoạch phải được thực hiện trước khi sinh viên bước vào phòng thí nghiệm.

Phần thảo luận đưa ra dưới đây có mục đích giúp sinh viên phát triển kỹ năng làm việc có hiệu quả trong phòng thí nghiệm cũng như cung cấp cho sinh viên những thông tin chung về Hóa phân tích trong phòng thí nghiệm.

Các thông tin cơ bản

Trước khi bắt đầu làm thí nghiệm, sinh viên phải hiểu những điều đáng chú ý ở mỗi bước trong qui trình phân tích để tránh các sai số mắc phải trong các phương pháp phân tích. Sau khi đọc các tài liệu tham khảo, tài liệu hướng dẫn, nếu sinh viên vẫn còn chưa rõ ở một hay một vài bước trong qui trình thí nghiệm, hãy hỏi giáo viên hướng dẫn của mình trước khi làm thí nghiệm.

Độ chính xác của các phép đo

Xem lại toàn bộ qui trình phân tích, xét xem những phép đo nào phải thực hiện với độ chính xác cao nhất và sẽ thực hiện với sự cẩn thận tối đa, những phép đo nào phải thực hiện nhanh và không cần quá chính xác. Thông thường, các phép đo xuất hiện trong phương trình tính toán ra kết quả phải thực hiện với độ chính xác cao nhất. Những phép đo còn lại có thể hoặc phải thực hiện nhanh để tiết kiệm thời gian. Những từ như “khoảng” và “xấp xỉ” chỉ ra rằng không phải thực hiện phép đo một cách chính xác. Bạn không phải mất thời gian và nỗ lực cho các phép đo không cần chính xác.

Trong một số qui trình, ví dụ như “cân 3 mẫu, mỗi mẫu khoảng 0,5 g với độ chính xác tới 0,1mg”. Ở đây khối lượng các mẫu có thể chấp nhận từ 0,4 đến 0,6 g, nhưng độ chính xác của lượng cân phải là 0,1 mg. Số lượng các con số đằng sau dấu phẩy của thể tích hay khối lượng cũng chỉ ra cho chúng ta thấy phải lấy mẫu cẩn thận như thế nào. Ví dụ, “thêm 10,00 ml một dung dịch vào cốc có mỏ” chỉ ra rằng bạn phải lấy một thể tích chính xác bằng buret hay pipet, với mục đích có được sai số có thể là $\pm 0,02$ ml. Ngược lại, nếu người hướng dẫn nói “thêm 10 ml”, như vậy bạn có thể lấy bằng ống đong.

Sử dụng thời gian

Bạn phải nghiên cứu kỹ thời gian cần thiết cho các giai đoạn trong qui trình phân tích trước khi bắt đầu thí nghiệm. Ví dụ, thời gian sấy khô trong lò, thời gian làm nguội trong bình hút ẩm hay thời gian để bay hơi... Các nhà hóa học có kinh nghiệm có thể lập kế hoạch để làm các thí nghiệm mới trong thời gian chờ đợi. Một số người đã thấy được sự hữu ích khi viết kế hoạch chi tiết trong các giai đoạn làm thí nghiệm.

Thuốc thử

Khi pha chế hóa chất, thường kèm theo nhiều thủ tục. Kiểm tra xem các hóa chất đã được chuẩn bị trên giá chưa để có thể sử dụng cho các mục đích chung.

Tuân theo các nội qui an toàn trong phòng thí nghiệm, nhất là khi phải làm việc với các hóa chất độc hại. Cần nghiêm túc tuân thủ các yêu cầu khi thải các chất thải dạng lỏng hay rắn trong phòng thí nghiệm. Các yêu cầu này tùy thuộc vào các phòng thí nghiệm và tùy thuộc vào từng địa phương, quốc gia.

Nước

Một số phòng thí nghiệm sử dụng nước qua trao đổi ion để có nước tinh khiết, một số phòng thí nghiệm lại sử dụng nước cất. Thuật ngữ “nước qua trao đổi ion” (deionized water) hay “nước cất” (distilled water) được sử dụng thay thế cho nhau. Cả hai loại này đều thỏa mãn cho công việc phân tích.

Bài 1. Hướng dẫn cách sử dụng hóa chất, thiết bị trong Hóa phân tích

1.1. Việc lựa chọn và sử dụng thuốc thử và hóa chất

Độ tinh khiết của thuốc thử có ý nghĩa quan trọng khi muốn có được độ chính xác cao trong bất kỳ phép phân tích nào. Do đó, tùy thuộc mục đích của phép phân tích mà lựa chọn thuốc thử với các tiêu chuẩn đã đề ra.

Các chất chuẩn gốc, yêu cầu độ tinh khiết cao và thường được kiểm tra kỹ càng bởi nhà cung cấp, các tạp chất nếu có được in trên nhãn.

Các hóa chất được chuẩn bị sẵn cho các ứng dụng cụ thể cũng có thể có sẵn.

Các hóa chất dễ bay hơi như NH_3 , axit đặc HCl , HNO_3 ... khi sử dụng phải ở trong tủ hút.

1.2. Các dụng cụ, thiết bị thường dùng trong phòng thí nghiệm phân tích

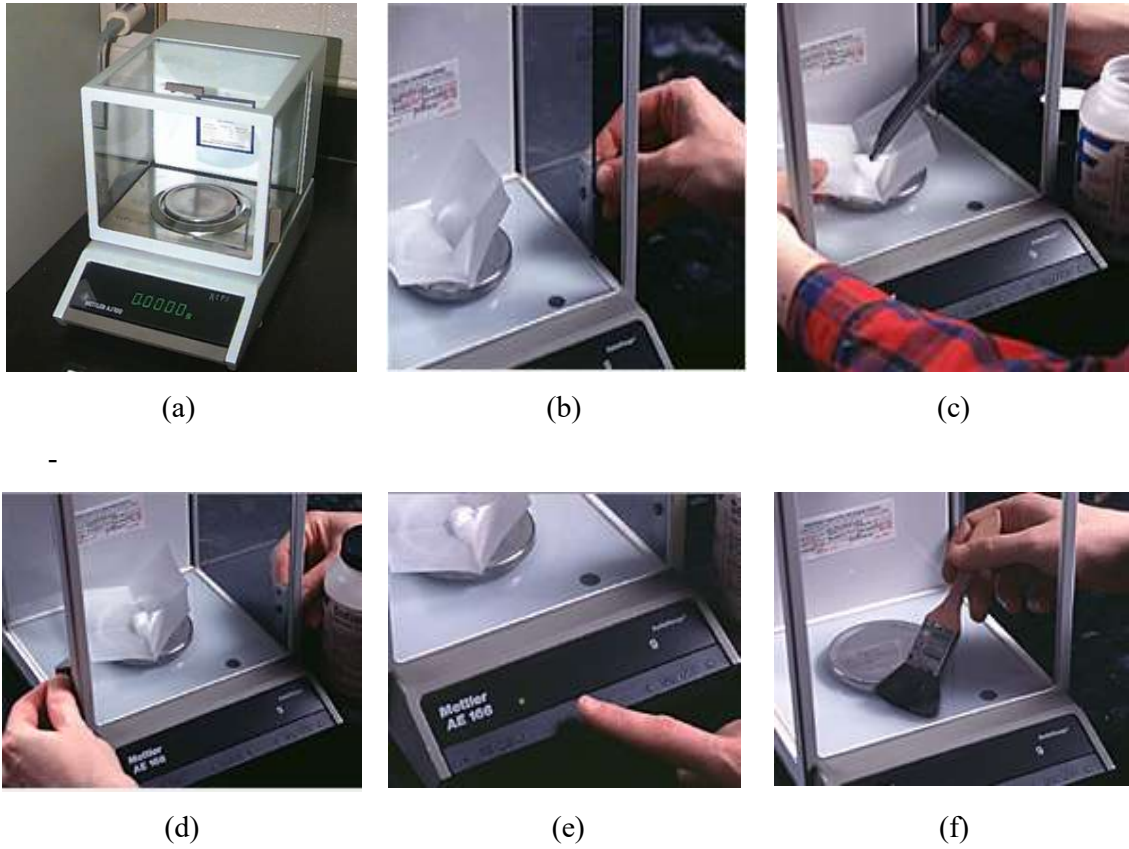
1.2.1. Cân phân tích

Cân phân tích là một thiết bị tinh vi nên chúng ta phải sử dụng rất cẩn thận (hình 1.1). Hãy hỏi người hướng dẫn của bạn cách sử dụng trước khi bạn cân mẫu. Tuân thủ các qui tắc làm việc với cân phân tích dưới đây:

- Đặt vị trí của vật cần cân ở trung tâm của đĩa cân.
- Bảo vệ cân khỏi sự ăn mòn. Các vật cân để trên đĩa phải được hạn chế để không phản ứng với kim loại, nhựa và thủy tinh.
- Khi cân chất lỏng không ăn mòn, không bay hơi có thể cân trực tiếp bằng cách sử dụng lọ cân có nút đậy vừa khít.
- Khi cân các chất lỏng bay hơi và có tính ăn mòn thì nó phải được đựng trong ống thủy tinh kín. Ống thủy tinh được làm nóng lên và đầu ống được nhúng vào mẫu, khi nguội, chất lỏng ngưng tụ trên ống. Ống thủy tinh sau đó được quay ngược trở lại và đầu ống được bịt kín bằng ngọn lửa nhỏ. Ống thủy tinh và chất lỏng chứa trong đó, cùng với phần thủy tinh bị tách ra (nếu có) trong quá trình bịt kín được làm nguội đến nhiệt độ phòng và cân. Ống thủy tinh sau đó được chuyển đến bình chứa yêu cầu và được làm vỡ để chất lỏng thoát ra.
- Giữ cân sạch, có thể sử dụng chổi lông để làm sạch bụi và các chất rắn rớt ra ngoài khi cân (hình 1.1f).
- Đối với các mẫu cần cân vừa bị sấy hay nung nóng, phải làm nguội về nhiệt độ phòng trước khi cân.

Hướng dẫn cụ thể:

- Trước khi bật cân phân tích, hãy chắc chắn là những cánh cửa đã được đóng và đĩa cân không chạm vào bất cứ vật nào.
- Sau khi bật, các số trên bảng điện tử sẽ được hiển thị (hình 1-1a).
- Bật một lần nữa nếu như phần bảng số điện tử để đọc vẫn chưa hiển thị 0,0000 g.
- Đặt mẫu cần cân vào chính giữa đĩa cân và đóng cửa (hình 1.1b).
- Đợi cho các số hiện thị ổn định và đọc kết quả (hình 1.1e).
- Lấy mẫu cân ra và đóng kín cửa cân lại nếu cần thiết.



Hình 1.1. Hướng dẫn sử dụng cân phân tích điện tử

1.2.2. Lọ cân

Chất rắn rất thuận tiện để sấy khô và chứa trong lọ cân. Các lọ cân có thể làm bằng thủy tinh hay nhựa (hình 1.2)



Hình 1.2. Lọ cân bằng thủy tinh (a) và nhựa (b)

1.2.3. Bình hút ẩm

Sấy khô là một cách phổ biến để loại bỏ ẩm khỏi chất rắn. Quá trình này sẽ không loại bỏ nước kết tinh hay phân hủy chất cần sấy. Các chất sau khi được sấy khô sẽ được làm nguội trong bình hút ẩm.



(a)



(b)

Hình 1.3. Bình hút ẩm thường (a) và bình hút ẩm chân không (b)

Có hai loại bình hút ẩm: bình hút ẩm thường (hình 1.3a) và bình hút ẩm chân không (hình 1.3b). Lưu ý van ở bình hút ẩm cho phép tạo môi trường chân không bên trong bình. Silicagel có thể sử dụng để làm khô không khí trong bình. Nó được để phía dưới đáy của bình hút ẩm (*dưới đĩa của bình hút ẩm*).

1.2.4. Giấy lọc

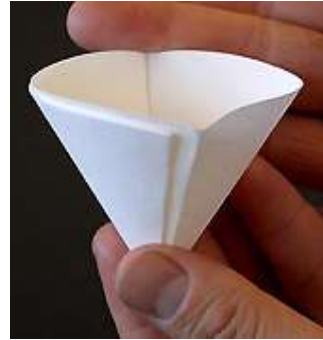
Giấy lọc là loại giấy đặc biệt có kích thước mao quản nhất định để chất lỏng có thể đi qua và có độ mịn thích hợp. Thường chúng ta dùng loại giấy lọc không tro, nghĩa là sau khi nung, khối lượng tro còn lại không đáng kể. Giấy lọc không tro được sản xuất từ sợi xenlulozo được xử lý với hydro cloric và hydrofluoric axit để loại bỏ các kim loại và silica. Sau đó amonia được sử dụng để trung hòa các axit này. Phần dư muối amonium còn lại trong giấy lọc có thể được xác định bằng phương pháp Kjeldahl [1,3]

Có nhiều loại giấy lọc không tro, chúng ta thường phân biệt chúng bằng màu sắc trong hộp đựng.

- Giấy lọc băng xanh: rất mịn, chảy chậm, dùng để lọc các kết tủa kích thước hạt nhỏ.
- Giấy lọc băng trắng, băng vàng: độ mịn vừa phải, tốc độ chảy trung bình.
- Giấy lọc băng đỏ: lỗ to, chảy nhanh, dùng để lọc các kết tủa kích thước lớn.

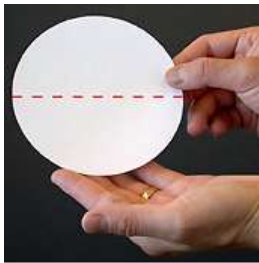


(a)

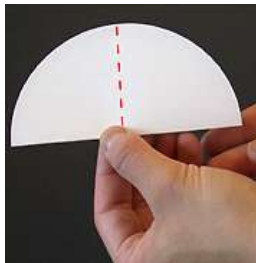


(b)

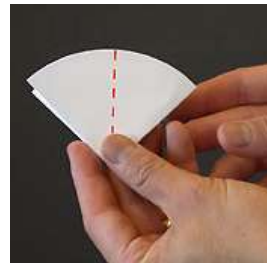
Hình 1.4. Giấy lọc được gấp dạng rãnh (a) và dạng nón (b)



(a)



(b)



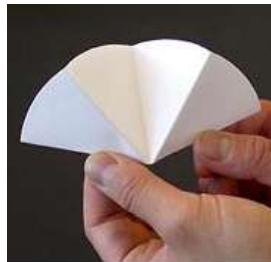
(c)



(d)



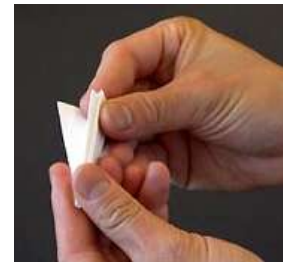
(e)



(f)



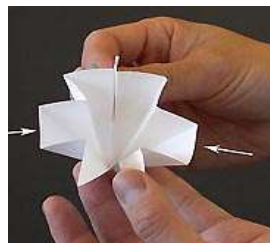
(g)



(h)



(i)



(k)



(l)



(m)

Hình 1.5. Cách gấp giấy lọc dạng rãnh

Cách gấp giấy lọc

Chúng ta có thể gấp giấy lọc theo hai cách: gấp giấy lọc dạng rãnh (hình 1.4a) hoặc dạng nón (hình 1.4b). Gấp giấy lọc dạng rãnh tạo được nhiều rãnh và cho phép chất lỏng đi qua giấy lọc nhanh chóng đồng thời có diện tích bề mặt lớn hơn khi gấp giấy lọc dạng hình nón. Tuy nhiên, chất rắn cũng dễ dàng được tách ra bởi giấy lọc gấp dạng hình nón.

Hình 1.5 chỉ ra các bước gấp giấy lọc dạng rãnh. Đầu tiên ta gấp hình tròn thành một nửa (a), rồi một phần tư (b, c). Cần thận với các nếp gấp, không miết quá mạnh vào các rãnh bởi sẽ làm giấy lọc có thể bị rách sau đó. Tiếp tục các nếp gấp để tăng số rãnh của giấy lọc (d-h). Chúng ta thấy giấy lọc được gấp như hình cái quạt giấy (i). Cuối cùng ta mở chiếc quạt giấy ra và sẽ có giấy lọc dạng rãnh (m).

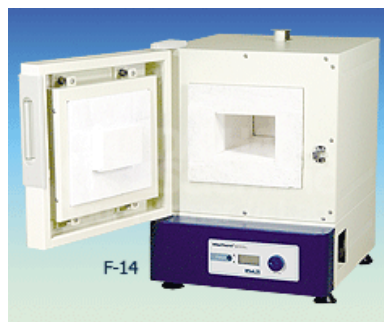
Đối với cách gấp giấy lọc dạng nón, đầu tiên ta cũng gấp thành một nửa, rồi thành một phần tư như với giấy lọc dạng rãnh. Bây giờ giấy lọc đã được gấp lại thành bốn lớp, mở nó thành dạng hình nón (giống như chiếc nón vậy). Chúng ta thấm ướt phễu lọc khi đặt vào phễu.

1.2.5. Tủ sấy, lò nung

Các thiết bị gia nhiệt như tủ sấy, lò nung có thể đặt chế độ nhiệt như tốc độ gia nhiệt, thời gian lưu ở nhiệt độ nhất định, tốc độ giảm nhiệt độ...



(a)



(b)

Hình 1.6. Thiết bị gia nhiệt: tủ sấy (a) và lò nung (b)

1.3. Phép đo thể tích

Việc đo chính xác thể tích là công việc quan trọng trong nhiều phương pháp phân tích và nó cũng quan trọng như việc cân chính xác khối lượng vậy.

Đơn vị của thể tích là lít (L), được định nghĩa là 1dm^3 . Một mililit (mL) là $1/1000\text{L}$ và được sử dụng với các thể tích nhỏ, phổ biến trong phân tích thể tích.

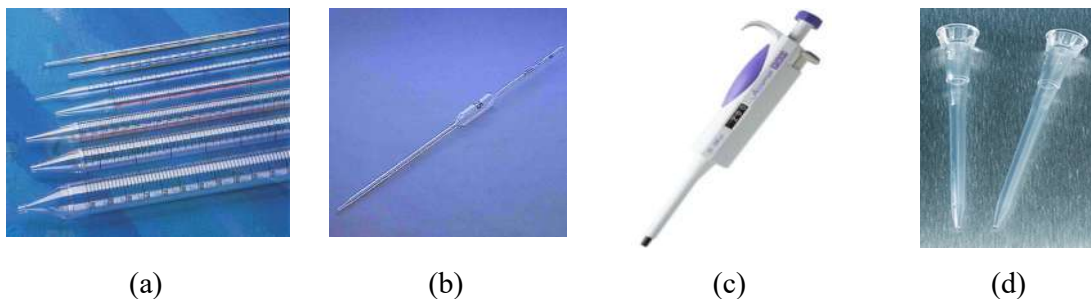
Thể tích chiếm chỗ của một chất lỏng bất kỳ phụ thuộc vào nhiệt độ. Hầu hết các thiết bị, dụng cụ đo thể tích được làm bằng thủy tinh. Thủy tinh là loại vật liệu có hệ số giãn nở vì nhiệt nhỏ. Điều này có nghĩa là chúng ta không cần quan tâm tới sự thay đổi thể tích của các dụng cụ chứa chất lỏng (*dung môi là nước*) theo nhiệt độ trong các phép phân tích.

Các phép đo thể tích được thực hiện bởi các dụng cụ thủy tinh phải được để ở nhiệt độ chuẩn, thường là 20 °C. Bởi vì, nhiệt độ môi trường của hầu hết các phòng thí nghiệm là trong phạm vi 20 °C và chúng ta có thể hạn chế việc hiệu chỉnh các phép đo thể tích. Tuy nhiên, khi đo thể tích các chất lỏng hữu cơ, sự giãn nở vì nhiệt của chất hữu cơ là lớn, nên thường đòi hỏi việc hiệu chỉnh khi nhiệt độ thay đổi trên dưới 1°C.

Việc đo thể tích thường được thực hiện với pipet, buret và bình định mức. Nhiệt độ trong quá trình chuẩn hóa các dụng cụ này được ghi trên nó.

1.3.1. Pipet

Pipet cho phép chúng ta chuyển chính xác một thể tích biết trước từ một bình chứa này sang một bình chứa khác.



