

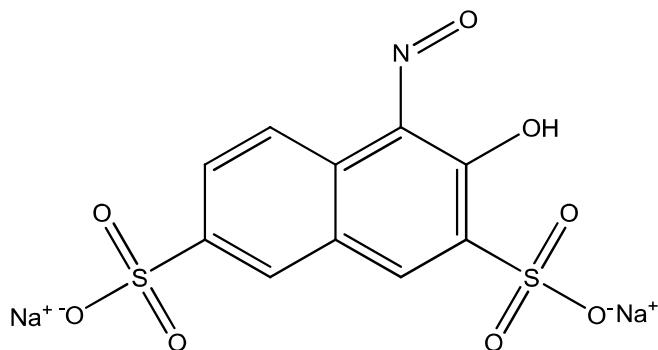
TÀI LIỆU HƯỚNG DẪN THÍ NGHIỆM PHÂN TÍCH BẰNG CÔNG CỤ - HỌC KỲ 2020.1

Nội dung

Bài 1: Phương pháp dãy đồng phân từ gam xác định thành phần phức Cu(II)- muối Nitrozo-R	2
1.1. Giới thiệu	2
1.2. Thuốc thử	2
1.3. Cách thực hiện	3
Bài 2: Phương pháp đường cong bão hòa xác định thành phần phức Cu(II)- muối Nitrozo-R	3
2.1. Cách tiến hành	3
Bài 3: Xác định Cu trong hợp kim đồng theo phương pháp đo quang vi sai	3
3.1. Cơ sở phương pháp	3
3.2. Cách tiến hành	4
Bài 4: Phương pháp quang phổ đo quang	4
4.1. Khảo sát phổ hấp thụ của sắt với axit sunfosalyxylic	4
4.1.1. Nội dung	4
4.1.2. Cách tiến hành	5
4.2. Xác định nồng độ của Fe ³⁺	6
4.2.1. Nội dung	6
4.2.2. Cách tiến hành	6
3.3. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất	6
Bài 5: Phương pháp chuẩn độ điện thế xác định nồng độ HCl bằng NaOH chuẩn sử dụng điện cực tổ hợp thủy tinh	7
5.1. Cơ sở phương pháp	7
5.2. Cách tiến hành	7
5.3. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất	9
Bài 6: Phương pháp điện phân xác định nồng độ Cu ²⁺	9
6.1. Cơ sở phương pháp	9
Điện phân với hai điện cực	13
6.2. Cách tiến hành	14
6.2.1. Chuẩn bị điện cực	14
6.2.2. Chuẩn bị cốc điện phân	14
6.2.3. Tiến hành điện phân	14
6.3. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất	15
Bài 7: Xác định hóa chất bảo vệ thực vật bằng phương pháp sắc ký khí - khối phổ	16
7.1. Mở đầu	16
7.2. Cơ sở phương pháp	16
7.3. Thiết bị, hóa chất và dụng cụ	17
7.4. Cách tiến hành	18

Bài 1: Phương pháp dãy đồng phân tử gam xác định thành phần phức Cu(II)- muối Nitroso-R

1.1. Giới thiệu



3-Hydroxy-4-nitroso-2,7-naphthalenedisulfonic acid disodium salt

Muối Nitroso-R (ký hiệu HR) là tên thông thường của muối hai natri 3-hydroxy-4-nitroso-2,7 naphthalen disunfonic axit.

Ion kim loại Me^{n+} và thuốc thử HR tác dụng với nhau cho các phức MeR , MeR_2 , MeR_3 tùy thuộc điều kiện môi trường và nồng độ. Trong môi trường axit chủ yếu tồn tại phức dạng MeR , trong môi trường axit yếu hoặc trung tính phức chủ yếu ở dạng MeR_2 , trong môi trường kiềm ở dạng MeR_3 . Sự tồn tại các dạng phức phụ thuộc môi trường nên khi xác định thành phần phức phải kiểm tra chặt chẽ môi trường.

1.2. Thuốc thử

1. Dung dịch $CuSO_4$ $1,00 \times 10^{-3}M$ (I). Cần cân 0,260g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ hòa tan bằng dung dịch H_2SO_4 có pH = 4,00 đến gần 1 lít. Nồng độ $CuSO_4$ phải được kiểm tra bằng cách chuẩn độ PAN và điều chỉnh để thu được nồng độ đúng bằng $10^{-3}M$.