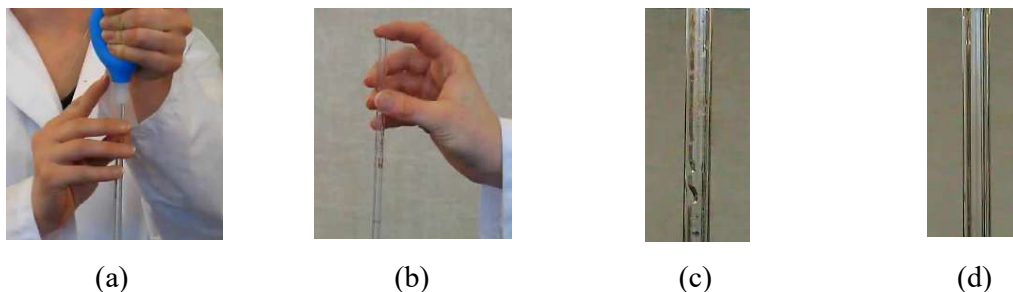
Hình 1.7. Các loại pipet: loại thường (a), định mức (b), loại tự động (c) và đầu côn cho pipet tự động (d)

Các loại pipet phổ biến trong phòng thí nghiệm như pipet 1, 2, 5 và 10 mL (hình 1.7a) thường được làm bằng thủy tinh. Loại pipet thường là những ống thủy tinh hình trụ được chia nhiều vạch. Ngoài ra còn có loại pipet định mức, là loại có bầu to ở giữa còn hai đầu vuốt nhỏ với một vạch mức ở phía trên hoặc hai vạch mức ở phía trên và phía dưới (hình 1.7b). Pipet định mức chỉ cho phép lấy chính xác một thể tích chất lỏng nhất định.

Ngoài các loại pipet thường, pipet định mức, ngày nay người ta còn sử dụng các micro pipet tự động trong phòng thí nghiệm (hình 1.7c). Có loại micro pipet chỉ lấy được một thể tích nhất định như 20µL, 50 µL, 100 µL. Cũng có loại có thể lấy được trong một phạm vi thể tích, ví dụ như 1 đến 10 µL hay 0,100 mL đến 5,000 mL. Các loại pipet tự động này được gắn với đầu côn (hình 1.7d), thường được làm bằng nhựa và sử dụng một lần.

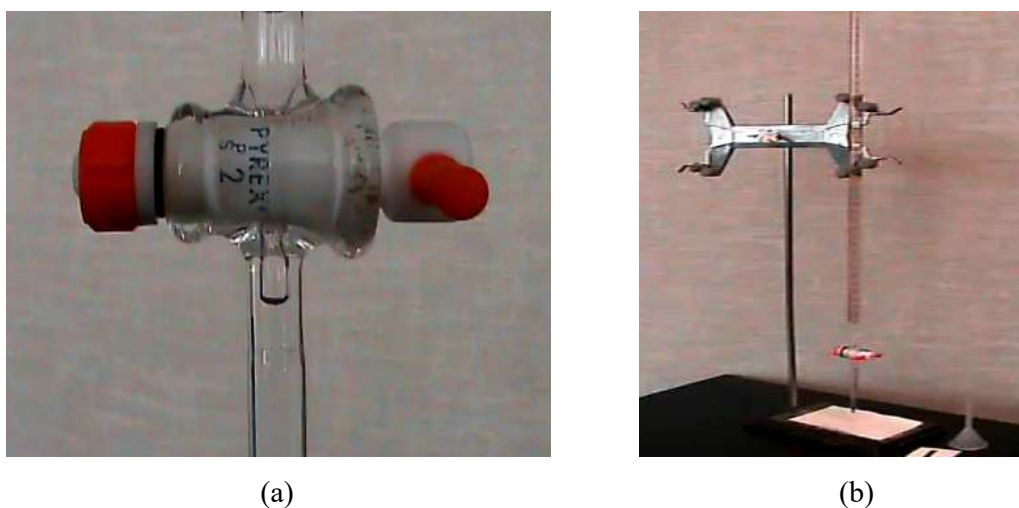
Sử dụng pipet:

Để lấy chất lỏng chúng ta sử dụng quả bóp cao su, không được hút bằng miệng (hình 1.8a). Dùng đầu ngón trở để điều chỉnh mức chất lỏng trong pipet (hình 1.8b). Lưu ý trước khi sử dụng pipet phải rửa sạch pipet, tráng pipet ba lần bằng chất lỏng cần lấy. Nếu như chất lỏng vẫn còn bám vào thành sau khi chất lỏng đi qua pipet thì chúng tỏ pipet chưa sạch (hình 1.8c). Pipet sạch là khi tráng bằng chất lỏng thì pipet trơn và không bị dính chất lỏng (hình 1.8d).



Hình 1.8. Một số thao tác với pipet

1.3.2. Buret



Hình 1.9. Buret (a) và khóa van của buret (b)

Buret cho phép chúng ta chuyển bất kỳ một thể tích nào có thể lớn tới dung tích của buret sang một bình chứa khác. Về cấu tạo, buret có dạng ống được chuẩn hóa, chia vạch đo thể tích và có thêm một khóa van (hình 1.9a) để có thể điều chỉnh chất lỏng đi xuống. Buret được lắp bằng giá đỡ buret (hình 1.9b).

Sử dụng buret:

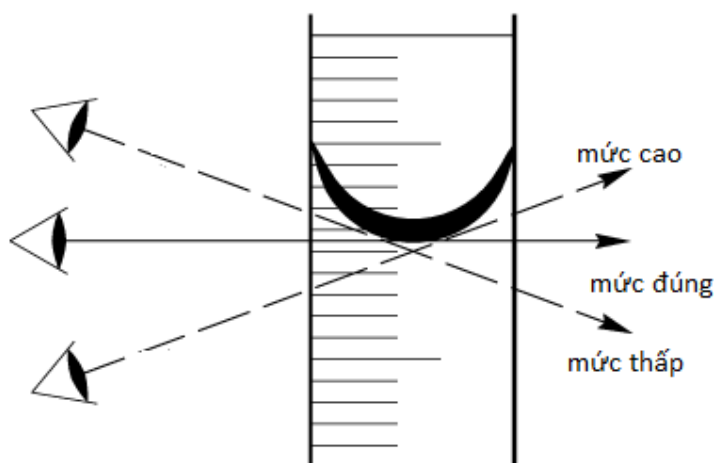
Yêu cầu khóa buret phải kín và trơn, nếu cần thì bôi khóa với một lớp mỏng vaselin để tăng độ kín và trơn. Về độ sạch, cũng như khi thử với pipet, nếu đổ chất lỏng vào buret, sau khi chất lỏng được tháo qua van bằng cách mở khóa, nếu trên thành buret vẫn còn dính giọt chất lỏng, chứng tỏ buret còn bẩn.

Tráng dung dịch cần nạp lên buret ba lần trước khi nạp đầy dung dịch lên để chuẩn độ.

Lưu ý sau khi nạp dung dịch lên buret phải đuổi hết bọt khí (trên hình 1.9a chúng ta có thể thấy vẫn còn bọt khí ở khóa van) và chỉnh về vạch 0 trước khi chuẩn độ.

Cách đọc mức chất lỏng trên buret, pipet:

Mức chất lỏng trong buret hay pipet có dạng khum (hình cầu lõm), khi đọc mức chất lỏng này phải đặt mắt thẳng với mặt khum của chất lỏng thì phép đo thể tích mới chính xác và như nhau trong mọi lần đọc [4]. Nếu chúng ta đặt góc nhìn cao hơn mặt khum của chất lỏng thì giá trị thể tích đọc được sẽ thấp hơn giá trị thể tích thực tế của mức chất lỏng. Ngược lại, nếu ta đặt góc nhìn thấp hơn mặt khum của chất lỏng thì giá trị thể tích đọc được sẽ cao hơn giá trị thể tích thực tế của mức chất lỏng (hình 1.10).



Hình 1.10. Cách đọc mức chất lỏng

1.3.3. Bình định mức

Bình định mức được sản xuất với dung tích từ 5 mL đến 5L, thường được chuẩn hóa bằng vạch mức ở chỗ thót cổ của bình định mức (hình 1.11). Chúng được sử dụng để pha chế các dung dịch chuẩn và pha loãng các dung dịch.



Hình 1.11. Bình định mức

1.4. Chuẩn độ

Trong một quá trình chuẩn độ, dung dịch chuẩn được thêm từ từ vào chất cần chuẩn có thể tích biết trước đến tận khi phản ứng là hoàn toàn. Từ thể tích dung dịch chuẩn tiêu tốn cho phản ứng, chúng ta có thể tính được nồng độ chất cần phân tích. Quá trình chuẩn độ thường được thực hiện với một buret.

Các yêu cầu để một phản ứng có thể chuẩn độ được là:

- Phản ứng phải diễn ra nhanh và hoàn toàn (có hằng số cân bằng và vận tốc lớn). Điều đó có nghĩa là mỗi khi chất chuẩn được thêm vào, phản ứng là hoàn toàn tại thời điểm đó.
- Phản ứng chuẩn độ phải diễn ra theo một phương trình hóa học đã định trước.
- Phải có cách xác định được điểm tương đương.

Để thỏa mãn cả ba điều kiện nêu trên cho một phản ứng chuẩn độ, trong thực tế ngoài chuẩn độ trực tiếp, người ta còn sử dụng các kỹ thuật chuẩn độ khác như chuẩn độ gián tiếp, chuẩn độ ngược và chuẩn độ thế. Các kỹ thuật chuẩn độ này nhằm khắc phục việc chuẩn độ trực tiếp sẽ không thỏa mãn cả ba điều kiện nêu trên [5,6].

Các loại phản ứng chuẩn độ phổ biến là chuẩn độ axit-bazơ, oxy hóa khử, phức chất và chuẩn độ kết tủa.

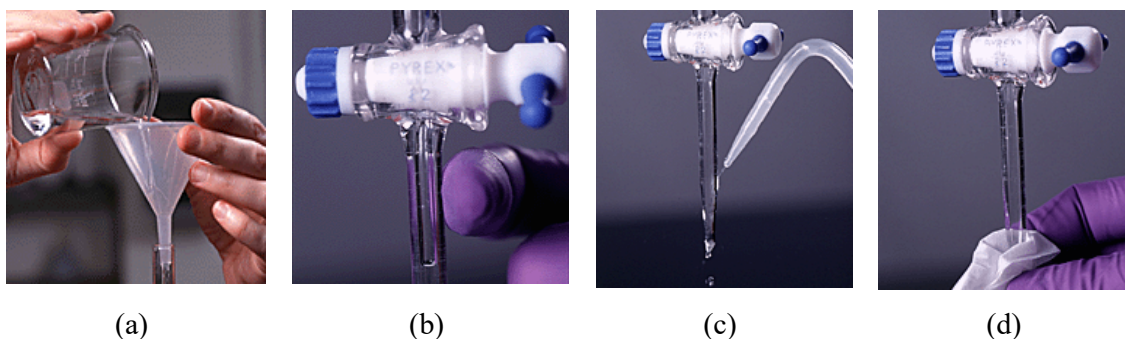
Điểm tương đương là thời điểm hai chất là dung dịch chuẩn và chất cần phân tích tác dụng đủ với nhau. Đó là thời điểm lý tưởng để chúng ta kết thúc chuẩn độ. Tuy nhiên, trong thực tế chúng ta chỉ kết thúc phản ứng chuẩn độ ở thời điểm tương đương hoặc lân cận của điểm tương đương, gọi là điểm cuối của quá trình chuẩn độ. Đó là thời điểm tính chất của dung dịch thay đổi mạnh. Để xác định điểm cuối của chuẩn độ người ta có thể dùng chất chỉ thị

hoặc phép đo tính chất của dung dịch. Ví dụ, trong chuẩn độ axit-bazơ, người ta có thể sử dụng chất chỉ thị axit-bazơ hoặc máy đo pH. Trong phạm vi của chương trình Hóa phân tích 2 này, chúng tôi chỉ giới hạn việc xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ bằng cách sử dụng chất chỉ thị.

Để chuẩn bị cho việc chuẩn độ, bộ dụng cụ thủy tinh dùng cho chuẩn độ phải được rửa sạch, tráng bằng nước cất ba lần.

Chuẩn bị buret (buret được tráng bằng dung dịch cần nạp ba lần)

- Đóng khóa van, nạp dung dịch vào buret, có thể sử dụng phễu để rót dung dịch (hình 1.12a).
- Kiểm tra xem có còn bọt khí ở khóa van không. Nếu bọt khí có mặt trong quá trình chuẩn độ, nó có thể làm cho kết quả chuẩn độ bị sai (hình 1.12b).
- Có thể rửa đầu buret bằng nước cất, nó phải sạch và khô trước khi chuẩn độ (hình 1.12c, d).
- Đọc giá trị ban đầu của mức chất lỏng trước khi chuẩn độ (thông thường ta chỉnh về vạch 0).

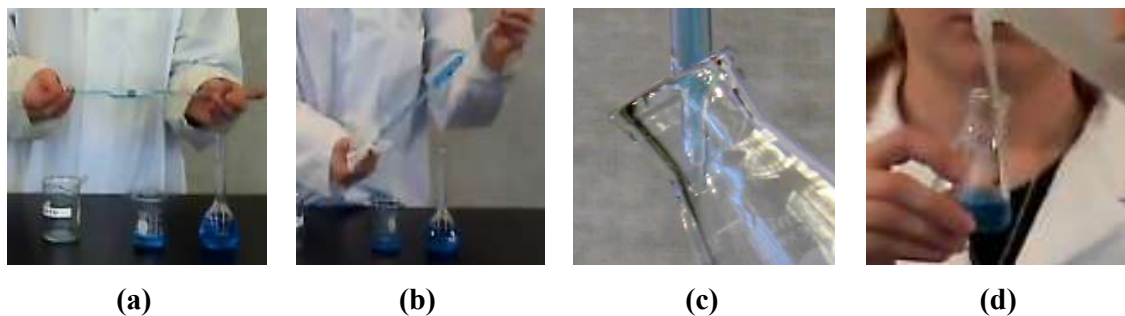


Hình 1.12. Các thao tác với buret

Chuẩn bị bình nón (chỉ dùng nước cất để tráng, không được dùng dung dịch cần lấy để tráng bình nón).

Chúng ta sử dụng pipet để lấy dung dịch. Pipet sau khi rửa sạch và tráng bằng nước cất ba lần, chúng ta cần tráng bằng dung dịch cần lấy ba lần (hình 1.13a). Sau khi lấy dung dịch vào pipet bằng quả bóp cao su, có thể lau phía ngoài pipet bằng giấy thấm (hình 1.13b). Chúng ta lấy chính xác một thể tích dung dịch cần chuẩn độ bằng pipet cho vào bình nón. Để pipet thẳng đứng và nghiêng bình nón để dung dịch chảy vào (hình 1.13c). Tia nước cất xung

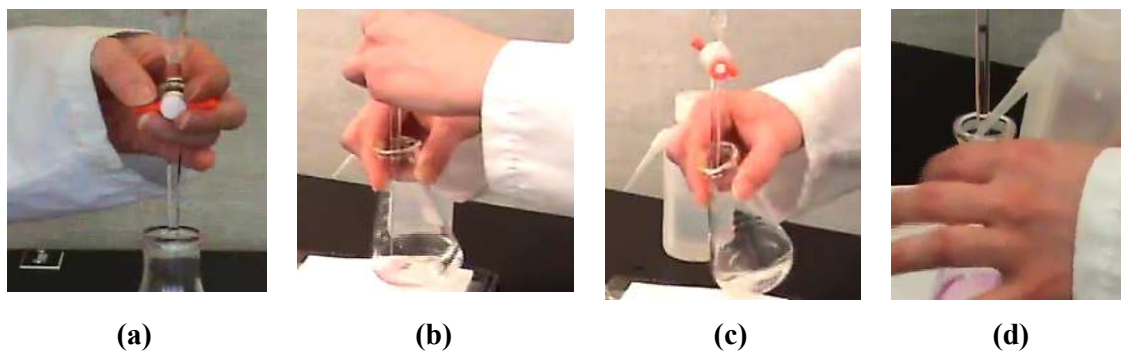
quanh bình nón để đảm bảo tất cả thể tích chính xác dung dịch đã lấy được phản ứng với chất chuẩn (hình 1.13d).



Hình 1-13. Các thao tác lấy dung dịch vào bình nón bằng pipet

Cách chuẩn độ:

- Tay không thuận cầm khóa van (hình 1.14a).
- Tay thuận cầm bình nón (hình 1.14b).
- Chuẩn độ với tốc độ nhanh trước điểm tương đương một vài mL.
- Để đầu buret chạm vào bình nón (hình 1.14c).
- Tia nước cất xung quanh để dung dịch của chất chuẩn nếu có bám trên thành của bình nón sẽ được đi xuống (hình 1.14d).
- Khi gần đến điểm tương đương chuẩn với tốc độ chậm.
- Dấu hiệu kết thúc chuẩn độ là khi dung dịch vừa chuyển từ màu A sang màu B.



Hình 1.14. Các thao tác trong chuẩn độ

1.5. Câu hỏi ôn tập

1. Các yêu cầu để một phản ứng có thể chuẩn độ được trong phân tích.
2. Cách sử dụng các dụng cụ thủy tinh như buret, pipet, bình nón trong chuẩn độ.

3. Các qui tắc làm việc với cân phân tích.
4. Cách đọc mức chất lỏng trên buret và pipet.

Bài 2. Xử lý các số liệu thực nghiệm

2.1. Phân bố Gauss

Nếu một thí nghiệm được lặp đi lặp lại nhiều lần với các sai số là ngẫu nhiên thì khi đó các kết quả có xu hướng chụm đối xứng tại giá trị trung bình. Số thí nghiệm được lặp càng nhiều, các kết quả lại càng gần nhau và đường cong lý tưởng được gọi là **phân bố Gauss**. Nói chung, chúng ta không thể làm thí nghiệm với số lần lặp rất lớn trong phòng thí nghiệm. Chúng ta thường lặp lại các thí nghiệm từ 3 đến 5 lần hơn là 2000 lần. Tuy nhiên, chúng ta có thể ước lượng các tính chất thống kê từ một bộ số liệu với số lần lặp ít [1].

2.1.1. Độ chính xác và độ lệch chuẩn

Giả sử thí nghiệm được tiến hành lặp n lần, trung bình cộng được tính theo hệ thức:

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \quad (\text{với } i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.1)$$

Thông thường, người ta tiến hành khoảng từ 3 đến 5 lần rồi tính giá trị trung bình. Trong các số liệu thu được, giá trị trung bình \bar{x} là đáng tin cậy hơn cả và người ta đánh giá nó theo hai đại lượng thống kê là **độ chính xác** và **độ đúng**.

Độ chính xác được xác định nhờ n phép thử song song tiến hành trong cùng điều kiện. Độ chính xác cho biết mức độ phân tán của các phép thử song song và nó có thể được đánh giá qua đại lượng độ lệch chuẩn s (hoặc phương sai s^2):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (2.2)$$

Đại lượng $(n-1)$ trong phương trình (2.2) gọi là độ tự do. Độ lệch chuẩn s càng nhỏ thì độ lặp lại càng cao, tức độ chính xác càng cao.

Ví dụ: Tìm giá trị trung bình và độ lệch chuẩn cho các giá trị đo: 821; 783; 834; và 855.

Giải: Giá trị trung bình là: $\bar{x} = \frac{821+783+834+855}{4} = 823,2$

Để tránh lỗi do làm tròn, giữ một số sau dấu phẩy của giá trị trung bình và giá trị độ lệch chuẩn so với giá trị thể hiện ở số liệu gốc. Độ lệch chuẩn là:

$$s = \sqrt{\frac{(821-823,2)^2 + (783-823,2)^2 + (834-823,2)^2 + (855-823,2)^2}{(4-1)}} = 30,3$$

Ở đây giá trị trung bình và độ lệch chuẩn phải có số cuối cùng cùng hạng thập phân. Ví như $\bar{x} = 823,2$ và độ lệch chuẩn $s = 30,3$.

Độ lệch chuẩn tương đối được diễn tả dưới dạng phần trăm: RSD% (Relative standard deviation)

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100, (\%) \quad (2.3)$$

Độ lệch chuẩn tương đối cho ta khái niệm rõ hơn về độ lệch chuẩn vì nó được so sánh với giá trị trung bình \bar{x} của tập số liệu.

Độ đúng đánh giá sự phù hợp của kết quả thực nghiệm so với giá trị thực và thường được biểu diễn dưới dạng sai số.

$$\text{Sai số tuyệt đối } (\varepsilon): \quad \varepsilon = \bar{x} - \mu \quad (2.4)$$

Trong đó μ là giá trị thực (giá trị được chấp nhận đáng tin cậy nhất, vì không bao giờ biết được giá trị thực).

Sai số tuyệt đối không cho ta thấy mức độ gần nhau của giá trị xác định được và giá trị thực, tức là không cho ta thấy đúng được độ đúng của phép phân tích. Để biết được độ đúng của phép xác định, người ta dùng sai số tương đối [1].

Sai số tương đối R% là tỉ số giữa sai số tuyệt đối ε và giá trị thực μ hoặc giá trị trung bình \bar{x} :

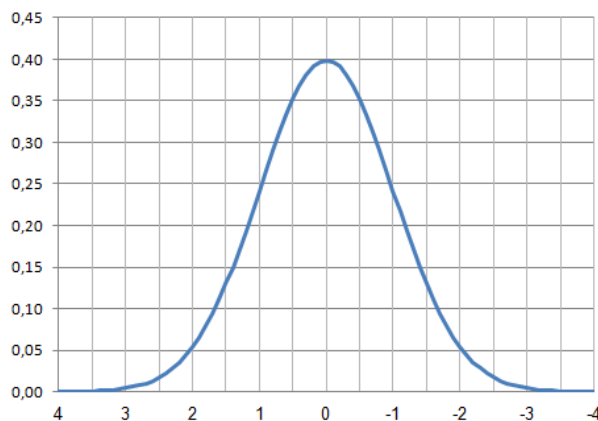
$$R\% = \frac{\varepsilon}{\mu} \times 100 = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \times 100 \quad (2.5)$$

2.1.2. Độ lệch chuẩn và xác suất

Công thức của đường cong Gauss là:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2} \quad (2.6)$$

Ở đây e ($= 2,71828\dots$) là cơ số của logarit tự nhiên. Cho một tập số liệu, chúng ta lấy gần đúng $\mu=\bar{x}$ và $\sigma=s$. Trong đó μ là giá trị thực, x là giá trị thực nghiệm, σ là độ lệch chuẩn. μ và σ là các số thực, được gọi là tham số phân bố, y là hàm số của x và chính là xác suất của x .



Hình 2.1. Đường cong Gauss với $\sigma = 1$ và $\mu = 0$

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$$

Đồ thị, được chỉ ra trên hình vẽ 2.1, có giá trị $\sigma = 1$ và $\mu = 0$ để sử dụng cho đơn giản. Giá trị cực đại của y tại đó $x = 0$ và đường cong đối xứng về $x = \mu$.

Đồ thị này rất hữu ích để diễn đạt các độ lệch từ giá trị đúng, z , của giá trị độ lệch chuẩn. Chúng ta có thể chuyển đổi x thành z thông qua:

$$z = \frac{x-\mu}{\sigma} \approx \frac{x-\bar{x}}{s} \quad (2.7)$$

Xác suất của việc đo z trong một miền nhất định là bằng diện tích của miền này. Ví dụ, xác suất của việc phát hiện z trong miền từ -2 đến -1 là 0,136. Phần diện tích của mỗi phần của đường cong Gauss được đưa ra trong bảng 2.1. Bởi vì tổng các xác suất của tất cả phép đo phải là thống nhất, diện tích dưới toàn đường cong từ $z = -\infty$ tới $z = +\infty$ cũng phải cùng đơn vị. Phương trình của đường cong Gauss có giá trị cực đại bằng $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ và được gọi là yếu tố bình thường hóa, giá trị này càng lớn nếu σ càng nhỏ, hay nói cách khác, độ lặp lại càng cao, nghĩa là số giá trị thu được càng gần giá trị thực [1]. Giá trị $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ đảm bảo rằng diện tích phía dưới của toàn bộ đường cong là thống nhất. Một đường cong Gauss với các đơn vị diện tích được gọi là đường cong sai số Gauss.

Độ lệch chuẩn đo độ rộng của đường cong Gauss. Giá trị σ càng lớn, đường cong Gauss càng rộng. Trong bất kỳ đường cong Gauss nào, 68,3% diện tích từ miền $\mu - 1\sigma$ đến $\mu +$

1 σ . Ngoài ra, 95,5% của diện tích nằm trong phạm vi $\mu \pm 2\sigma$ và 99,7% của diện tích nằm trong miền $\mu \pm 3\sigma$.

Số lần thí nghiệm tăng, độ chắc chắn của giá trị trung bình càng gần với phân bố của giá trị thực, μ càng cao.

Bảng 2.1. Diện tích và các tham số trong phương trình đường cong sai số Gauxo

z *	y	Diện tích**	z *	y	Diện tích**	z *	y	Diện tích**
0,0	0,398 9	0,000 0	1,4	0,149 7	0,419 2	2,8	0,007 9	0,497 4
0,1	0,397 0	0,039 8	1,5	0,129 5	0,433 2	2,9	0,006 0	0,498 1
0,2	0,391 0	0,079 3	1,6	0,110 9	0,445 2	3,0	0,004 4	0,498 650
0,3	0,381 4	0,117 9	1,7	0,094 1	0,455 0	3,1	0,003 3	0,499 032
0,4	0,368 3	0,155 4	1,8	0,079 0	0,464 1	3,2	0,002 4	0,499 313
0,5	0,352 1	0,191 5	1,9	0,065 6	0,471 3	3,3	0,001 7	0,499 517
0,6	0,333 2	0,225 8	2,0	0,054 0	0,477 3	3,4	0,001 2	0,499 663
0,7	0,312 3	0,258 0	2,1	0,044 0	0,482 1	3,5	0,000 9	0,499 767
0,8	0,289 7	0,288 1	2,2	0,035 5	0,486 1	3,6	0,000 6	0,499 841
0,9	0,266 1	0,315 9	2,3	0,028 3	0,489 3	3,7	0,000 4	0,499 904
1,0	0,242 0	0,341 3	2,4	0,022 4	0,491 8	3,8	0,000 3	0,499 928
1,1	0,217 9	0,364 3	2,5	0,017 5	0,493 8	3,9	0,000 2	0,499 952
1,2	0,194 2	0,384 9	2,6	0,013 6	0,495 3	4,0	0,000 1	0,499 968
1,3	0,171 4	0,403 2	2,7	0,010 4	0,496 5	∞	0	0,5

$$*z = \frac{x-\mu}{\sigma}$$

**Là diện tích tham khảo giữa $z = 0$ và z là giá trị ở trên bảng. Khi diện tích từ $z = 0$ đến $z = 1,4$ là 0,4192. Diện tích từ $z = -0,7$ đến $z = 0$ là tương tự từ $z = 0$ đến $z = 0,7$. Diện tích từ $z = -0,5$ đến $z = +0,3$ là $(0,1915 + 0,1179) = 0,3094$. Tổng diện tích từ $z = -\infty$ đến $z = +\infty$ là thống nhất.

2.2. Độ tin cậy

Chuẩn số student t là một công cụ thống kê được sử dụng phổ biến để diễn đạt độ tin cậy và so sánh các kết quả từ các thí nghiệm khác nhau.

Từ một số lượng thí nghiệm giới hạn, chúng ta không thể tìm được phân bố giá trị đúng và độ lệch chuẩn đúng σ . Chúng ta có thể xác định \bar{x} và s .

Biên giới tin cậy diễn đạt giá trị đúng μ rơi vào khoảng nhất định từ giá trị đo \bar{x} . Biên giới tin cậy μ được xác định bằng:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (2.8)$$

Ở đây s là độ lệch chuẩn đo được, n là số lần thí nghiệm và t là chuẩn số student, được lấy từ bảng 2.2.

Bảng 2.2. Các giá trị của chuẩn số student t

Mức độ tự do	Mức độ tin cậy (%)						
	50	90	95	98	99	99,5	99,9
1	1,000	6,314	12,706	31,821	63,656	127,321	636,578
2	0,816	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	31,598
3	0,765	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	12,924
4	0,741	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	8,610
5	0,727	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	6,869
6	0,718	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,959
7	0,711	1,895	2,365	2,998	3,500	4,029	5,408
8	0,706	1,860	2,306	2,896	3,355	3,832	5,041
9	0,703	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,781
10	0,700	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,587
15	0,691	1,753	2,131	2,602	2,947	3,252	4,073
20	0,687	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,850
25	0,684	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,725
30	0,683	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,646
40	0,681	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,551
60	0,679	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,460
120	0,677	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,373
∞	0,674	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,291

Lưu ý: Trong quá trình tính toán độ tin cậy, σ có thể được thay bởi s trong phương trình (2-8).

Ví dụ 1: Hàm lượng cacbon hydrat của glycoprotein (một loại protein với đường được đính kèm) được xác định là: 12,6; 11,9; 13,0; 12,7 và 12,5 g cacbon hydrat trên 100g protein. Hãy tìm biên giới tin cậy với mức độ tin cậy 50% và 90% cho hàm lượng cacbon hydrat.

Giải

Đầu tiên ta tính giá trị trung bình của hàm lượng cacbon hydrat trong glycoprotein:

$$\bar{x} = \frac{12,6+11,9+13,0+12,7+12,5}{5} = 12,5$$

Độ lệch chuẩn s cho 5 lần thí nghiệm:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

$$= \sqrt{\frac{(12,6-12,5)^2 + (11,9-12,5)^2 + (13,0-12,5)^2 + (12,7-12,5)^2 + (12,5-12,5)^2}{(5-1)}} = 0,4$$

Tra bảng 2.2, ứng với mức độ tin cậy 50% và độ tự do 4 (bậc tự do = số lần lặp -1) ta được $t=0,741$. Bởi thế:

$$\text{Giới hạn tin cậy: } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 12,5 \pm \frac{0,741 \cdot 0,4}{\sqrt{5}} = 12,5 \pm 0,1$$

Tương tự, với mức độ tin cậy là 90% thì biên giới tin cậy sẽ là:

$$\mu = 12,5 \pm \frac{2,132 \cdot 0,4}{\sqrt{5}} = 12,5 \pm 0,3$$

Ví dụ 2: Hàm lượng cồn (C_2H_5OH) trong một mẫu máu được xác định bằng ba lần thí nghiệm (số lần lặp là 3) và nhận được giá trị % C_2H_5OH là: 0,084; 0,089 và 0,079. Hãy xác định biên giới tin cậy của hàm lượng cồn với mức độ tin cậy 95%.

Giải

Đầu tiên tính giá trị trung bình của hàm lượng cồn:

$$\bar{x} = \frac{0,084+0,089+0,079}{3} = 0,084$$

Độ lệch chuẩn s cho ba lần thí nghiệm:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = \sqrt{\frac{(0,084-0,084)^2 + (0,089-0,084)^2 + (0,079-0,084)^2}{(3-1)}} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

Tra bảng 2.2, ứng với mức độ tin cậy 95% và độ tự do 2 (bậc tự do = số lần lặp -1) ta được $t=4,303$. Bởi thế:

$$\text{Giới hạn tin cậy: } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 0,084 \pm \frac{4,303 \cdot 7,1 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 0,084 \pm 0,017 \% C_2H_5OH$$

2.3. So sánh độ lệch chuẩn với giá trị kiểm tra F

Giá trị F (Fiso) chỉ cho chúng ta sự khác biệt giữa hai độ lệch chuẩn. Nó được định nghĩa là tỉ số giữa bình phương của hai độ lệch chuẩn:

$$F_{\text{tính}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2.9)$$

Giá trị chuẩn Fisor ($F_{\text{tính}}$) được so sánh với chuẩn Fisor lý thuyết (tra bảng). Nếu $F_{\text{tính}} < F_{\text{lý thuyết}}$ thì ta có thể kết luận “độ lặp lại của hai phương pháp là đồng nhất”. Bảng 2.3 đưa ra giá trị F lý thuyết. Chúng ta có thể tìm được phạm vi rộng hơn của mức độ tự do trong các sổ tay [7].

Bảng 2.3. Giá trị F = $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ với mức độ tin cậy 95% [1]

Mức độ tự do cho s_2 (mẫu số)	Mức độ tự do cho s_1 (tử số)							
	2	3	4	5	6	12	20	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,74	8,66	8,83
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,00	3,87	3,67
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,75	1,57	1,00

Ví dụ 1: Theo kết quả 6 lần phân tích hàm lượng canxi cacbonat bằng phương pháp A, ta tính được độ lệch chuẩn của phương pháp này là $s_1 = 4,3$ mg. Theo kết quả 5 lần phân tích hàm lượng canxi cacbonat bằng phương pháp B ta tính được độ lệch chuẩn là $s_2 = 2,1$ mg. Hỏi độ lặp lại của các phương pháp có đồng nhất không?

Giải

Ta có thể tính chuẩn Fisor theo (2.9):

$$F_{\text{tính}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(4,3)^2}{(2,1)^2} = 4,19$$

Theo bảng 2-3, ứng với mức độ tự do cho s_1 là 5 và mức độ tự do cho s_2 là 4 thì $F_{\text{lý thuyết}}$ (tra bảng) = 6,26.

Vậy $F_{\text{tính}} < F_{\text{lý thuyết}}$, hay nói cách khác là độ lặp lại của hai phương pháp là đồng nhất.

Ví dụ 2: Một phương pháp tiêu chuẩn xác định hàm lượng CO trong hỗn hợp khí được xác định với số lần lặp là vô cùng (tới hàng nghìn lần) có độ lệch chuẩn $s = 0,21$ ppm CO. Sử dụng một phương pháp khác (phương pháp A) với số lần lặp 13 (mức độ tự do 12) xác định

được độ lệch chuẩn $s_1 = 0,15$ ppm CO. Sử dụng phương pháp B với mức độ tự do là 12 xác định được độ lệch chuẩn $s_2 = 0,12$ ppm CO. Hỏi độ lặp lại của phương pháp A và phương pháp tiêu chuẩn, phương pháp B và phương pháp tiêu chuẩn, phương pháp A và phương pháp B có đồng nhất không?

Giải

Ta có thể tính chuẩn Fiso theo (2.9):

$$\text{Đối với phương pháp A: } F_1 = \frac{S_{\text{tiêu chuẩn}}^2}{S_1^2} = \frac{(0,21)^2}{(0,15)^2} = 1,96$$

$$\text{Đối với phương pháp B: } F_2 = \frac{S_{\text{tiêu chuẩn}}^2}{S_1^2} = \frac{(0,21)^2}{(0,12)^2} = 3,06$$

Theo bảng 2.3, ứng với mức độ tự do s_1 (tử số) = ∞ và mức độ tự do s_2 (mẫu số) = $13-1 = 12$ thì $F_{\text{lý thuyết}}$ (tra bảng) = 2,30.

Ta thấy $F_1 < F_{\text{lý thuyết}}$, hay nói cách khác là độ lặp lại của phương pháp A và phương pháp tiêu chuẩn là đồng nhất.

Ta thấy $F_2 > F_{\text{lý thuyết}}$, hay nói cách khác là độ lặp lại của phương pháp B và phương pháp tiêu chuẩn là không đồng nhất.

Chuẩn Fiso tính cho hai phương pháp A và B:

$$F_{\text{tính}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(0,15)^2}{(0,12)^2} = 1,56$$

Theo bảng 2.3, ứng với mức độ tự do s_1 (tử số) = 12 và mức độ tự do s_2 (mẫu số) = 12 thì $F_{\text{lý thuyết}}$ (tra bảng) = 2,69.

Vậy $F_{\text{tính}} < F_{\text{lý thuyết}}$, hay nói cách khác là độ lặp lại của hai phương pháp A và B là đồng nhất.

2.4. Giá trị kiểm tra Q cho số liệu nghi ngờ

Đôi khi có một giá trị nghi ngờ với các số liệu còn lại trong tập số liệu. Chúng ta có thể sử dụng giá trị kiểm tra Q để giúp cho việc quyết định giữ lại hay bỏ đi giá trị đó. Chúng ta xem xét 5 giá trị trong tập số liệu dưới đây:

12,47 12,48 12,53 12,56 12,67

Khoảng dao động: 0,20 (= 12,67-12,47) (là độ rộng của bộ số liệu = $x_{max} - x_{min}$)

Khoảng cách lớn nhất : 0,11 (sự khác biệt giữa số liệu nghi ngờ và số liệu có giá trị gần nó nhất $x_{n+1} - x_n$)

Câu hỏi: Có phải giá trị 12,67 là quá lớn?

$$Q_{tính} = \frac{\text{khoảng cách}}{\text{khoảng dao động}} = \frac{x_{n+1} - x_n}{x_{max} - x_{min}} \quad (2.10)$$

Nếu giá trị $Q_{tính} > Q_{tra\ bảng}$, giá trị nghi ngờ có thể được loại trừ. Trong ví dụ trên, $Q_{tính} = 0,11/0,20 = 0,55$. Trên bảng 2.4, chúng ta tìm thấy giá trị $Q_{tra\ bảng} = 0,64$. Bởi vì $Q_{tính} < Q_{tra\ bảng}$ nên giá trị nghi ngờ nên giữ lại với mức độ tin cậy 90%. Giá trị 12,67 có xác suất 10% là một trong những giá trị của tập số liệu với 4 giá trị.

Bảng 2.4. Giá trị Q để loại số liệu nghi ngờ [8]

Số thí nghiệm	Q (mức độ tin cậy, %)			Số thí nghiệm	Q (mức độ tin cậy, %)		
	90	95	99		90	95	99
3	0,94	0,97	0,99	7	0,51	0,57	0,68
4	0,76	0,83	0,93	8	0,47	0,52	0,63
5	0,64	0,71	0,82	9	0,44	0,49	0,60
6	0,56	0,62	0,74	10	0,41	0,47	0,57

Nếu $Q_{tính} > Q_{tra\ bảng}$, giá trị nghi ngờ có thể được loại trừ với mức độ tin cậy (%) tương ứng

Một số người cho rằng không nên bỏ đi bất kỳ một số liệu nghi ngờ nào trừ khi bạn biết không phạm vào lỗi nào trong quá trình thí nghiệm để dẫn đến có số liệu này. Một số người khác lại cho rằng nên lặp lại thí nghiệm cho số liệu nghi ngờ thêm vài lần để nhận được độ tin cậy cao hơn và quyết định số liệu này có thể loại bỏ khỏi tập số liệu đó hay không. Quyết định vẫn luôn là của bạn và đó là đối tượng nghiên cứu của bạn.

2.5. Sai số thực nghiệm

Có các sai số liên quan đến tất cả các phép đo. Chúng ta không có cách nào để đo được “giá trị thực” (true value). Trong Hóa phân tích, cách tốt nhất là ứng dụng cẩn thận các kỹ thuật thực nghiệm một cách hợp lý. Việc lặp lại các phép đo nhiều lần chỉ cho chúng ta độ chính xác (độ lặp lại) của phép đo. Nếu các kết quả đo bằng các phương pháp khác nhau với cùng

một đối tượng là như nhau, khi đó chúng ta có thể chắc chắn hơn kết quả là đúng, có nghĩa là giá trị đo được gần với “giá trị thực”.

Giả sử như chúng ta xác định tỉ trọng của một chất khoáng bằng phương pháp đo khối lượng của nó ($4,635 \pm 0,002$ g) và thể tích ($1,13 \pm 0,05$ ml). Tỉ trọng là tỉ số của khối lượng trên thể tích: $4,635 \text{ g} / 1,13 \text{ ml} = 4,1018 \text{ g/ml}$. Độ không đảm bảo của phép đo khối lượng và thể tích là $\pm 0,0002$ g và $\pm 0,05$ ml. Nhưng các câu hỏi ở đây là độ không đảm bảo của phép đo tỉ trọng được tính bằng bao nhiêu và bao nhiêu chữ số có nghĩa được sử dụng cho phép đo tỉ trọng này? Chúng ta sẽ thảo luận về độ không đảm bảo trong các tính toán thực nghiệm ở phần dưới đây.

2.5.1. Các chữ số có nghĩa

Số chữ số có nghĩa là số chữ số tối thiểu phải viết của một giá trị đưa ra để giá trị này không mất đi độ đúng của nó.

Một dữ liệu phân tích thu được từ phép đo trực tiếp hoặc tính toán gián tiếp phải được ghi theo qui tắc về chữ số có nghĩa: chỉ một chữ số cuối cùng là còn nghi ngờ, mọi chữ số còn lại là chắc chắn.