2. Muối Nitroso R $1,00 \times 10^{-3}M$ (II). Cần cân 0,3773g muối Nitroso R loại tinh khiết hóa học pha trong nước cất tới 1 lít.

3. Dung dịch H_2SO_4 pH = 4,00 (III). Lấy khoảng 1 ml H_2SO_4 0,1M hòa tan vào gần 2 lít nước cất. Đo pH của dung dịch trên máy đo pH. Điều chỉnh pH của dung dịch đạt đến $3,9 \pm 0,1$ bằng cách thêm từng giọt H_2SO_4 0,1M hoặc dung dịch NaOH 0,1M.

4. Dung dịch Na_2SO_4 0,05M có pH = 4,0 (IV). Cân 16,1g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ hoặc 7,7 g Na_2SO_4 khan hòa tan vào 1 lít nước cất. Thêm từng giọt H_2SO_4 0,1M hoặc NaOH 0,1M để điều chỉnh pH = $4,0 \pm 0,1$ trên máy đo pH.

1.3. Cách thực hiện

Lấy 9 bình định mức có dung tích 25,0 ml pha chế một dãy dung dịch có thành phần như sau:

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Dung dịch muối Nitrozo-R, ml	9,00	8,00	7,00	6,00	5,00	4,00	3,00	2,00	1,00
CuSO ₄ 1,00×10 ⁻³ M, ml	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00
Na ₂ SO ₄ 0,05M, ml	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
H ₂ SO ₄ pH = 4,	<i>Định mức đến vạch mức rồi lắc đều</i>								

Tiến hành đo độ hấp thụ của phức với mỗi bình tại $\lambda=490$ nm với dung dịch so sánh là nước cất. Xây dựng đồ thị phụ thuộc của A với thể tích của Cu²⁺. Tìm cực đại và xác định thành phần của phức tạo thành.

Bài 2: Phương pháp đường cong bão hòa xác định thành phần phức Cu(II)- muối Nitrozo-R

2.1. Cách tiến hành

Lấy 8 bình định mức loại 25,0 ml pha chế một dãy dung dịch có thành phần như bảng sau:

ml	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Nitrozo-R-sol 10 ⁻³ M	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
CuSO ₄ 10 ⁻³ M	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Na ₂ SO ₄ 0,05M	5,0							
H ₂ SO ₄ pH = 4	Thêm tới vạch mức rồi lắc đều							

Tiến hành đo quang ở bước sóng $\lambda=490nm$ với dung dịch so sánh là dung dịch chứa tất cả các dung dịch thuốc thử trừ CuSO₄.

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

Bài 3: Xác định Cu trong hợp kim đồng theo phương pháp đo quang vi sai

3.1. Cơ sở phương pháp

Hàm lượng đồng trong hợp kim được xác định theo phương pháp đo quang vi sai ở dạng phức Cu(NH₃)₄²⁺. Phức Cu(NH₃)₄²⁺ có cực đại hấp thụ ở $\lambda_{max} = 605$ nm. Độ hấp thụ của dung dịch phân

tích được so sánh với dung dịch phức $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ có nồng độ C_0 đã biết. Có hai cách để xác định nồng độ theo phương pháp đo quang vi sai là phương pháp đồ thị chuẩn và phương pháp tính.

3.2. Cách tiến hành

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

	Dung dịch chuẩn	Dung dịch so sánh	MKT
5,00 ml CuSO_4	$C_c = 0,15 \text{ M}$	$C_{ss} = 0,10 \text{ M}$	C_x
NH_4OH 10, ml	<i>Khoảng 5 ml (lấy bằng ống đong)</i>		
Nước cất	<i>Thêm nước cất đến vạch định mức rồi lắc đều</i>		
Độ hấp thụ A	A_c	0,000	A_x

Đo độ hấp thụ ở bước sóng $\lambda = 605 \text{ nm}$

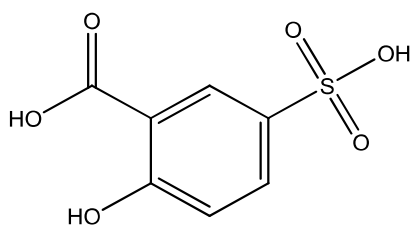
Chúng ta đo độ hấp thụ A_x của dung dịch mẫu nghiên cứu có nồng độ C_x và độ hấp thụ A_c dung dịch chuẩn C_c . Do có cùng hệ số góc K nên:

$$K = \frac{A_c}{C_c - C_{ss}} = \frac{A_x}{C_x - C_{ss}}$$

Bài 4. Phương pháp quang phổ đo quang

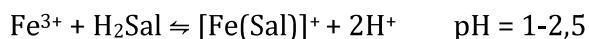
4.1. Khảo sát phổ hấp thụ của sắt với axit sunfosalyxylic