Ví dụ: 142,7 có 4 chữ số có nghĩa, có thể viết dưới dạng $1,427 \cdot 10^2$.

Các chữ số 0 đầu tiên là các chữ số không có nghĩa, các chữ số còn lại là các chữ số có nghĩa.

Ví dụ 1: $6,302 \cdot 10^{-6} = 0,000006302$ có 4 chữ số có nghĩa.

Ví dụ 2: Cân 50 mg trên cân phân tích sai số $\pm 0,1$ mg, phải ghi là 50,0 mg hay 0,0500 g (3 chữ số có nghĩa). Nếu cân trên cân kỹ thuật sai số $\pm 0,01$ g thì ghi là 0,05g (một chữ số có nghĩa).

Ví dụ 3: Lấy 10 ml dung dịch bằng pipet chính xác (sai số $\pm 0,02$ ml) thì phải ghi là 10,00 ml (4 chữ số có nghĩa).

Ví dụ 4: $9,25 \cdot 10^4$ có 3 chữ số có nghĩa.

$9,250 \cdot 10^4$ có 4 chữ số có nghĩa.

$9,2500 \cdot 10^4$ có 5 chữ số có nghĩa.

Lưu ý: Lũy thừa của 10 không ảnh hưởng đến số chữ số có nghĩa.

Lấy chữ số có nghĩa khi tính toán

Khi nhân, chia hai hay nhiều số, kết quả cuối cùng được làm tròn bằng số có ít chữ số có nghĩa nhất.

Ví dụ: $\frac{8,765}{1000} \times 9,5 = 0,0832675 \rightarrow$ làm tròn thành 0,0832 (ba chữ số có nghĩa)
 $0,250 \times 0,4000 = 0,1 \rightarrow$ phải viết là 0,100 (ba chữ số có nghĩa)
 $34,60 : 2,46287 = 14,05$ (4 chữ số có nghĩa)
 $4,3179 \cdot 10^{12} \times 6,6 \cdot 10^{-19} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ (hai chữ số có nghĩa)

Kết quả phép cộng, phép trừ sẽ có cùng số chữ số ở bên phải của dấu thập phân có chữ số có ý nghĩa ít nhất.

Ví dụ: $22,3456 + 2,20 = 24,5456$ làm tròn lên thành 24,55.
 $22,3446 + 2,20 = 24,5446$ làm tròn xuống thành 24,54.
 $22,3456 - 2,2000 = 20,1456$ giữ nguyên 20,1456.

Quy tắc làm tròn số:

Nếu chữ số cuối cùng là 1, 2, 3, 4: bỏ đi

Nếu chữ số cuối cùng là 6, 7, 8, 9: bỏ đi và tăng thêm 1 vào chữ số đứng trước

Nếu chữ số cuối cùng là 5: làm tròn thành số chẵn gần nhất

2.5.2. Các loại sai số

Bất kỳ một phép đo nào cũng có một độ không đảm bảo (uncertainty), được gọi là sai số thực nghiệm. Độ không đảm bảo là số lượng ước tính hoặc tỷ lệ phần trăm mà theo đó một giá trị quan sát hoặc tính toán có thể khác với giá trị thực [1, 3].

Các kết luận có thể diễn tả dưới dạng độ tin cậy cao hay thấp, nhưng bao giờ cũng gắn liền với độ không đảm bảo. Các sai số thực nghiệm được phân loại thành sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên.

Sai số hệ thống: là sai số gây nên do sai lệch của máy móc, dụng cụ phân tích, hóa chất thuốc thử... Sai số hệ thống làm lệch giá trị trung bình của kết quả phân tích về một phía nào đó của giá trị thực (*cùng cao hoặc cùng thấp*), nó làm ảnh hưởng đến độ đúng của kết quả phân tích. Dù ta có lặp lại thí nghiệm thì vẫn mắc phải sai số như vậy. Về mặt nguyên tắc, sai số hệ thống có thể giải quyết nếu tìm ra nguyên nhân. Tuy nhiên, điều này không dễ dàng với chúng ta.

Ví dụ: Khi chúng ta chuẩn hóa thang đo pH, chúng ta sử dụng dung dịch đệm pH = 7,00, tuy nhiên dung dịch đệm này lại là 7,08. Do vậy, khi đọc giá trị pH trên thang đo nó nhỏ hơn giá trị thực tế 0,08 đơn vị. Chả hạn như, chúng ta đọc giá trị pH của một dung dịch trên máy đo là 5,60, nhưng thực tế pH của mẫu là 5,68. Sai số hệ thống này có thể giải quyết bằng cách sử dụng một dung dịch đệm thứ hai đã biết trước pH.

Sai số ngẫu nhiên: là sai số thường không biết nguyên nhân làm cho các số liệu thu được dao động về cả hai phía của giá trị trung bình.

Sai số thô: là sai số trong đó một dữ liệu nào đó không nằm trong cùng một tập hợp với các dữ liệu còn lại, nó được gọi là dữ liệu ngoại lai hay dữ liệu nghi ngờ. Người ta có thể nhận ra số liệu ngoại lai này bằng cách xử lý thống kê để loại chúng (phần 2.3).

2.5.2. Độ không đảm bảo do từ sai số ngẫu nhiên

Chúng ta thường ước tính hay xác định sai số ngẫu nhiên liên quan đến một phép đo, chẳng hạn như đo độ dài của một vật, hay đo nhiệt độ của một dung dịch. Độ không đảm bảo đo có thể dựa trên việc chúng ta có thể đọc tốt như thế nào trên thiết bị hay kinh nghiệm của chúng ta với một phép đo cụ thể. Nếu có thể, độ không đảm bảo đo được diễn tả như là độ lệch chuẩn hay khoảng tin cậy. Chúng ta giả sử rằng sai số hệ thống được phát hiện và được xử lý.

Độ không đảm bảo đo trong các phép cộng và trừ:

$$e = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_i^2} \quad (2.11)$$

Ví dụ 1: Giả sử chúng ta thực hiện một phép tính số học (trong dấu ngoặc đơn là độ không đảm bảo)

1,76	← e ₁
(±0,03)	← e ₂
+1,89	← e ₃
(±0,02)	
+0,59	
(±0,02)	
3,06 (±e ₄)	

Kết quả là 3,06, nhưng câu hỏi ở đây là, giá trị độ không đảm bảo đo của phép tính này là bao nhiêu?

Từ phương trình 2-11 ta có thể tính được:

$$e_4 = \sqrt{(0,03)^2 + (0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,04$$

Như vậy câu trả lời là: 3,06 ±0,04.

Ví dụ 2: Giá trị đo thể tích trên một buret là sự khác nhau giữa giá trị đọc đầu và cuối. Giả sử độ không đảm bảo của mỗi lần đọc là ±0,02 ml, hãy tính độ không đảm bảo đo của phép đo thể tích.

Ví dụ: Giá trị đọc đầu là 0,05 (±0,02) và giá trị đọc cuối là 12,22 (±0,02).

Giá trị thể tích đọc được sẽ là 12,22-0,05 = 12,17 (±e).

$$e = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,03$$

Vậy giá trị đọc được của phép đo là: 12,17 ±0,03 mL

Độ không đảm bảo đo trong các phép nhân và chia

$$\%e = \sqrt{(\%e_1)^2 + (\%e_2)^2 + \dots + (\%e_i)^2} \quad (2.12)$$

Ví dụ:

$$\frac{1,76(\pm 0,03) \times 1,89(\pm 0,02)}{0,59(\pm 0,02)} = 5,6 \pm e$$

Chỉ lấy hai chữ số có nghĩa do 0,59 chỉ có hai chữ số có nghĩa.

$$\%e = \sqrt{\left(\frac{0,03}{1,76} \times 100\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,89} \times 100\right)^2 + \left(\frac{0,02}{0,59} \times 100\right)^2} = 4\%$$

Chuyển độ không đảm bảo tương đối sang độ đảm bảo tuyệt đối:

$$4\% \times 5,6 = 0,2$$

Như vậy câu trả lời cuối cùng là: 5,6 (±0,2) hay 5,6 (±4%).

2.6. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu mối quan hệ giữa độ lệch chuẩn và độ chính xác trong một quá trình phân tích?
2. Khối lượng chất A chứa trong một mẫu là 45,2 mg, chất B chứa trong một mẫu tương tự là 215,4 mg. Giá trị xác định theo cùng một phương pháp, hàm lượng của A là 45,8 mg và B là 216,0 mg. Hãy so sánh sai số tuyệt đối và sai số tương đối trong hai trường hợp xác định A và xác định B?

3. Cho một bộ số liệu sau:

116,0; 97,9; 114,2; 106,8 và 108,3

Hãy xác định giá trị trung bình, độ lệch chuẩn và biên giới tin cậy với mức độ tin cậy 90%. Sử dụng $Q_{kiểm tra}$ để xác định số liệu nghi ngờ 97,9 trong bộ số liệu trên có nên giữ lại hay loại bỏ (với mức độ tin cậy 90%).

4. Việc xác định hàm lượng tạp chất hữu cơ (ppm) trong đất cho các kết quả phân tích dưới đây:

98,6; 98,4; 97,2; 94,6 và 96,2 ppm. Hãy xác định xem nếu giữ giá trị nghi ngờ 94,6 ppm thì mức độ tin cậy có đạt được 95% hay không?

Nếu thực hiện thêm một phép đo nữa được kết quả là 94,5 thì kết luận trên có thay đổi hay không?

5. Hãy xác định độ không đảm bảo (e) cho một phép tính bao gồm một phép trừ và một phép chia sau:

$$\frac{1,76(\pm 0,03) - 0,59(\pm 0,02)}{1,89(\pm 0,02)} = 0,62 \pm e$$

6. Nếu chuẩn bị dung dịch NH_3 0,025M bằng cách pha loãng 8,45 ($\pm 0,04$) mL của 28,0 ($\pm 0,5$)% [tỉ trọng của dung dịch này là 0,899 ($\pm 0,003$) g/mL] tới một thể tích 500,0 ($\pm 0,2$) mL (sử dụng bình định mức). Hãy xác định độ không đảm bảo của nồng độ NH_3 biết rằng khối lượng mol của NH_3 là 17,0305 g/mol.

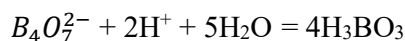
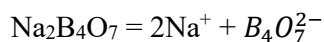
Bài 3. Xác định nồng độ dung dịch HCl bằng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ và xác định nồng độ dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl

3.1. Xác định nồng độ dung dịch HCl bằng $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Borac decahydrat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ là chất kết tinh màu trắng, dễ tan trong nước. Nó là hợp chất có khối lượng mol lớn, đủ tinh khiết để sử dụng làm chất chuẩn gốc trong chuẩn độ axit-

bazơ. Là hóa chất sẵn có và bền với môi trường, nó có thể được sử dụng để chuẩn độ dung dịch axit mạnh [1].

3.1.1. Cơ sở phương pháp



Do trước điểm tương đương vẫn còn $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dư (có $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) nên việc tính pH rất phức tạp [9]. Tại điểm tương đương trong dung dịch có NaCl và H_3BO_3 nên H_3BO_3 sẽ quyết định pH của dung dịch. H_3BO_3 là đơn axit với hằng số axit $K_a = 5,8 \times 10^{-10}$ [12]

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_a) = \frac{1}{2} (-\log 5,8 \times 10^{-10} - \log 0,1) \approx 5,12$$

CCT metyl đỏ được coi là thích hợp nhất để xác định điểm tương đương vì giá trị pH này nằm trong khoảng đổi màu của nó.

3.1.2. Cách tiến hành

a. Pha chế dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ từ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_a}{D_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1000}{V_0}, \quad (\text{N})$$

Với V_0 là thể tích dung dịch cần pha, ml.

Tính lượng cân m_a (g) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cần thiết để pha chế 250,0 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1000N, biết $M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 381,40$ g/mol.

$$m_a = \frac{C_N \times D_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \times V_0}{1000} = \frac{C_N \times M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \times V_0}{2 \times 1000} = \frac{0,10000 \times 381,40 \times 250,0}{2 \times 1000} = 4,7675 \text{ g}$$

Cân $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ trên cân phân tích một lượng khoảng m_a (g) trên cốc cân với độ chính xác 0,0001 g, chuyển vào bình định mức 250,0 mL qua phễu. Tráng rửa phễu và cốc cân nhiều lần bằng nước cất ấm (<60 °C), lượng nước cất ấm vừa đủ để hòa tan hết $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Định mức bằng nước cất nguội đến vạch mức. Lắc đều cho dung dịch đồng nhất trước khi sử dụng.

Từ lượng cân thực tế trên cân phân tích, chúng ta tính lại nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ đã pha chế:

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_a(\text{g})}{D_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}}\right)}{V_o(\text{mL})} = \frac{m_a(\text{g})}{190,7 \left(\frac{\text{g}}{\text{đương lượng gam}}\right)} \times \frac{1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}}\right)}{250 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}}\right)}$$

b. Pha chế nồng độ HCl $\approx 0,1\text{N}$

Axit HCl đặc có $d = 1,18 \text{ g/mL}$ chứa 37 % HCl nguyên chất. Nếu chúng ta cân pha 500 mL dung dịch HCl nồng độ khoảng 0,1N thì thể tích HCl đặc (V_x) phải lấy:

$$V_x = \frac{C_N \left(\frac{\text{đương lượng gam}}{\text{L}}\right) \times D_{\text{HCl}} \left(\frac{\text{g}}{\text{đương lượng gam}}\right) \times V_{\text{cân pha}}(\text{mL})}{1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}}\right) \times d \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) \times C\%} \times 100$$

$$V_x = \frac{0,1 \times 36,461 \times 500}{1000 \times 1,18 \times 37} \times 100 = 4,2 \text{ mL}$$

Lấy ống đong đong khoảng 4,2 mL axit HCl đặc từ chai (*thực hiện trong tủ hút*) cho vào cốc có mỏ chứa khoảng 500ml nước cất. Sau đó khuấy đều bằng đũa thủy tinh cho dung dịch đồng nhất. Nồng độ chính xác của dung dịch axit HCl pha chế được xác định bằng dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

c. Xác định nồng độ HCl

- Tráng rửa dụng cụ
- Nạp dung dịch HCl đã pha chế vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh về vạch “0” trước khi chuẩn độ.
- Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ đã pha chế cho vào bình nón, thêm vào đó 2-3 giọt chất chỉ thị metyl đỏ, dung dịch có màu vàng.
- Chuẩn độ dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bằng dung dịch HCl đến khi dung dịch vừa chuyển màu từ màu vàng sang màu hồng nhạt. Ghi thể tích HCl tiêu tốn.
- Thực hiện chuẩn độ ít nhất ba lần (sai lệch không quá $\pm 0,2 \text{ mL}$), lấy giá trị trung bình.

3.1.3. Tính toán

Áp dụng định luật tác dụng đương lượng để tính nồng độ của HCl:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \times V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{\bar{V}_{\text{HCl}}}, \quad (\text{N})$$

$$C_{\text{HCl}} = N_{\text{HCl}} \times D_{\text{HCl}}, \quad (\text{g/L})$$

Trong đó: $V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 10,00 \text{ mL}$

\bar{V}_{HCl} : là giá trị thể tích HCl trung bình của ba lần thí nghiệm, mL

$$D_{\text{HCl}} = 36,461 \text{ g/đương lượng gam}$$

Có thể tính theo nồng độ mol/L:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \times C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \times V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{\bar{V}_{\text{HCl}}}, \text{ (M)}$$

Trong đó: $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$: là nồng độ (mol/L) của dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ đã pha chế.

Ví dụ: Cân 4,5676 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ để pha chế 250,0 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (sử dụng bình định mức 250 mL). Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch này đem chuẩn độ với dung dịch HCl chưa biết nồng độ thấy thể tích HCl tiêu tốn trong ba lần chuẩn độ lần lượt là: 10,20; 10,15 và 10,22 mL. Hãy xác định nồng độ của dung dịch HCl biết khối lượng mol của HCl là 34,461 g/mol.

Giải

Thể tích HCl trung bình của ba lần thí nghiệm là:

$$\bar{V}_{\text{HCl}} = \frac{10,20 + 10,15 + 10,22}{3} = 10,19 \text{ mL}$$

Cách 1:

Nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (N) đã pha chế là:

$$\begin{aligned} N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} &= \frac{m_a(\text{g})}{190,7 \left(\frac{\text{g}}{\text{đương lượng gam}} \right)} \times \frac{1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right)}{250 \text{ (mL)}} = \\ &= \frac{4,5676 \text{ g}}{190,7 \left(\frac{\text{g}}{\text{đương lượng gam}} \right)} \times \frac{1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right)}{250 \text{ (mL)}} = 0,09581 \text{ N} \end{aligned}$$

Nồng độ HCl (N) sẽ là:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \times V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{\bar{V}_{\text{HCl}}} = \frac{0,09581 \text{ N} \times 10,00 \text{ mL}}{10,19 \text{ mL}} = 0,09401 \text{ N}$$

Nồng độ HCl (g/L) sẽ là:

$$C_{\text{HCl}} = 0,09401 \text{ N} \times 36,461 \text{ g/đương lượng gam} = 3,428 \text{ g/L}$$

Cách 2:

Nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (mol/L) đã pha chế là:

$$C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{4,5676 \text{ (g)}}{381,4 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} \times \frac{1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right)}{250 \text{ (mL)}} = 0,04790 \text{ M}$$

Nồng độ HCl (mol/L) sẽ là:

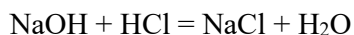
$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \times V_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{\bar{V}_{\text{HCl}}} = \frac{2 \times 0,04790\text{M} \times 10,00\text{ml}}{10,19\text{ml}} = 0,09401 \text{ M}$$

Nồng độ HCl (g/L) sẽ là:

$$C_{\text{HCl}} = 0,09401\text{M} \times 36,461 \text{ g/mol} = 3,428 \text{ g/L}$$

3.2. Xác định nồng độ dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl

3.2.1. Cơ sở phương pháp



Đây là trường hợp chuẩn độ một bazơ mạnh bằng một axit mạnh. Giả sử chuẩn độ 100,00 ml dung dịch NaOH nồng độ 0,1000N bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1000N thì bước nhảy pH của quá trình chuẩn độ với sai số $\pm 0,1\%$ sẽ là 9,7 đến 4,3. Do vậy ta có thể sử dụng chất chỉ thị phenolphthalein (có KĐM từ 8-10), metyl đỏ (có KĐM từ 4,4-6,2) hoặc metyl da cam (có KĐM từ 3,1-4,4) để xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ.

3.2.2. Cách tiến hành

- Tráng rửa dụng cụ
- Nạp dung dịch HCl đã pha chế vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh về vạch 0 trước khi chuẩn độ.

a. Sử dụng chất chỉ thị phenolphthalein

- Lấy chính xác 10,00 ml NaOH ở mẫu bình kiểm tra cho vào bình nón, thêm 7-8 giọt chất chỉ thị phenolphthalein, dung dịch có màu hồng.
- Chuẩn độ bằng dung dịch HCl cho tới khi dung dịch chuyển màu từ hồng sang không màu, ghi thể tích HCl tiêu tốn.
- Thực hiện chuẩn độ ít nhất ba lần (sai lệch không quá $\pm 0,2$ mL), lấy giá trị trung bình.

b. Sử dụng chất chỉ thị metyl da cam

- Lấy chính xác 10,00 ml NaOH ở mẫu bình kiểm tra cho vào bình nón, thêm 1-2 giọt chất chỉ thị metyl da cam, dung dịch có màu vàng.
- Chuẩn độ bằng dung dịch HCl cho tới khi dung dịch chuyển màu từ màu vàng sang da cam, ghi thể tích HCl tiêu tốn.
- Thực hiện chuẩn độ ít nhất ba lần (sai lệch không quá $\pm 0,2$ mL), lấy giá trị trung bình.

3.2.3. Tính toán

Áp dụng định luật tác dụng đương lượng để tính nồng độ của NaOH:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \times \bar{V}_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}, \quad (\text{N})$$

$$C_{\text{NaOH}} = N_{\text{NaOH}} \times D_{\text{NaOH}}, \quad (\text{g/L})$$

Trong đó: $V_{\text{NaOH}} = 10,00 \text{ ml}$

\bar{V}_{HCl} : là giá trị thể tích HCl trung bình của 3 lần thí nghiệm, mL

$D_{\text{NaOH}} = 39,997 \text{ g/đương lượng gam}$

Chúng ta có thể tính nồng độ NaOH theo đơn vị mol/L:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times \bar{V}_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}, \quad (\text{M})$$

Trong đó: C_{HCl} là nồng độ của dung dịch HCl (mol/L) được xác định ở phần 3.1.

Ví dụ: Chuẩn độ 10,00 mL NaOH chưa biết nồng độ bằng dung dịch chuẩn HCl 0,09401 M sử dụng chất chỉ thị phenolphthalein. Khi chất chỉ thị này đổi màu, thể tích HCl tiêu tốn cho ba lần thí nghiệm lần lượt là 9,20; 9,26 và 9,23 mL. Hãy xác định nồng độ của NaOH biết $M_{\text{NaOH}} = 39,997 \text{ g/mol}$.

Giải

Thể tích HCl trung bình của ba lần thí nghiệm là:

$$\bar{V}_{\text{HCl}} = \frac{9,20 + 9,26 + 9,23}{3} = 9,23 \text{ mL}$$

Cách 1:

Nồng độ NaOH (N) sẽ là:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \times \bar{V}_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,09401\text{N} \times 9,23\text{mL}}{10,00\text{mL}} = 0,0869 \text{ N}$$

Nồng độ HCl (g/L) sẽ là:

$$C_{\text{NaOH}} = 0,0869\text{N} \times 39,997 \text{ g/đương lượng gam} = 3,48 \text{ g/L}$$

Cách 2:

Nồng độ NaOH (mol/L) sẽ là:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times \bar{V}_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,09401\text{M} \times 9,23\text{mL}}{10,00\text{mL}} = 0,0869 \text{ M}$$

Nồng độ HCl (g/L) sẽ là:

$$C_{\text{NaOH}} = 0,0869\text{M} \times 39,997\text{g/mol} = 3,48 \text{ g/L}$$

3.3. Dụng cụ và hóa chất

- Bình định mức 250 mL
- Cốc có mỏ 100 mL, 500 mL
- Đũa thủy tinh
- Ống đong
- Bình nón
- Buret
- Pipet 10 mL
- Quả bóp cao su
- Chất chỉ thị metyl đỏ
- Chất chỉ thị phenolphtalein
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết
- Cân phân tích
- Cốc cân hoặc giấy cân
- Bếp điện
- Lưới amiang
- HCl đặc
- Dung dịch NaOH (mẫu kiểm tra)

3.4. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu cơ sở phương pháp xác định nồng độ HCl từ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?
2. Tính khối lượng tinh thể $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($M = 381,4 \text{ g/mol}$) cần để pha 250 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1N. Trình bày cách pha. Tại sao tinh thể $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ được chọn để pha dung dịch chuẩn?
3. Nêu cách tiến hành xác định nồng độ dung dịch HCl bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,1N với chất chỉ thị metyl đỏ. Tại sao dùng metyl đỏ ($K_{\text{DM}}: 4,4 - 6,2$) làm chỉ thị của phản ứng chuẩn độ này, giải thích bằng tính toán cụ thể.
Biết H_3BO_3 là đơn axit có $K_a = 5,79 \cdot 10^{-10}$.
4. Chuẩn độ 10,00 mL dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl cùng nồng độ 0,1N. Tính bước nhảy pH và pH tại điểm tương đương. Có thể chọn những chất chỉ thị nào cho phép chuẩn độ này. Nêu cách tiến hành chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl với chất chỉ thị phenolphtalein.

Biết: KĐM của metyl da cam (3,1 – 4,4), metyl đỏ (4,4 – 6,2), phenol đỏ (6,4 – 8,0), phenolphtalein (8,0 – 10,0).

5. Nêu cách tiến hành chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl cùng nồng độ 0,1N với chất chỉ thị metyl da cam. Giải thích cơ chế chuyển màu của chất chỉ thị bằng tính toán cụ thể. Biết metyl da cam (KĐM 3,1 – 4,4), dạng axit màu da cam, dạng bazơ màu vàng.

6. Nêu cách tiến hành chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl cùng nồng độ khoảng 0,1M với chất chỉ thị phenolphtalein (hoặc metyl da cam). Nếu dung dịch NaOH tiếp xúc lâu ngày với không khí, được chuẩn độ bằng dung dịch HCl thì sử dụng chất chỉ thị nào sẽ chính xác hơn, giải thích.

Biết: KĐM của metyl da cam (3,1 – 4,4), phenolphtalein (8,0 – 10,0). Axit H_2CO_3 có $K_{a1} = 4,46 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11}$.

Giả sử nồng độ CO_2 bão hòa trong nước ở điều kiện chuẩn độ là 0,0001M.

7. Hòa tan 2,0040 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bằng nước cất đến 100,0 mL (sử dụng bình định mức 100 mL). Dung dịch vừa pha chế được dùng làm dung dịch chuẩn để chuẩn độ axit HCl chưa biết nồng độ. Hãy xác định nồng độ axit HCl (N, g/L) biết rằng khi chuẩn độ 10,00 mL dung dịch vừa pha chế hết 11,20 mL HCl.

8. Hòa tan 0,2004 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bằng nước cất trong bình nón, rồi tiến hành chuẩn độ bằng axit HCl sử dụng chất chỉ thị metyl đỏ. Khi chất chỉ thị đổi màu, ghi được thể tích HCl tiêu tốn là 11,20 mL. Hãy xác định nồng độ axit HCl (N, g/L)?

~~Bài 4. Xác định nồng độ dung dịch NaOH, Na_2CO_3 trong hỗn hợp bằng dung dịch HCl~~

~~4.1. Phương pháp kết tủa Na_2CO_3 bằng BaCl_2~~

~~4.1.1. Cơ sở phương pháp~~

~~Khi cho dung dịch hỗn hợp (NaOH , Na_2CO_3) tác dụng với HCl, các phản ứng xảy ra lần lượt là:~~



~~Khi phản ứng (4.3) kết thúc, toàn bộ NaHCO_3 chuyển thành H_2CO_3 , thành phần dung dịch gồm NaCl và H_2CO_3 , pH của dung dịch đa axit, mà H_2CO_3 có $K_{a1} \gg K_{a2}$ ($K_{a1} = 4,46 \cdot 10^{-7}$,~~

5.4. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu cơ sở phương pháp xác định NaOH bằng Kali hydro Phthalat.
2. Tính khối lượng tinh thể KHPH ($M = 204,233 \text{ g/mol}$) cần để pha 250 ml dung dịch KHPH 0,1M. Trình bày cách pha. Tại sao tinh thể KHPH được chọn để pha dung dịch chuẩn gốc?
3. Nêu cách tiến hành chuẩn độ hỗn hợp HCl và H_3PO_4 sử dụng hai chất chỉ thị, công thức tính toán kết quả phân tích. Cho biết KDM của metyl da cam (3,1 – 4,4), phenolphthalein (8,0 – 10,0). Axit H_3PO_4 có $K_{a1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,32 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,5 \cdot 10^{-13}$.
3. 2,5058g Kali hydro Phthalat ($204,233\text{g/mol}$) được pha chế thành 250 mL dung dịch. Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch này chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch NaOH thấy tiêu tốn 9,24 mL. Hãy xác định nồng độ NaOH (N, g/L).

Sau khi xác định xong nồng độ của dung dịch NaOH, dung dịch này được sử dụng để chuẩn độ 10,00 mL dung dịch hỗn hợp HCl và H_3PO_4 . Đầu tiên chất chỉ thị metyl da cam được đưa vào, khi chất chỉ thị này đổi màu thấy tiêu tốn hết 5,60 mL dung dịch NaOH. Thêm tiếp chất chỉ thị phenolphthalein vào và khi chất chỉ thị này đổi màu sang hồng thấy tiêu tốn 9,56 mL. Hãy xác định nồng độ của HCl và H_3PO_4 trong hỗn hợp.

Bài 6. Xác định nồng độ KMnO_4 sử dụng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và xác định nồng độ FeSO_4 bằng dung dịch KMnO_4

6.1. Xác định nồng độ KMnO_4 sử dụng $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

KMnO_4 không được sử dụng như một chất chuẩn gốc vì một lượng nhỏ kết tủa MnO_2 có thể có mặt. Ngoài ra khi pha loãng bằng nước cất, nước cất thường chứa các tạp chất hữu cơ đủ để khử MnO_4^- về MnO_2 . Chuẩn bị dung dịch gốc có nồng độ 0,02M, chúng ta hòa tan KMnO_4 trong nước cất, đun sôi trong một giờ để đẩy nhanh phản ứng giữa MnO_4^- với tạp chất hữu cơ, sau đó lọc bằng phễu lọc thủy tinh để tách phần kết tủa MnO_2 . Không được sử dụng giấy lọc (chất hữu cơ là một vấn đề!). Bảo quản dung dịch KMnO_4 trong bình thủy tinh màu tối.

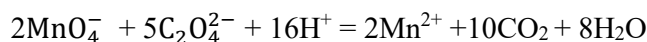
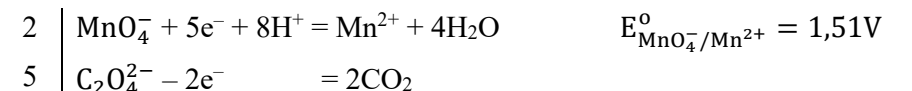
Dung dịch KMnO_4 không ổn định do phản ứng:



Phản ứng diễn ra chậm trong sự có mặt của MnO_2 , Mn^{2+} , nhiệt, ánh sáng, các axit, bazơ. Chính vì vậy KMnO_4 phải được chuẩn độ lại để dùng cho các công việc đòi hỏi chính xác.

6.1.1. Cơ sở phương pháp

Trong môi trường axit mạnh:



Đặc điểm phản ứng:

Phản ứng diễn ra trong môi trường axit mạnh.

Lúc đầu phản ứng xảy ra chậm, để tăng tốc độ phản ứng trước khi chuẩn cần đun nóng dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ đến khoảng nhiệt độ 70°C (không đun sôi để tránh $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bị phân hủy).

Sau điểm tương đương, dư KMnO_4 dung dịch có màu hồng nhạt, không cần chất chỉ thị (phản ứng tự chỉ thị).

Trong trường hợp dung dịch chuẩn độ quá loãng, chúng ta khó nhận thấy sự đổi màu (có thể mắc phải sai số lớn) thì có thể dùng chất chỉ thị oxy hóa khử feroin.

6.1.2. Cách tiến hành

a. Pha chế dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ từ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$C_N = \frac{m_a}{D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1000}{V_o}, \quad (\text{N}) \quad (6.2)$$

Với V_o là thể tích dung dịch cần pha, mL

Tính lượng cân m_a (g) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cần thiết để pha chế 250 ml dung dịch $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 0,05000N, biết $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,065$ g/mol

Để có thể tích chính xác 250 ml đã dùng bình định mức:

$$m_a = \frac{C_N \times D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times V_o}{1000} = \frac{C_N \times M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \times V_o}{2 \times 1000} = \frac{0,05000 \times 126,065 \times 250,0}{2 \times 1000} = 0,7879 \text{ g}$$

Từ lượng cân thực tế trên cân phân tích, chúng ta tính lại nồng độ dung dịch $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ đã pha:

$$C_N = \frac{m_a}{D_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \times \frac{1000}{V_o} = \frac{m_a(\text{g})}{63,032 \left(\frac{\text{g}}{\text{đương lượng gam}} \right)} \times \frac{1000}{250 \text{ mL}} \quad (6.3)$$

Cách pha:

Cân $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bằng cân phân tích với khối lượng khoảng m_a (g) trên cốc cân với độ chính xác 0,0001g (*nồng độ C_N được tính lại với lượng cân thực tế*), chuyển lượng cân vào bình định mức 250,0 mL qua phễu. Tráng rửa phễu và cốc cân nhiều lần bằng nước cất.

Định mức bằng nước cất đến vạch mức. Lắc đều cho dung dịch đồng nhất trước khi sử dụng.

b. Chuẩn độ dung dịch KMnO_4 bằng dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- Tráng rửa dụng cụ

- Nạp dung dịch KMnO_4 cần xác định nồng độ vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh đến vạch “0” trước khi chuẩn độ

- Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ cho vào bình nón, thêm khoảng 5-7 mL dung dịch H_2SO_4 6N, đun đến khoảng 70°C (*thực hiện từng bình một*).

- Chuẩn độ dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vừa đun nóng, lúc đầu nhỏ vài giọt KMnO_4 , lắc đều đến khi dung dịch mất màu hồng tím.

- Sau đó chuẩn độ với tốc độ thường cho tới khi dung dịch xuất hiện màu hồng nhạt không mất trong khoảng 30s thì kết thúc chuẩn độ, ghi thể tích KMnO_4 tiêu tốn.

- Thực hiện phép chuẩn độ ít nhất ba lần (sai lệch không quá $\pm 0,2$ mL), lấy giá trị trung bình.

6.1.3. Tính toán

Áp dụng định luật tác dụng đương lượng để tính nồng độ của KMnO_4 :

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}, \quad (\text{N})$$

$$C_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{KMnO}_4} \times Đ_{\text{KMnO}_4}, \quad (\text{g/l})$$

Trong đó: $V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 10,00$ ml

\bar{V}_{KMnO_4} là thể tích KMnO_4 tiêu tốn được tính trung bình từ ba lần thí nghiệm (khi dung dịch có màu phớt hồng)

$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ là nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ đã pha chế tính theo (6.3)

$$Đ_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158,034}{5} = 31,607 \text{ g/đương lượng gam}$$

Chúng ta có thể tính nồng độ KMnO_4 theo đơn vị mol/L:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \times C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \times \bar{V}_{\text{KMnO}_4}}, \quad (\text{M})$$

Trong đó: $C_{H_2C_2O_4}$ là nồng độ mol/L của dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$ đã pha chế tính theo (6.3)

Ví dụ: Cân 0,7365 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ($M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126,065$ g/mol) pha chế thành 250,0 mL dung dịch (sử dụng bình định mức 250 mL). Lấy chính xác 10,00 ml dung dịch này đem chuẩn độ với $KMnO_4$ trong môi trường axit mạnh H_2SO_4 thấy thể tích tiêu tốn cho ba lần chuẩn độ lần lượt là 10,20; 10,22 và 10,24 mL $KMnO_4$. Hãy tính nồng độ $KMnO_4$ ra đơn vị mol/l và gam/l ($M_{KMnO_4} = 158,034$ g/mol).

Giải:

Phương trình phản ứng xảy ra: (6.1).

$$\text{Thể tích trung bình } KMnO_4 \text{ tiêu tốn: } \bar{V}_{KMnO_4} = \frac{10,20+10,22+10,24}{3} = 10,22 \text{ mL}$$

Chúng ta có thể xác định nồng độ $KMnO_4$ theo hai cách.

Cách 1:

Nồng độ dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$ (N) đã pha chế:

$$\begin{aligned} N_{H_2C_2O_4} &= \frac{m_a}{D_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}} \times \frac{1000}{V_o} \\ &= \frac{0,7365g}{63,032\left(\frac{g}{\text{đương lượng gam}}\right)} \times \frac{1000}{250,0mL} = 0,04674 \text{ N} \end{aligned}$$

Nồng độ dung dịch $KMnO_4$ sẽ là:

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4} \times V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}} = \frac{0,04674N \times 10,00mL}{10,22mL} = 0,04573 \text{ N}$$

$$C_{KMnO_4} = 0,04573 \text{ N} \times 31,607 \text{ g/đương lượng gam} = 1,446 \text{ g/L}$$

Cách 2:

Nồng độ dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$ đã pha chế:

$$C_{H_2C_2O_4} = \frac{m_a}{M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}} \times \frac{1000}{V_o} = \frac{0,7365g}{126,065\left(\frac{g}{\text{mol}}\right)} \times \frac{1000}{250,0mL} = 0,02337 \text{ M}$$

Nồng độ dung dịch $KMnO_4$ sẽ là:

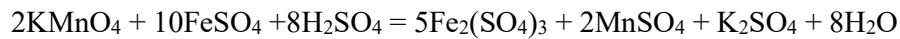
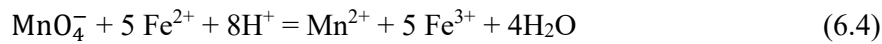
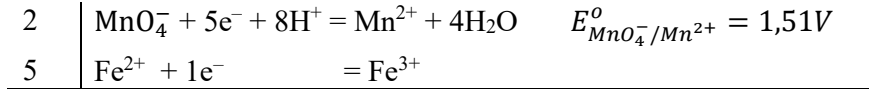
$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \times C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \times V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{2 \times 0,02337\text{M} \times 10,00\text{mL}}{5 \times 10,22\text{mL}} = 9,147 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{KMnO}_4} = 9,147 \cdot 10^{-3} \text{ M} \times 158,034\text{g/mol} = 1,446 \text{ g/L}$$

6.2. Xác định nồng độ dung dịch FeSO₄ bằng KMnO₄

6.2.1. Cơ sở phương pháp

Trong môi trường axit mạnh:

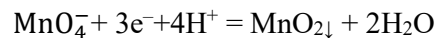


Đặc điểm phản ứng:

Sau điểm tương đương, dư KMnO₄ dung dịch có màu hồng nhạt, không cần chất chỉ thị (phản ứng tự chỉ thị).

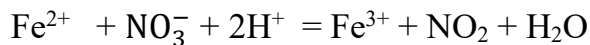
Trong trường hợp dung dịch chuẩn độ quá loãng, chúng ta khó nhận thấy sự đổi màu (có thể mắc phải sai số lớn) thì có thể dùng chất chỉ thị oxy hóa khử.

Môi trường phản ứng: phản ứng diễn ra trong môi trường axit mạnh, nếu môi trường axit không đủ mạnh có thể xảy ra phản ứng:

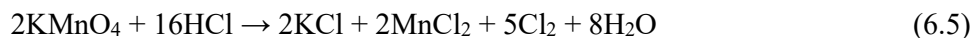


Chúng ta sử dụng hỗn hợp H₂SO₄ và H₃PO₄ để tạo môi trường axit, trong đó H₃PO₄ có vai trò chính là tạo phức [Fe(HPO₄)₂]⁻ không màu với Fe³⁺ làm mất màu vàng của Fe³⁺ được tạo ra trong phản ứng chuẩn độ, giúp cho việc xác định điểm tương đương một cách dễ dàng.

Không chọn HNO₃ làm môi trường vì HNO₃ là chất oxy hóa mạnh, sẽ nhanh chóng oxy hóa Fe²⁺ thành Fe³⁺.



Không chọn HCl làm môi trường vì KMnO₄ oxy hóa được Cl⁻:



(6.4) và (6.5) là phản ứng liên hợp, khi (6.4) xảy ra thì (6.5) xảy ra với tốc độ đáng kể. Nếu (6.5) xảy ra, sẽ tạo ra Cl_2 là một chất oxy hóa:



Như vậy, Fe^{2+} đã bị oxy hóa thành Fe^{3+} với một lượng tương đương lượng Fe^{2+} bị KMnO_4 oxy hóa thành Fe^{3+} . Tức là coi như (6-5) không ảnh hưởng đến phép phân tích. Tuy nhiên, thực tế Cl_2 sinh ra bị bay đi một phần dẫn tới phép chuẩn độ mắc sai số dương. Người ta có thể đưa thêm MnSO_4 vào dung dịch chuẩn độ để giảm thế oxy hóa khử của cặp $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, khi đó

$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} < E_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-}$$

Do vậy, MnO_4^- không thể oxy hóa được ion Cl^- , mà chỉ oxy hóa chọn lọc ion Fe^{2+} .

6.2.2. Cách tiến hành

Tráng rửa dụng cụ

Nạp dung dịch KMnO_4 vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh đến vạch “0” trước khi chuẩn độ

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch FeSO_4 ở mẫu kiểm tra cho vào bình nón, thêm khoảng 5-7 mL dung dịch hỗn hợp hai axit ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) 6N.

Chuẩn độ bằng dung dịch KMnO_4 tới khi dung dịch xuất hiện màu hồng nhạt không mất trong khoảng 30s thì kết thúc chuẩn độ, ghi thể tích KMnO_4 tiêu tốn.

Làm ít nhất ba lần (sai lệch không quá $\pm 0,2$ mL), lấy giá trị trung bình.