4.1.1. Nội dung



H_2Sal (axit sunfosalyxylic)

Axit sunfosalyxylic có hai proton ở nhóm cacbonyl và hydroxyl với hằng số phân ly K_{a1} , K_{a2} tương ứng với sự phân ly của H^+ ở nhóm phenolat và caboxylat. Axit sunfosalyxylic tạo phức với Fe^{3+} tạo ra các phức mono-, di- and tri- sunfosalyxilic phụ thuộc vào pH môi trường.



Màu tím sẫm ($\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$)

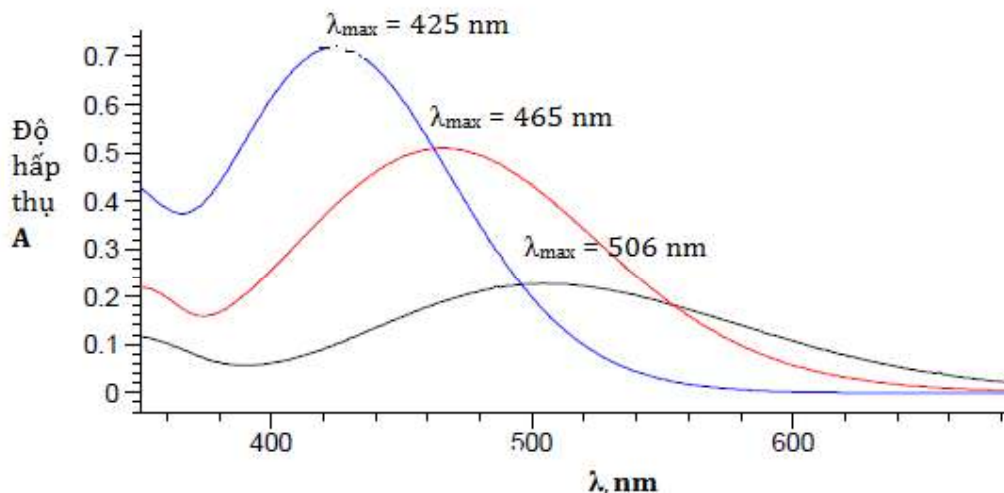


Màu nâu đỏ ($\lambda_{\max} = 465\text{nm}$)



Màu vàng ($\lambda_{\max} = 425\text{nm}$)

Để xác định cực đại hấp thụ và xác định phức nào có độ nhạy cao nhất, chúng ta có thể khảo sát phổ hấp thụ của phức Fe^{3+} ở các miền pH khác nhau, pH = 1-2,5, pH = 4-5 và pH = 9-10.



4.1.2. Cách tiến hành

Khảo sát phổ hấp thụ của phức Fe^{3+} ở các pH khác nhau: pH = 1,0-2,5, pH = 4,0-5,0 và pH = 9,0-10,0. Tìm cực đại hấp thụ của chúng.

Chuẩn bị 6 bình định mức loại 25,0 ml pha chế một dãy dung dịch có thành phần như bảng sau:

ml	Bình	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6
	Fe^{3+} 0,1 mg/ml		2,00		2,00		2,00
	Axit sunfosalisilic 10%	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$			5,0	5,0		
	NH_4OH 10%					2,5	2,5
	Nước cất	Định mức bằng nước cất đến vạch và lắc đều					

Ghi phổ hấp thụ trên máy UV-VIS của các phức Fe^{3+} với axit sunfosalyxilic ở các bình 2, 4 và 6 với các dung dịch so sánh tương ứng là 1, 3 và 5 trong các cuvet có bề dày 1,0 cm. Xác định các λ_{\max} và A_{\max} tương ứng. Nhận xét phổ hấp thụ thu được với tương ứng với các phức đã pha.

4.2. Xác định nồng độ của Fe^{3+}

4.2.1. Nội dung

Ứng với một điều kiện thực nghiệm cụ thể bề dày cuvet $b = \text{const}$ và với một chất nghiên cứu cụ thể, bước sóng tới là đơn sắc $\epsilon = \text{const}$ đưa tới biểu thức toán học của định luật Lambert – Beer $A = \epsilon bC$ là một hàm bậc nhất

$$A = KC \quad (4-1)$$

với $K = \text{const}$

Để xác định hệ số góc K của phương trình (4-1) chúng ta có thể sử dụng phương pháp đường chuẩn hoặc là phương pháp thêm tiêu chuẩn.