6.2.3. Tính toán

Áp dụng định luật tác dụng đương lượng để tính nồng độ của FeSO_4 :

$$N_{\text{FeSO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \times \bar{V}_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{FeSO}_4}}, \quad (\text{N})$$

$$C_{\text{FeSO}_4} = N_{\text{FeSO}_4} \times D_{\text{FeSO}_4} \quad (\text{g/L})$$

Trong đó: $V_{\text{FeSO}_4} = 10,00$ mL

\bar{V}_{KMnO_4} là thể tích KMnO_4 tiêu tốn được tính trung bình từ ba lần thí nghiệm (khi dung dịch có màu phớt hồng)

N_{KMnO_4} là nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn KMnO_4 đã xác định ở phần 6.1

Chúng ta có thể tính nồng độ FeSO_4 theo đơn vị mol/L:

$$C_{\text{FeSO}_4} = \frac{5 \times C_{\text{KMnO}_4} \times \bar{V}_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{FeSO}_4}}, \quad (\text{M})$$

Trong đó: C_{KMnO_4} là nồng độ của KMnO_4 (mol/L)

Ví dụ: Cân 3,2005 g quặng sắt có Fe_2O_3 và các tạp chất trơ khác đem hòa tan trong dung dịch HCl dư được 100,0 ml dung dịch A (sử dụng bình định mức 100,0 mL). Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch A cho mỗi lần thí nghiệm và khử Fe^{3+} bằng Zn hạt đến hoàn toàn (toàn bộ Fe^{3+} chuyển thành Fe^{2+}), sau đó chuẩn độ dung dịch thu được bằng KMnO_4 $9,147 \cdot 10^{-3}$ M trong môi trường ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4$), thấy thể tích tiêu tốn cho ba lần thí nghiệm lần lượt là 8,24; 8,28 và 8,20 mL KMnO_4 . Tính phần trăm Fe_2O_3 trong quặng biết rằng khối lượng mol của Fe_2O_3 là 159,69 g/mol.

Giải:

Phản ứng hòa tan mẫu quặng: $6\text{HCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Phản ứng khử:

$2\text{Fe}^{3+} + \text{Zn} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ (môi trường HCl 1:1, Zn dư, nhiệt độ khoảng 70-80 °C)

Phản ứng chuẩn độ (phương trình 6.4)

\bar{V}_{KMnO_4} : là thể tích KMnO_4 tiêu tốn được tính trung bình từ ba lần thí nghiệm (khi dung dịch có màu phớt hồng)

$$\bar{V}_{\text{KMnO}_4} = \frac{8,24 + 8,28 + 8,20}{3} = 8,24 \text{ mL}$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{5 \times C_{\text{KMnO}_4} \times \bar{V}_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{5 \times 9,147 \cdot 10^{-3} \text{ M} \times 8,24 \text{ ml}}{10,00 \text{ ml}} = 0,0377 \text{ M}$$

Số gam Fe_2O_3 trong mẫu quặng là:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,0377 \text{ M} \times 159,69 \text{ g/mol} \times \frac{100,0 \text{ ml}}{1000} = 0,602 \text{ g}$$

Phần trăm Fe_2O_3 trong quặng là:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_{\text{quặng}}} \times 100 = \frac{0,602 \text{ g}}{3,205 \text{ g}} \times 100 = 18,8\%$$

6.3. Dụng cụ và hóa chất

- Cốc có mỏ 100,0 mL
- Bình nón
- Buret
- Bình định mức 250,0 mL

- Pipet 10 mL
- Ống đong
- Quả bóp cao su
- Dung dịch H_2SO_4 6N
- Dung dịch hỗn hợp ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) 6N
- Dung dịch KMnO_4
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tinh khiết
- Cân phân tích
- Cốc cân hoặc giấy cân
- Đũa thủy tinh
- Dung dịch FeSO_4 (mẫu kiểm tra)

6.4. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu cơ sở phương pháp xác định nồng độ KMnO_4 từ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tại sao dung dịch axit oxalic được chọn là dung dịch chuẩn gốc?

2. Nêu cách tiến hành chuẩn độ xác định nồng độ dung dịch kali permanganat bằng axit oxalic. Giải thích tại sao phải đun nóng dung dịch khi chuẩn độ, nếu không đun nóng thì có phương án sử lý khác không? Tại sao không sử dụng KMnO_4 để pha dung dịch chuẩn gốc?

3. Nêu cách tiến hành chuẩn độ xác định nồng độ Fe^{2+} bằng kali permanganat. Nêu vai trò của axit H_2SO_4 và H_3PO_4 . Thay axit H_2SO_4 bằng axit HCl có được không? Giải thích bằng phương trình phản ứng cụ thể.

Khi chuẩn độ muối Fe^{2+} có lẫn ion Cl^- , thay vì sử dụng hỗn hợp axit H_2SO_4 và H_3PO_4 người ta thường sử dụng hỗn hợp Zimecman (H_2SO_4 , H_3PO_4 và MnSO_4), hãy cho biết vai trò của MnSO_4 trong trường hợp này.

4. Nêu cách tiến hành chuẩn độ xác định nồng độ Fe^{2+} bằng kali permanganat trong môi trường H_2SO_4 , tại sao không được đun nóng dung dịch khi chuẩn độ. Nếu thay axit H_2SO_4 bằng axit HNO_3 có được không? giải thích bằng phản ứng hoá học cụ thể.

5. Chuẩn độ 10,00 ml $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,0200M trong môi trường H_2SO_4 bằng KMnO_4 thấy hết 9,60 mL KMnO_4 . Hãy tính nồng độ KMnO_4 (N, g/L).

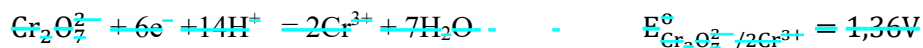
6. Chuẩn độ 10,00 ml FeSO₄ 0,0250M trong môi trường (H₂SO₄ + H₃PO₄) bằng KMnO₄ thấy hết 12,60 ml KMnO₄. Hãy tính nồng độ KMnO₄ (N, g/L).

7. Chuẩn độ 10,00 ml FeSO₄ trong môi trường (H₂SO₄ + H₃PO₄) bằng KMnO₄ 0,0100M thấy hết 11,60 ml KMnO₄. Hãy tính nồng độ KMnO₄ (N, g/L).

8. Cân 0,2005 g quặng sắt có Fe₂O₃ và các tạp chất trơ khác, đem hòa tan trong dung dịch HCl dư được dung dịch A. Khử Fe³⁺ trong dung dịch A bằng Zn hạt đến hoàn toàn (toàn bộ Fe³⁺ chuyển thành Fe²⁺) sau đó chuẩn độ dung dịch thu được bằng KMnO₄ 0,01000M trong môi trường (H₂SO₄+H₃PO₄+MnSO₄) thấy hết 15,60 mL KMnO₄. Tính phần trăm Fe₂O₃ trong quặng.

~~Bài 7. Xác định nồng độ dung dịch Fe³⁺ (khử Fe³⁺ → Fe²⁺) bằng K₂Cr₂O₇.~~

~~Trong dung dịch axit, ion đi cromat là một chất oxy hóa mạnh, nó bị khử về ion Cr³⁺:~~



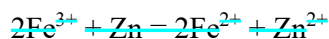
~~Sử dụng K₂Cr₂O₇ có một vài ưu điểm. Trước tiên, nó đủ tinh khiết để pha chế dung dịch chuẩn, là dung dịch ổn định, giá rẻ. Do Cr₂O₇²⁻ có màu vàng và các phức của Cr³⁺ có màu thay đổi từ màu xanh lá mạ đến tím, vì thế các chất chỉ thị với sự thay đổi màu đặc biệt, chẳng hạn như diphenylamin sunfonic axit (E⁰ = 0,85V) hay diphenylbenzidin sunfonic axit (E⁰ = 0,87V) được sử dụng.~~

~~K₂Cr₂O₇ không được sử dụng rộng rãi lắm do tính oxy hóa của nó kém hơn KMnO₄ cũng như Ce⁴⁺. Nó được sử dụng chủ yếu để xác định Fe²⁺ và chuẩn độ gián tiếp.~~

~~7.1. Cơ sở phương pháp~~

~~Sau khi chế hóa mẫu thường sử dụng các axit mạnh có tính oxy hóa, sắt thường ở dạng Fe³⁺. Để xác định hàm lượng sắt, trước hết chúng ta khử Fe³⁺ về Fe²⁺ bằng SnCl₂ hoặc Zn.~~

~~Khử sắt bằng Zn:~~



~~Quá trình khử được thực hiện trong môi trường axit HCl. Vai trò của HCl là phản ứng với Zn tạo hydro mới sinh, đóng vai trò chất khử để khử ion Fe³⁺ về Fe²⁺, HCl phải lấy dư để ngăn không cho Fe²⁺ bị khử thành Fe cũng như tránh sự thủy phân ion Zn²⁺. Ngoài ra HCl tạo phức FeCl₄⁻ có màu vàng đậm, giúp nhận biết thời điểm kết thúc quá trình khử.~~

8.4. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu cơ sở phương pháp xác định nồng độ CuSO_4 bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ theo phương pháp iot-thiosunfat. Tại sao phải pha loãng dung dịch trước khi chuẩn độ?

2. Trình bày quy trình chuẩn độ xác định nồng độ thiosunfat bằng dung dịch kali dicromat 0,05N. Tại sao phải để bình phản ứng trong bóng tối 5 phút? Tại sao phải chuẩn độ ở điều kiện nhiệt độ phòng và chỉ cho chất chỉ thị hồ tinh bột khi lượng iot trong dung dịch còn ít?

3. Trình bày cách xác định nồng độ Cu^{2+} bằng phương pháp iot-thiosunphat, giải thích vai trò của NH_4SCN . Công thức tính toán kết quả.

4. Trình bày cách xác định nồng độ Cu^{2+} bằng phương pháp iot-thiosunphat. Phương pháp này tiến hành trong môi trường gì? Vì sao?

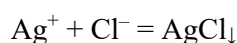
Giải thích vai trò của KI dư.

5. Cho 10,00 ml dung dịch CuSO_4 tác dụng với (KI + NH_4CNS) dư trong môi trường axit yếu CH_3COOH . Sau đó đem chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch chuẩn $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,04250N hết 10,42 ml. Tính nồng độ CuSO_4 (tính ra N, g/L).

Bài 9. Phương pháp chuẩn độ kết tủa: xác định Cl^- bằng AgNO_3

9.1. Cơ sở phương pháp

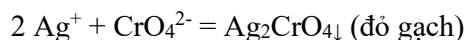
Phản ứng chuẩn độ:



Điểm tương đương được xác định bằng chất chỉ thị K_2CrO_4 (phương pháp Mohr) hoặc chất chỉ thị hấp phụ Fluorescein (phương pháp Fajans) [13].

Phương pháp Mohr:

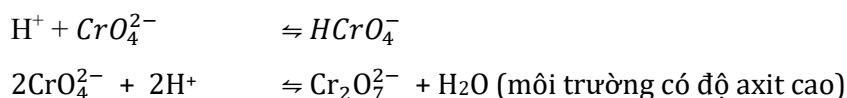
Kali cromat có thể được sử dụng như một chất chỉ thị trong phương pháp bạc để xác định các ion Cl^- , Br^- và CN^- nhờ phản ứng với Ag^+ tạo kết tủa màu đỏ gạch Ag_2CrO_4 tại điểm tương đương hoặc lân cận của điểm tương đương với sai số cho phép.



Căn cứ vào sự xuất hiện kết tủa màu đỏ gạch chúng ta kết thúc chuẩn độ.

Lượng chất chỉ thị cần được sử dụng trong một khoảng nồng độ dựa trên tính toán lý thuyết. Nếu lượng chất chỉ thị K_2CrO_4 cho quá ít thì cần phải có một lượng rất dư Ag^+ để tạo kết tủa Ag_2CrO_4 đỏ gạch, có nghĩa là chuẩn độ đã quá điểm tương đương. Ngược lại, nếu chất chỉ thị K_2CrO_4 cho quá nhiều làm cho dung dịch có màu vàng đậm, khi đó tại điểm tương đương sẽ không nhận ra sự xuất hiện kết tủa đỏ gạch.

Khi sử dụng chất chỉ thị CrO_4^{2-} thì môi trường phải là axit yếu hoặc trung tính, hoặc kiềm yếu (pH = 6,5-8,5) vì ở pH thấp nồng độ ion cromat sẽ giảm do phản ứng:



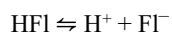
Do đó, trong môi trường axit, nồng độ cromat là quá nhỏ, không đủ để tạo kết tủa màu đỏ gạch. Còn trong môi trường kiềm mạnh sẽ hình thành kết tủa $AgOH$ dễ phân hủy thành oxit Ag_2O màu đen.

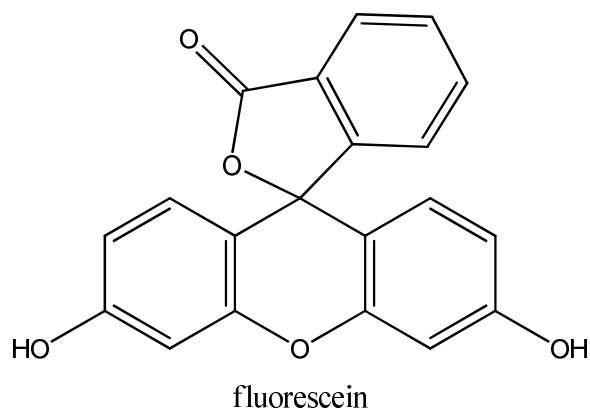
Thông thường, môi trường pH thích hợp thu được khi bão hòa dung dịch chất phân tích với natri hydrogen cacbonat ($NaHCO_3$).

Phương pháp dùng chất chỉ thị hấp phụ fluorescein:

Chất chỉ thị hấp phụ thường là những axit hoặc bazơ hữu cơ yếu có khả năng bị hấp phụ lên bề mặt kết tủa. Màu của chất chỉ thị ở trạng thái tự do khác với màu của chất chỉ thị khi bị hấp phụ lên bề mặt kết tủa.

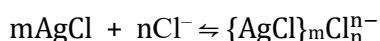
Fluorescein là một axit hữu cơ yếu có $K_a \approx 10^{-6.4}$, là chất chỉ thị huỳnh quang, khi không bị hấp phụ có màu xanh lá cây, khi bị hấp phụ chuyển sang màu hồng.



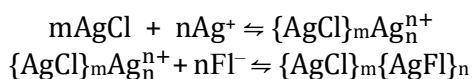


Cơ chế chuyển màu của chất chỉ thị hấp phụ fluorescein

Trước ĐTĐ dung dịch dư Cl^- , hạt keo kết tủa AgCl ưu tiên hấp phụ ion cùng tên Cl^- tạo thành hạt mang điện tích âm $\{\text{AgCl}\}_m\text{Cl}_n^{n-}$ do vậy hạt này không hấp phụ ion fluoresceinate Fl^- , dung dịch vẫn có màu vàng ánh huỳnh quang xanh của Fl^- .



Sau ĐTĐ dung dịch dư Ag^+ , kết tủa AgCl hấp phụ ion cùng tên Ag^+ tạo thành hạt mang điện tích dương $\{\text{AgCl}\}_m\text{Ag}_n^{n+}$, do vậy hạt này hấp phụ được ion Fl^- lên bề mặt làm cho kết tủa nhuộm màu hồng phấn, đồng thời dung dịch bị tắt ánh huỳnh quang xanh



Lưu ý: Chất chỉ thị Fluorescein là một axit hữu cơ yếu có $\text{pK}_a \approx 6,4$, nên pH của dung dịch phải lớn hơn hoặc bằng 6,4 để HFl phân ly đủ làm chất chỉ thị đổi màu rõ rệt, nhưng môi trường cũng không được quá kiềm vì tạo kết tủa $\text{AgOH} \downarrow$ dẫn tới tạo Ag_2O màu đen và ngăn cản xác định điểm cuối của quá trình chuẩn độ.

Khi dùng chất chỉ thị hấp phụ, nồng độ của các halogenua phải nằm trong khoảng 0,0005-0,025M vì nếu dung dịch phân tích quá loãng thì sự chuyển màu của chất chỉ thị không rõ ràng, còn nếu dung dịch khá đặc thì kết tủa bạc halogenua dễ vón cục ở gần điểm tương đương, làm giảm hiệu ứng hấp phụ, gây khó khăn cho việc chuyển màu của chất chỉ thị.

9.2. Cách tiến hành

Phương pháp Morh

Tráng rửa dụng cụ

Nạp dung dịch AgNO₃ vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh đến vạch “0” trước khi chuẩn độ

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch NaCl cho vào bình nón, thêm vào bình nón khoảng 0,5-1 mL dung dịch K₂CrO₄ 5%.

Tiến hành chuẩn độ cho tới khi xuất hiện màu đỏ gạch (*chú ý mỗi khi nhỏ AgNO₃ phải lắc mạnh và đều*). Ghi thể tích AgNO₃ tiêu tốn.

Làm ít nhất 3 lần (sai lệch không quá ±0,2 mL), lấy giá trị trung bình

Phương pháp dùng chất chỉ thị hấp phụ

Tráng rửa dụng cụ

Nạp dung dịch AgNO₃ vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh đến vạch “0” trước khi chuẩn độ.

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch NaCl cho vào bình nón, thêm vào bình nón 2-3 giọt dung dịch fluorescein 0,5%.

Chuẩn độ đến khi kết tủa nhuộm màu hồng phấn và dung dịch tắt ánh huỳnh quang xanh. Ghi thể tích AgNO₃ tiêu tốn.

Làm ít nhất 3 lần (sai lệch không quá ±0,2 mL), lấy giá trị trung bình

9.3. Tính toán

Áp dụng định luật tác dụng đương lượng để tính nồng độ của dung dịch NaCl:

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \times \bar{V}_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}}, \quad (\text{N})$$

$$C_{\text{NaCl}} = N_{\text{NaCl}} \times Đ_{\text{NaCl}} \quad (\text{g/l})$$

Trong đó: $V_{\text{NaCl}} = 10,00 \text{ mL}$

\bar{V}_{AgNO_3} là thể tích AgNO₃ tiêu tốn được tính trung bình từ ba lần thí nghiệm

N_{AgNO_3} là nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn AgNO₃

$Đ_{\text{NaCl}} = 58,442 \text{ g/đương lượng gam}$

Chúng ta có thể tính nồng độ NaCl theo đơn vị mol/L:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times \bar{V}_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}}, \quad (\text{M})$$

Trong đó: C_{AgNO_3} là nồng độ mol/l của dung dịch chuẩn AgNO_3 .

Ví dụ: Chuẩn độ 10,00 mL dung dịch NaCl bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 0,05000 M sử dụng chất chỉ thị hấp phụ fluorescein. Thể tích AgNO_3 tiêu tốn cho ba lần chuẩn độ lần lượt là 9,25; 9,35 và 9,30 mL. Hãy xác định nồng độ của dung dịch NaCl.

Giải:

Thể tích AgNO_3 tiêu tốn trung bình từ ba lần thí nghiệm:

$$\bar{V}_{\text{AgNO}_3} = \frac{9,25+9,35+9,30}{3} = 9,30 \text{ mL}$$

Nồng độ dung dịch NaCl là:

$$C_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times \bar{V}_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}} = \frac{0,05000\text{M} \times 9,30\text{mL}}{10,00\text{mL}} = 0,0465\text{M}$$

$$C_{\text{NaCl}} = 0,0465\text{M} \times 58,442 \text{ g/mol} = 2,72 \text{ g/l}$$

9.4. Dụng cụ và hóa chất

- Cốc có mỏ 100 mL
- Ống đong
- Buret
- Bình nón 100 mL
- Pipet 10 mL
- Quả bóp cao su
- Dung dịch chất chỉ thị fluorescein 0,5%
- Dung dịch chất chỉ thị K_2CrO_4 5%
- Dung dịch phân tích NaCl
- Dung dịch chuẩn AgNO_3 0,05000 M

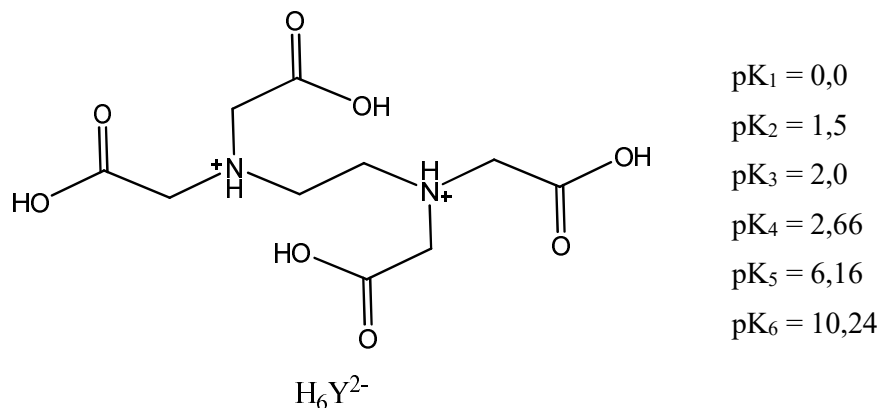
9.5. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu cơ sở phương pháp xác định nồng độ NaCl bằng dung dịch chuẩn AgNO_3 sử dụng chất chỉ thị tạo kết tủa có màu (chất chỉ thị K_2CrO_4). Trình bày các điều kiện về môi trường thí nghiệm, lượng chất chỉ thị lấy quá nhiều hoặc quá ít thì ảnh hưởng thế nào đến kết quả chuẩn độ? Giải thích bằng phương trình phản ứng hóa học.

Bài 11. Chuẩn độ EDTA

EDTA là một đa axit (hexaprotic), như đã được chỉ ra ở công thức H_6Y^{2+} . Các nguyên tử axit là các nguyên tử bị mất đi trong quá trình tạo phức.

Bốn giá trị pK đầu tiên áp dụng cho bốn proton của nhóm cacbonyl và hai giá trị pK còn lại là cho hai proton của amoni. Dạng không mang điện tích của axit là tetraprotic, với công thức là H_4Y .



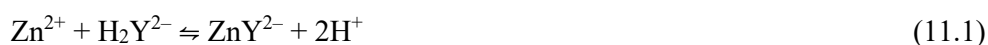
EDTA ở dạng axit tan rất kém ở trong nước. Độ tan của nó chỉ giới hạn 0,5g/L ở nhiệt độ phòng và dung dịch có pH = 2,7. Việc trung hòa EDTA bằng các bazơ chẳng hạn như amoniac, etylen diamin hay NaOH sẽ tạo ra các muối và cải thiện độ tan của EDTA ở trong nước [11]. Do đó, tác nhân được sử dụng phổ biến trong hóa phân tích là ở dạng muối hai natri $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (complexon III).

Complexon III ký hiệu là Na_2H_2Y (372,25 g/mol). Đây là chất có đủ tinh khiết để làm dung dịch chuẩn. Sấy ở 80 °C trong 1 giờ, để nguội trong bình hút ẩm, cân chính xác hòa tan trong nước và định mức bằng nước cất đến vạch bình định mức. Nếu pha có nồng độ tương đối chính xác, ta có thể chuẩn độ lại bằng dung dịch chuẩn $ZnSO_4$.

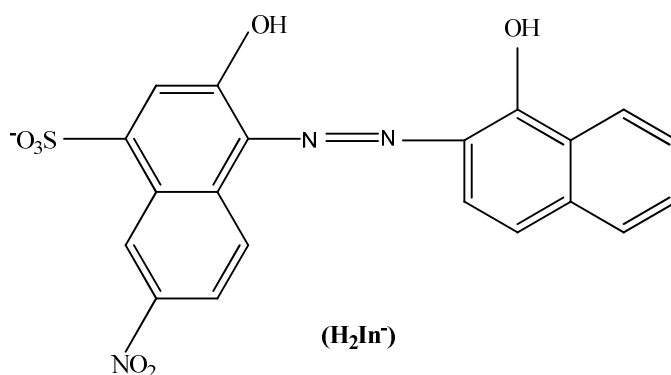
11.1. Xác định nồng độ complexon III bằng dung dịch chuẩn $ZnSO_4$

11.1.1. Cơ sở phương pháp

Phản ứng chuẩn độ:



Sử dụng chất chỉ thị tạo phức Eriocromden T (ETOO) ký hiệu là H₃Ind



Màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào pH:

Ở pH < 6 ETOO phân ly dạng H₂Ind⁻, có màu đỏ

Ở pH = 7-11 ETOO phân ly dạng HInd²⁻, có màu xanh trong

Ở pH > 11,6 ETOO phân ly dạng Ind³⁻, có màu vàng da cam

Tiến hành phản ứng trong dung dịch đệm để đảm bảo sự đổi màu của chất chỉ thị. Dung dịch đệm được sử dụng là NH₄OH+NH₄Cl, với dung dịch đệm này miền pH của dung dịch duy trì trong khoảng từ 8-10 và đảm bảo hằng số bền có điều kiện của phức tạo bởi ion kim loại và complexon III là đủ lớn để phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Ở pH = 8-10:



(xanh trong) *(hồng tím)*



(hồng tím) *(không màu)* *(xanh trong)*

Trước khi chuẩn độ, một lượng nhỏ chất chỉ thị ETOO được thêm vào dung dịch không màu Zn²⁺ để tạo ra một lượng nhỏ phức màu đỏ. Khi complexon III được thêm vào, đầu tiên nó phản ứng với Zn²⁺ tự do. Khi hết Zn²⁺ tự do, complexon III thêm vào để thay thế chất chỉ thị HInd²⁻ trong phức màu đỏ ZnInd⁻. Sự thay đổi từ màu đỏ của phức ZnInd⁻ sang màu xanh của HInd²⁻ ở trạng thái tự do là dấu hiệu để kết thúc chuẩn độ.

11.1.2. Cách tiến hành

Tráng rửa dụng cụ

Nạp dung dịch complexon III vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh đến vạch “0” trước khi chuẩn độ.

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch $ZnSO_4$ cho vào bình nón, thêm vào bình nón khoảng 5-7 mL dung dịch đệm ($NH_4Cl + NH_3$), thêm một ít chất chỉ thị ETOO, lắc đều đến khi dung dịch có màu hồng tím.

Tiến hành chuẩn độ bằng complexon III cho tới khi toàn bộ màu hồng tím chuyển sang màu xanh trong, ghi thể tích complexon III tiêu tốn.

Làm ít nhất 3 lần (sai lệch không quá $\pm 0,2$ mL), lấy giá trị trung bình

10.1.3. Tính toán

Nồng độ complexon III được tính theo định luật tác dụng đương lượng:

$$N_{\text{complexon III}} = \frac{N_{ZnSO_4} \times V_{ZnSO_4}}{\bar{V}_{\text{complexon III}}}, \quad (N)$$

Trong đó: $V_{ZnSO_4} = 10,00$ ml

$\bar{V}_{\text{complexon III}}$: là thể tích complexon III tiêu tốn được tính trung bình từ ba lần thí nghiệm (khi chất chỉ thị chuyển từ màu hồng tím sang xanh trong)

N_{ZnSO_4} là nồng độ đương lượng của dung dịch chuẩn $ZnSO_4$

$$N_{ZnSO_4} = 2 \times C_{ZnSO_4}$$

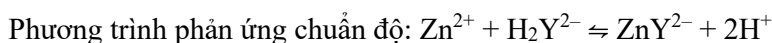
C_{ZnSO_4} là nồng độ mol/L của dung dịch $ZnSO_4$

Chúng ta có thể tính nồng độ complexon III theo đơn vị mol/L:

$$C_{\text{complexon III}} = \frac{C_{ZnSO_4} \times V_{ZnSO_4}}{\bar{V}_{\text{complexon III}}}, \quad (M)$$

Ví dụ: Chuẩn độ 10,00 mL $ZnSO_4$ 0,02500M bằng complexon III trong môi trường đệm (NH_4^+ , NH_3), pH = 10, sử dụng chất chỉ thị eriocrom đen T. Khi chất chỉ thị này đổi màu, thể tích EDTA tiêu tốn trong các lần thí nghiệm lần lượt là: 10,02; 10,04 và 10,06 mL. Hãy xác định nồng độ complexon III (tính ra đơn vị N và M).

Giải:



Thể tích complexon III tiêu tốn trung bình từ ba lần thí nghiệm:

$$\bar{V}_{\text{complexon III}} = \frac{10,02+10,04+10,06}{3} = 10,04 \text{ mL}$$

Nồng độ complexon III (M) là:

$$C_{\text{complexon III}} = \frac{C_{\text{ZnSO}_4} \times V_{\text{ZnSO}_4}}{\bar{V}_{\text{complexon III}}} = \frac{0,02500M \times 10,00\text{mL}}{10,04\text{mL}} = 0,02490M$$

Nồng độ complexon III (N) là:

$$N_{\text{complexon III}} = \frac{N_{\text{ZnSO}_4} \times V_{\text{ZnSO}_4}}{\bar{V}_{\text{complexon III}}} = \frac{(2 \times 0,02500)N \times 10,00\text{mL}}{10,04\text{mL}} = 0,04980N$$

11.2. Xác định độ cứng của nước bằng complexon III

Độ cứng của nước là tổng nồng độ ion kim loại kiềm thổ (nhóm II) trong nước. Bởi vì nồng độ của ion Ca^{2+} , Mg^{2+} thường lớn hơn rất nhiều các kim loại kiềm thổ khác, độ cứng chung của nước có thể định nghĩa là số mili đương lượng gam Ca^{2+} và Mg^{2+} trong một lít nước. Nước có độ cứng nhỏ hơn 60 mg CaCO_3/L có thể coi là nước mềm. Nếu độ cứng lớn hơn 270 mg/l, nước được cho là cứng. Độ cứng riêng đề cập đến nồng độ của mỗi ion kim loại kiềm thổ trong nước.

11.2.1. Cơ sở phương pháp

Phản ứng chuẩn độ:

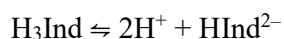


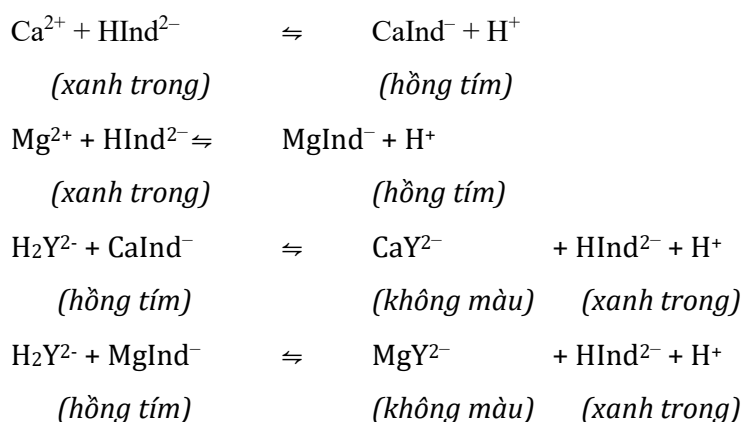
Xác định độ cứng chung của nước

Sử dụng chất chỉ thị tạo phức Eriocromđen T (ETOO)

Tiến hành phản ứng trong dung dịch đệm để đảm bảo sự đổi màu của chất chỉ thị. Dung dịch đệm được sử dụng là $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$, với dung dịch đệm này miền pH của dung dịch duy trì trong khoảng từ 8-10 và đảm bảo hằng số bền có điều kiện của phức tạo bởi ion kim loại và complexon III là đủ lớn để phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Ở pH = 8-10:

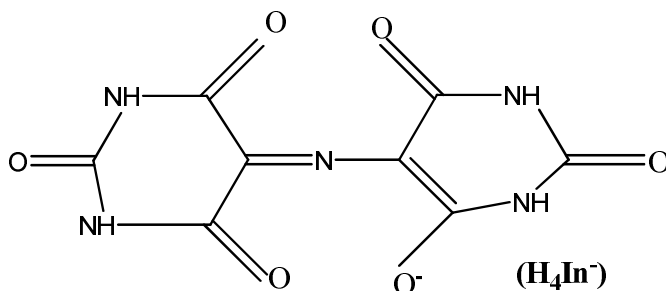




Trước khi chuẩn độ, một lượng nhỏ chất chỉ thị ETOO được thêm vào mẫu nước phân tích Ca^{2+} và Mg^{2+} để tạo ra một lượng nhỏ phức màu đỏ. Khi complexon III được thêm vào, đầu tiên nó phản ứng với Ca^{2+} và Mg^{2+} tự do. Khi hết Ca^{2+} và Mg^{2+} tự do, complexon III thêm vào để thay thế chất chỉ thị HInd^{2-} trong phức màu đỏ CaInd^- và MgInd^- . Sự thay đổi từ màu đỏ của phức CaInd^- và MgInd^- sang màu xanh của HInd^{2-} ở trạng thái tự do là dấu hiệu để kết thúc chuẩn độ.

Xác định Ca^{2+} trong nước

Sử dụng chất chỉ thị murexit. Trong môi trường axit mạnh anion H_4In^- có công thức cấu tạo như sau:



Murexit là đa axit có $\text{pK}_{a1} = 0$; $\text{pK}_{a2} = 9,2$; $\text{pK}_{a3} = 10,9$; nên màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào pH của dung dịch.

Ở $\text{pH} < 9,2$: Murexit phân ly dạng H_4In^- , có đỏ tím (red-violet).

Ở $\text{pH} = 9,2-10,9$: Murexit phân ly dạng H_3In^{2-} , có màu tím hoa cà (violet).

Ở $\text{pH} > 10,9$: Murexit phân ly dạng H_2In^{3-} , có màu xanh tím (blue).

Murexit tạo phức màu đỏ với Ca^{2+} :



Trước khi chuẩn độ, 5 mL NaOH 2N được thêm vào mẫu nước phân tích (100 mL) để kết tủa hết Mg^{2+} ở dạng $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ không thể tiếp cận với EDTA. Sau đó một ít chất chỉ thị murexit được thêm vào để tạo ra một lượng nhỏ phức màu đỏ với Ca^{2+} . Khi complexon III được thêm vào, đầu tiên nó phản ứng với Ca^{2+} . Khi hết Ca^{2+} tự do, complexon III thêm vào để thay thế chất chỉ thị murexit trong phức màu đỏ CaIn^{3-} . Sự thay đổi từ màu đỏ của phức CaIn^{3-} sang màu tím hóa cà ở trạng thái tự do của chất chỉ thị là dấu hiệu để kết thúc chuẩn độ.

11.2.2. Cách tiến hành

Xác định độ cứng chung của nước

Nạp dung dịch complexon III vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh đến vạch “0” trước khi chuẩn độ.

Lấy chính xác 100 mL dung dịch nước cần phân tích cho vào bình nón, thêm vào bình nón khoảng 5-7 mL dung dịch đệm ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$), thêm một ít chất chỉ thị ETOO, lắc đều đến khi dung dịch có màu hồng tím.

Tiến hành chuẩn độ bằng complexon III cho tới khi toàn bộ màu hồng tím chuyển sang màu xanh trong, ghi thể tích complexon III tiêu tốn.

Làm ít nhất 3 lần (sai lệch không quá $\pm 0,2$ ml), lấy giá trị trung bình

Xác định Ca^{2+} trong nước

Nạp dung dịch complexon III vào buret, đuổi hết bọt khí, chỉnh đến vạch “0” trước khi chuẩn độ.

Lấy chính xác 100,0 mL dung dịch nước cần phân tích cho vào bình nón, thêm vào bình nón khoảng 5 mL dung dịch NaOH 2N, thêm một ít chất chỉ thị murexit, lắc đều đến khi dung dịch có màu đỏ.

Tiến hành chuẩn độ bằng complexon III cho tới khi toàn bộ màu đỏ chuyển sang tím hoa cà, ghi thể tích complexon III tiêu tốn.

Làm ít nhất 3 lần (sai lệch không quá $\pm 0,2$ mL), lấy giá trị trung bình

11.2.3. Tính toán

Độ cứng chung của nước:

$$H_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} = N_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} \times 1000 = \frac{N_{\text{complexon III}} \times \bar{V}_{\text{complexon III}}}{V_{\text{nước phân tích}}} \times 1000 \quad (\text{mN})$$

$$H_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} = 100 \times C_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} \times 1000 = 100 \times \frac{C_{\text{complexon III}} \times \bar{V}_{\text{complexon III}}}{V_{\text{nước phân tích}}} \times 1000 \quad (\text{mg CaCO}_3 / \text{lít})$$

Độ cứng riêng của nước:

$$H_{Ca^{2+}} = N_{Ca^{2+}} \times 1000 = \frac{N_{\text{complexon III}} \times V_{\text{complexon III}}}{V_{\text{nước phân tích}}} \times 1000 \quad (\text{mN})$$

$$H_{Ca^{2+}} = 100 \times C_{Ca^{2+}} \times 1000 = 100 \times \frac{C_{\text{complexon III}} \times V_{\text{complexon III}}}{V_{\text{nước phân tích}}} \times 1000 \quad (\text{mg CaCO}_3 / \text{lít})$$

Trong đó: $V_{\text{nước phân tích}} = 100,0 \text{ mL}$

$\bar{V}_{\text{complexon III}}$ là thể tích complexon III tiêu tốn được tính trung bình từ ba lần thí nghiệm

$N_{\text{complexon III}}$ và $C_{\text{complexon III}}$ lần lượt là nồng độ đương lượng và nồng độ mol của dung dịch complexon III được xác định ở phần 11.1

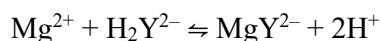
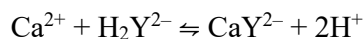
Ví dụ: Để xác định độ cứng chung của nước người ta chuẩn độ 100,0 mL nước cần phân tích bằng complexon III 0,04980N trong môi trường đệm (NH_4^+ , NH_3), pH = 10, sử dụng chất chỉ thị eriocrom đen T. Khi chất chỉ thị này đổi màu, thể tích complexon III tiêu tốn lần lượt cho ba lần thí nghiệm là: 4,65; 4,70 và 4,60 mL.

Để xác định độ cứng riêng của nước, người ta lấy 100,0 mL nước cần phân tích, cho kết tủa Mg^{2+} trong mẫu nước bằng NaOH 2N (pH của dung dịch phân tích khoảng 12). Sau đó chuẩn độ mẫu nước phân tích bằng complexon III có mặt chất chỉ thị murexit. Khi chất chỉ thị này đổi màu, thể tích complexon III tiêu tốn lần lượt cho ba lần thí nghiệm là: 2,65; 2,70 và 2,60 mL.

Hãy xác định độ cứng chung và độ cứng riêng của nước. Tính nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} ra đơn vị mg/L. Cho biết $M_{\text{Ca}} = 40,078 \text{ g/mol}$ và $M_{\text{Mg}} = 24,305 \text{ g/mol}$.

Giải:

Các phản ứng chuẩn độ:



Thể tích complexon III trung bình khi chất chỉ thị eriocrom đen T đổi màu là:

$$\bar{V}_{\text{complexon III}} = \frac{4,65+4,70+4,60}{3} = 4,65 \text{ mL}$$

Độ cứng chung của nước:

$$\begin{aligned} H_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}} &= N_{\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}} \times 1000 = \frac{N_{\text{complexon III}} \times \bar{V}_{\text{complexon III}}}{V_{\text{nước phân tích}}} \times 1000 \\ &= \frac{0,04980 \text{N} \cdot 4,65 \text{mL}}{100,0} \times 1000 = 2,32 \text{ mN} \end{aligned}$$

Thể tích complexon III trung bình khi chất chỉ thị murexit đổi màu là:

$$\bar{V}_{\text{complexon III}} = \frac{2,65+2,70+2,60}{3} = 2,65 \text{ mL}$$

Độ cứng riêng của nước

$$\begin{aligned} H_{\text{Ca}^{2+}} &= N_{\text{Ca}^{2+}} \times 1000 = \frac{N_{\text{complexon III}} \times V_{\text{complexon III}}}{V_{\text{nước phân tích}}} \times 1000 \\ &= \frac{0,04980 \text{N} \times 2,65 \text{ml}}{100,0} \times 1000 = 1,32 \text{ mN} \end{aligned}$$

$$\text{Nồng độ của Ca}^{2+}: C_{\text{Ca}^{2+}} = 1,32 \text{mN} \times \frac{40,078}{2} \left(\frac{\text{g}}{\text{đương lượng gam}} \right) = 26,5 \text{ mg/L}$$

$$\text{Nồng độ của Mg}^{2+}: C_{\text{Mg}^{2+}} = (2,32 - 1,32) \text{mN} \times \frac{24,305}{2} \left(\frac{\text{g}}{\text{đương lượng gam}} \right) = 12,2 \text{ mg/L}$$

11.3. Dụng cụ và hóa chất

- Cốc có mỏ 100 ml
- Ống đong
- Buret
- Bình nón 100 ml
- Bình nón 250 ml
- Pipet 10 ml
- Bình định mức 100 ml
- Quả bóp cao su
- Dung dịch NaOH 2N
- Dung dịch đệm (NH₃ + NH₄Cl)
- Chất chỉ thị eriocrom đen T (ETOO)
- Chất chỉ thị murexit
- Dung dịch complexon III
- Dung dịch chuẩn ZnSO₄ 0,02500M

- Mẫu nước cần phân tích

11.4. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu cách tiến hành thí nghiệm xác định lại nồng độ dung dịch Complexon III bằng dung dịch $ZnSO_4$.

Nêu công thức tính.

Quá trình chuẩn độ được thực hiện ở môi trường pH nào? Giải thích.

2. Nêu cách tiến hành thí nghiệm xác định lại nồng độ dung dịch Complexon III bằng dung dịch $ZnSO_4$. Trình bày cơ chế chuyển màu của chất chỉ thị (viết phương trình phản ứng), tại sao phải sử dụng dung dịch đệm để duy trì pH ổn định trong suốt quá trình chuẩn độ?

3. Trình bày cách xác định độ cứng riêng phần Ca^{2+} và Mg^{2+} trong mẫu nước. Công thức tính toán kết quả. Tại sao phải sử dụng chất chỉ thị murexit khi chuẩn độ Ca^{2+} , có thể dùng ETOO được không?

4. Chuẩn độ 10,00 ml dung dịch $ZnSO_4$ 0,0250 M bằng dung dịch EDTA thấy tiêu tốn hết 11,50 ml. Tính nồng độ EDTA (N).

Sau đó sử dụng dung dịch EDTA này để xác định độ cứng chung của nước. Khi chuẩn độ 100,0 ml nước với chất chỉ thị Eriocrom đen T trong môi trường đệm pH = 10 có chất trợ tạo phức NH_3 thấy tiêu tốn 5,20 ml EDTA. Khi chuẩn độ cũng 100,0 ml mẫu nước trên ở môi trường pH = 12, không có mặt chất trợ tạo phức, sử dụng chất chỉ thị Murexit thấy tiêu tốn 2,7 mL. Hãy viết các phương trình chuẩn độ và tính độ cứng chung của nước và hàm lượng g/L của Ca^{2+} và Mg^{2+} trong mẫu nước phân tích.

Bài 12. Phương pháp phân tích khối lượng

Phương pháp phân tích khối lượng dựa trên kết quả đo khối lượng là tín hiệu cho biết thành phần của mẫu phân tích [9].

Phương pháp phân tích khối lượng truyền thống liên quan đến chuyển nguyên tố, ion hay gốc thành hợp chất ổn định, tinh khiết mà hợp chất này có thể thích hợp cho việc cân khối lượng trực tiếp hay chuyển hóa thành các dạng hợp chất khác mà có thể dễ dàng phân tích định lượng. Khối lượng của nguyên tố, ion hay gốc sau đó được tính từ công thức đã biết của hợp chất và mối liên quan giữa khối lượng nguyên tử và các nguyên tố hợp thành.

Có thể đề cập tới những lý do mà phương pháp pháp phân tích khối lượng vẫn được sử dụng, mặc dù nhược điểm cơ bản trong mọi trường hợp là tốn thời gian:

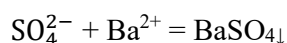
- Là một phương pháp có độ chính xác khi sử dụng cân phân tích hiện đại.
- Các nguyên nhân gây sai số có thể dễ dàng kiểm tra, từ phần nước lọc có thể kiểm tra sự kết tủa hoàn toàn hay chưa và có thể kiểm tra sự có mặt của các tạp chất trong kết tủa.
- Là phương pháp đúng tuyệt đối, chúng ta có thể đo trực tiếp mà không phải thiết lập đường chuẩn.
- Các thiết bị liên quan dùng cho phép xác định không đắt tiền, các khoản đắt tiền nhất là lò nung và một vài chén Pt.

Phương pháp phân tích khối lượng là một phương pháp phân tích vĩ lượng, thường dùng để so sánh với nhiều quá trình phân tích định lượng khác. Với kết quả có độ chính xác cao, thậm chí với điều kiện phòng thí nghiệm thường, nó có độ lặp lại kết quả trong khoảng 0,3-0,5%.

12.1. Xác định SO_4^{2-}

12.1.1. Cơ sở phương pháp

SO_4^{2-} được kết tủa từ dung dịch với một lượng dư Ba^{2+}

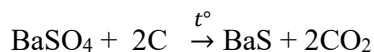


Lọc rửa kết tủa thu được kết tủa BaSO_4 sạch, sấy khô và nung đến khối lượng không đổi. Từ khối lượng của BaSO_4 suy ra nồng độ của SO_4^{2-} .

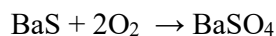
Lưu ý:

+ BaSO_4 là kết tủa tinh thể, các điều kiện tiến hành kết tủa tuân theo các điều kiện tối ưu của kết tủa tinh thể: tiến hành kết tủa từ dung dịch và thuốc thử loãng, quá trình thêm thuốc thử chậm, khuấy đều (*giảm độ bão hòa cục bộ dung dịch*), kết tủa từ dung dịch nóng (*mục đích làm tăng độ tan s*), hạt bé tan ra, hạt lớn tiếp tục lớn. Thêm H^+ vào dung dịch để tăng độ tan của kết tủa. Kết tủa xong, đun trên bếp – quá trình làm muối kết tủa, kết tủa hoàn chỉnh và lớn lên, thời gian 1h, 2h, ..., 8h... đem lọc rửa. Rửa hết Cl^- (*BaCl₂ là chất ít bay hơi, nếu chưa rửa sạch nó sẽ lẫn trong BaSO₄ làm sai kết quả phân tích*).

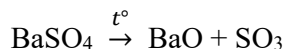
+ Trong quá trình tro hóa trên bếp điện có thể xảy ra sự khử BaSO₄ bởi C



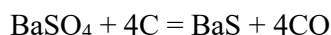
Sai số này có thể khắc phục được nếu đốt nóng lâu kết tủa trong không khí:



Không nung kết tủa ở nhiệt độ quá cao vì có thể xảy ra sự phân hủy BaSO₄



Nhưng kết tủa dễ dàng bị khử thành dạng sunfit ở nhiệt độ khoảng 600 °C bởi C của giấy lọc:



Quá trình khử này có thể tránh được nếu khi tro hóa giấy lọc không có ngọn lửa, sau đó để cacbon cháy chậm ở nhiệt độ thấp với lượng dư không khí và khi có đủ không khí thì BaS chuyển hóa thành BaSO₄.

12.1.2. Cách tiến hành

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch chứa SO₄²⁻ cho vào cốc có mỏ 250 mL, thêm 3-4 mL dung dịch HCl 2N, 2-3 mL dung dịch axit picric 1%, pha thêm nước cất đến 120 mL, đun cốc chứa dung dịch đến khoảng 70°C.

Lấy khoảng 5 mL BaCl₂ cho vào cốc có mỏ 100 mL, thêm nước cất đến khoảng 50 mL, đun đến 70-80 °C.

Rót từ từ BaCl₂ theo đũa thủy tinh, tiến hành kết tủa đến hoàn toàn. Để kiểm tra xem kết tủa đã hoàn toàn hay chưa, đợi kết tủa lắng xuống, rót dung dịch BaCl₂ theo thành cốc xuống dung dịch đang kết tủa, quan sát tại phần trong suốt tiếp xúc giữa hai dung dịch, nếu không thấy vẩn đục thì kết tủa được coi là hoàn toàn.

Đun cách thủy cốc khoảng 1h, lọc rửa kết tủa (*rửa hết Cl⁻, kiểm tra bằng cách lấy một ít nước lọc ở cuống phễu cho vào một cốc sạch trong suốt chứa một vài giọt dung dịch AgNO₃, nếu không thấy vẩn đục thì quá trình rửa được coi là đã sạch Cl⁻*).

Khi lọc cần có phễu thủy tinh, giấy lọc và đũa thủy tinh. Gấp đôi rồi gấp tư tờ giấy lọc. Đặt tờ giấy lọc theo hình vòng cung rồi tách ba lớp giấy thành hình nón (*xem cách gấp giấy lọc ở bài 1*). Đặt tờ giấy lọc vào phễu. Nhỏ vài giọt nước cho thấm ướt tờ giấy. Đổ chất lỏng từ từ theo đũa thủy tinh.

Chuyển giấy lọc chứa kết tủa vào chén nung. Thực hiện tro hóa trên bếp điện.

Nung kết tủa ở nhiệt độ 800 °C khoảng 30 phút, lấy ra bình hút ẩm, để nguội, cân ghi khối lượng BaSO₄. Thực hiện lại thao tác cho tới khối lượng không đổi.

12.1.3. Tính toán

$$m_{\text{BaSO}_4} = m_0 - m_1$$

m_0 : khối lượng của chén trước khi nung, g

m_1 : khối lượng của chén và kết tủa sau khi nung, g

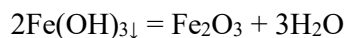
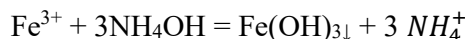
$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{m_{\text{BaSO}_4}(\text{g})}{M_{\text{BaSO}_4} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times V_{\text{SO}_4^{2-}}(\text{ml})} \times 1000 \quad , \text{ mol/l}$$

$V_{\text{SO}_4^{2-}}$: thể tích của SO_4^{2-} đã lấy ở dung dịch cần phân tích đem kết tủa, ml

12.2. Xác định Fe³⁺

12.2.1. Cơ sở phương pháp

Fe³⁺ được kết tủa từ dung dịch với một lượng dư NH₄OH



Lọc rửa kết tủa thu được kết tủa Fe(OH)₃ sạch, sấy khô và nung ở 800°C đến khối lượng không đổi. Từ khối lượng của dạng cân Fe₂O₃ suy ra nồng độ của Fe³⁺.

Lưu ý: Không thể thay dung dịch NH₄OH bằng dung dịch NaOH vì trong quá trình rửa không thể rửa hết ion Na⁺, mà khi nung hợp chất của Na⁺ không hóa hơi hoàn toàn, do đó sau khi nung vẫn còn lẫn hợp chất của Na⁺ trong dạng cân.

Lưu ý: Fe(OH)₃ là kết tủa vô định hình, các điều kiện tiến hành kết tủa tuân theo các điều kiện tối ưu của kết tủa vô định hình:

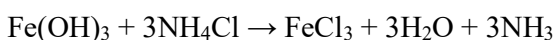
Yêu cầu:

- Tạo kết tủa có độ chắc nhất định. Dung dịch phân tích và thuốc thử tương đối đặc, nóng sẽ thu được kết tủa chắc không xốp
- Kết tủa ít bị nhiễm bẩn. Quá trình thêm thuốc thử nhanh, khuấy đều, kết tủa từ dung dịch nóng (*để làm giảm quá trình hấp phụ tạp chất*).

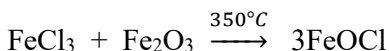
- Tránh tạo keo (*tích số tan của Fe(OH)₃ bé dễ tạo keo*), kích thước của hạt keo nhỏ dễ chui qua giấy lọc lúc lọc rửa. (*Kích thước của hạt keo trong khoảng 1-100 nm, thông thường thì giấy lọc giữ lại những hạt có kích thước khoảng từ 10 μm*) [1]. Do vậy, tiến hành kết tủa khi có chất điện ly mạnh. Trong bài thí nghiệm, NH₄NO₃ là chất điện ly mạnh giúp ngăn ngừa sự tạo hệ keo và đẩy nhanh quá trình đông tụ kết tủa vô định hình. Nếu trong khi nung kết tủa có sinh ra Fe₃O₄ thì sự có mặt của NH₄NO₃ với vai trò chất oxi hóa sẽ oxi hóa hoàn toàn Fe₃O₄ thành Fe₂O₃. Có thể thay NH₄NO₃ bằng các chất khác nhưng phải đảm bảo 2 điều kiện: là chất điện ly mạnh và bay hơi hoàn toàn khi nung, ví dụ như NH₄Cl, tuy nhiên chất này không có khả năng oxi hóa Fe₃O₄ thành Fe₂O₃ như NH₄NO₃.

- Sau khi kết tủa xong phải pha loãng bằng nước cất và lọc ngay (*thể tích dung dịch tăng, nồng độ tạp chất giảm, quá trình hấp phụ phụ thuộc nồng độ tạp chất*), không ngâm lâu tránh hiện tượng kết tủa sau.

Phải rửa hết ion Cl⁻ vì nếu trong kết tủa Fe(OH)₃ có lẫn ion Cl⁻ dưới dạng NH₄Cl thì khi nung nóng sẽ tạo hợp chất FeCl₃ dễ bay hơi (do tạo dimer Fe₂Cl₆), làm mất đáng kể lượng Fe có trong kết tủa



Ngoài ra, khi nung nóng Fe₂O₃ có sự có mặt của FeCl₃ xảy ra phản ứng



12.2.2. Cách tiến hành

Đun sôi khoảng 100 mL nước cất.

Chuẩn bị dung dịch NH₄NO₃ 2% nóng.

Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch chứa FeCl₃ cho vào cốc có mỏ 250 mL, thêm 3-4 mL dung dịch HNO₃ 2N. Đun cốc chứa dung dịch đến khoảng 70-80°C (*không đun nóng quá vì bay hơi FeCl₃*).

Lấy khoảng 10 mL NH₄OH cho vào cốc có mỏ 100 mL (*không đun nóng!*). Rót nhanh dung dịch NH₄OH vào dung dịch FeCl₃ đang nóng, khuấy liên tục (thực hiện trong tủ hút), rót thêm 100 mL nước nóng, đặt lên bếp khuấy nhẹ và đun nóng lại.

Đem cốc phản ứng về vị trí làm việc, đợi kết tủa lắng rồi lọc ngay. Quá trình lọc là lọc gạn và nóng, gạn lấy phần kết tủa để rửa tiếp, phần nước lọc được đi qua phễu lọc. Kết tủa còn lại trong cốc được đem rửa tiếp bằng dung dịch nóng NH₄NO₃ 2% mỗi lần khoảng 20 mL đến khi hết ion Cl⁻ (Dùng vài giọt dung dịch sau cuống phễu cho vào cốc có mỏ đựng vài giọt dung dịch AgNO₃, nếu thấy dung dịch không bị vẩn đục là được).

Sau khi đã rửa hết ion Cl^- , chuyển kết tủa vào giấy lọc, vét cho sạch kết tủa ở đĩa thủy tinh và cốc, để giấy lọc ráo nước, chuyển cả kết tủa và giấy lọc vào chén sứ đã nung và cân trước, sấy khô.

Tro hóa trên bếp điện (hoặc ở phía ngoài lò nung)

Nung ở nhiệt độ $800\text{ }^\circ\text{C}$ khoảng 30 phút, lấy ra bình hút ẩm, để nguội, cân ghi khối lượng Fe_2O_3 . Thực hiện lại thao tác cho tới khối lượng không đổi.

12.2.3. Tính toán

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_0 - m_1$$

m_0 : khối lượng của chén trước khi nung, g

m_1 : khối lượng của chén và Fe_2O_3 sau khi nung, g

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{2 \times m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(\text{g})}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(\frac{\text{g}}{\text{mol}}) \times V_{\text{Fe}^{3+}}(\text{ml})} \times 1000 \quad , \text{ mol/L}$$

$V_{\text{Fe}^{3+}}$: thể tích của Fe^{3+} đã lấy ở dung dịch cần phân tích đem kết tủa, mL

12.3. Dụng cụ và hóa chất

- Cốc có mỏ 100 mL
- Cốc có mỏ 250 mL
- Đĩa thủy tinh
- Ống đong
- Bếp điện
- Chén nung
- Cân phân tích
- Lò nung
- Giấy lọc
- Phễu lọc
- Bình nón 250 mL
- Pipet 10 mL
- Quả bóp cao su
- Dung dịch axit picric 1%
- Dung dịch AgNO_3 0,05N
- Dung dịch axit HCl 2N
- Dung dịch NH_4NO_3 2%

- Dung dịch NH_4OH
- Dung dịch cần phân tích FeCl_3
- Dung dịch cần phân tích SO_4^{2-}
- Dung dịch BaCl_2

12.4. Câu hỏi ôn tập

1. Nêu cách tiến hành thí nghiệm xác định nồng độ ion Fe^{3+} theo phương pháp phân tích khối lượng.

Trình bày các điều kiện để thu được kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tốt nhất. Vai trò của axit HNO_3 và NH_4NO_3 .

Tại sao phải rửa hết Cl^- ?

Trình bày cách xử lý chén nung trước khi đem nung với kết tủa.

Trình bày vai trò của NH_4NO_3 . Có thể thay NH_4NO_3 bằng chất nào khác?

Nếu thay dung dịch NH_3 bằng dung dịch NaOH để kết tủa Fe^{3+} có được không? Vì sao?

Cho biết ưu điểm và nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng so với phương pháp phân tích thể tích.

2. Nêu cách tiến hành thí nghiệm xác định nồng độ ion SO_4^{2-} theo phương pháp phân tích khối lượng.

Cho biết vai trò của axit HCl và axit picric.

Tại sao phải rửa hết Cl^- ?

Trình bày các điều kiện tro hóa và nung kết tủa.

Giải thích việc nung đến khối lượng không đổi.

3. Sắt từ là loại khoáng có công thức là Fe_3O_4 hay $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Lấy 1,1324g mẫu quặng sắt từ hòa tan trong axit HCl đặc, thu được dung dịch chứa Fe^{2+} và Fe^{3+} . Axit HNO_3 được thêm vào để chuyển hóa toàn bộ hỗn hợp sắt thu được về dạng Fe^{3+} . Sau đó Fe^{3+} được kết tủa dưới dạng $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bằng cách sử dụng NH_3 . Sau khi lọc rửa, kết tủa được nung ở nhiệt độ cao và thu được 0,5394g Fe_2O_3 tinh khiết (159,69 g/mol). Tính:

A. Phần trăm Fe ($M = 55,847$ g/mol) trong mẫu quặng:

- a, 31,12% b, 32,32% c, 33,32% d, 33,22%

B. Phần trăm Fe_3O_4 ($M = 231,54$ g/mol) trong mẫu quặng (giả sử 3 mol Fe_2O_3 được tạo ra từ 2 mol Fe_3O_4):

- a, 46,04% b, 46,32% c, 46,42% d, 46,22%

Tài liệu tham khảo

- [1]. Daniel C. Harris (2006), *Quantitative analytical chemistry*, 7th edition, W. H. Freeman, New York.
- [2]. Daniel C. Harris (2004), *Exploring chemical analysis*, 3rd edition, W. H. Freeman, New York.
- [3]. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler (1996), *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th edition, Saunders College Publishing.
- [4]. J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. J. K. Thomas (2000), *Textbook of quantitative chemical Analysis*, 6th edition, Prentice-Hall.
- [5]. Gary D Christian, (2003), *Analytical chemistry*, 6th edition, Wiley-VCH.
- [6]. R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, M. Valcarcel, H.M. Widmer (2004), *Analytical chemistry: A modern approach to analytical science*, 2nd edition, Wiley-VCH.
- [7]. Pradyot Patnaik (2004), *Dean's analytical chemistry handbook*, 2nd edition, McGraw-Hill.
- [8]. D. R. Rorabacher, (1991) *Ana. Chem.* 63, 139-146.
- [9]. Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mặc, Từ Vọng Nghi, (2002), *Cơ sở hóa học phân tích*, Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật.
- [10]. Trần Bình, Nguyễn Ngọc Thắng (1996), *Hướng dẫn thí nghiệm Hóa phân tích*, NXB Đại học Bách Khoa Hà Nội.
- [11]. Thuy T. T., Hoste S., Herman G. G, Van de Velde N., De Buysser K. and Van Driessche I. (2009) *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (51) 112-118.
- [12]. Jolly, William L. *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill (1984), p.198.
- [13]. A.P. Kreskov, *Cơ sở hóa học phân tích*, tập 2, Nhà xuất bản Mir (1990).
- [14]. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, fifth edition, Elsevier Science (2003)