4.2.2. Cách tiến hành

Xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ Fe^{3+} của phức Fe^{3+} và axit sunfosalyxilic trong môi trường có pH = 9-10.

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

	B1	B2	B3	B4	B5
Fe^{3+} , 0,1mg/ml, ml	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00
Axit sunfosalyxilic 10%, ml	2,5				
NH_4OH 10%, ml	2,5				
Nước cất	<i>Định mức bằng nước cất đến vạch, lắc đều</i>				

Đem đo quang ở bước sóng λ_{max} đã xác định được ở phần 4.1 với dung dịch trống là bình số 1. Xây dựng đồ thị chuẩn A-C hoặc A-V (có thể vẽ đồ thị trên giấy milimet hoặc sử dụng phương pháp số để xác định hệ số góc K (phương trình 4-1)

Xác định nồng độ Fe^{3+} trong mẫu kiểm tra:

Lấy chính xác 1,00 hoặc 2,00 ml dung dịch Fe^{3+} chưa biết nồng độ đem đi tạo phức với các điều kiện (cùng hệ số góc K) như đã pha chế dung dịch để xây dựng đường chuẩn. Đem đi đo quang ở bước sóng λ_{max} với cuvet có bề dày 1,0 cm. Từ giá trị A_x đo được và hệ số góc K đã có được từ đồ thị chuẩn chúng ta sẽ xác định được nồng độ của Fe^{3+} trong mẫu kiểm tra.

3.3. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

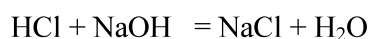
1. Thiết bị đo quang UV-VIS
2. Dung dịch chuẩn Fe^{3+} 0,10 mg/ml
3. Axit sunfosalyxilic 10%
4. Dung dịch đệm axetat

5. NH₄OH 10%
6. Bình định mức 25,0 ml
7. Pipet 1, 2 và 5 ml
8. Cốc có mỏ 100 ml

Bài 5. Phương pháp chuẩn độ điện thế xác định nồng độ HCl bằng NaOH chuẩn sử dụng điện cực tổ hợp thủy tinh

5.1. Cơ sở phương pháp

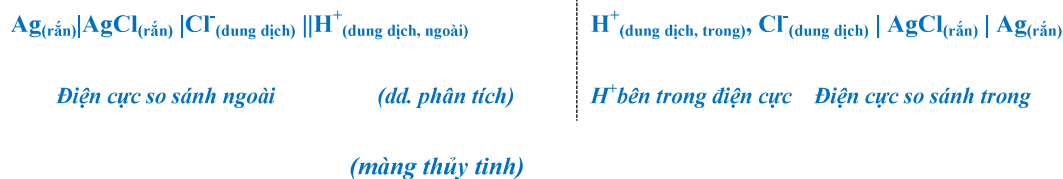
Phản ứng chuẩn độ xảy ra là:



Trong suốt quá trình chuẩn độ nồng độ H⁺ thay đổi (ở đây nồng độ H⁺ giảm pH dung dịch tăng. Do đó, muốn khảo sát sự biến thiên H⁺ trong dung dịch chúng ta chọn điện cực có thể phụ thuộc vào nồng độ H⁺. Chúng ta có thể chọn điện cực tổ hợp thủy tinh.

Điện cực thủy tinh có cấu tạo như sau: bầu thủy tinh làm bằng thủy tinh đặc biệt, cho tín hiệu với ion H⁺. Trong bầu thủy tinh có chứa dung dịch có hoạt độ H⁺ là xác định. Điện cực so sánh trong là Ag/AgCl, và được nối với điện cực so sánh ngoài (Ag/AgCl) để tạo thành pin điện hóa.

Điện cực thủy tinh là loại điện cực tổ hợp, bao gồm cả điện cực thủy tinh và điện cực so sánh trong cùng một thân.



$$E_{\text{điện cực}} = E^0 + 0,05916 \times \log \frac{a_{\text{H}^+}(\text{bên trong})}{a_{\text{H}^+}(\text{bên ngoài})} \quad \text{ở } 25^\circ\text{C}$$

Tại 25°C và coi hoạt độ ion H⁺ bằng nồng độ, có thể tính thế điện cực thủy tinh bằng:

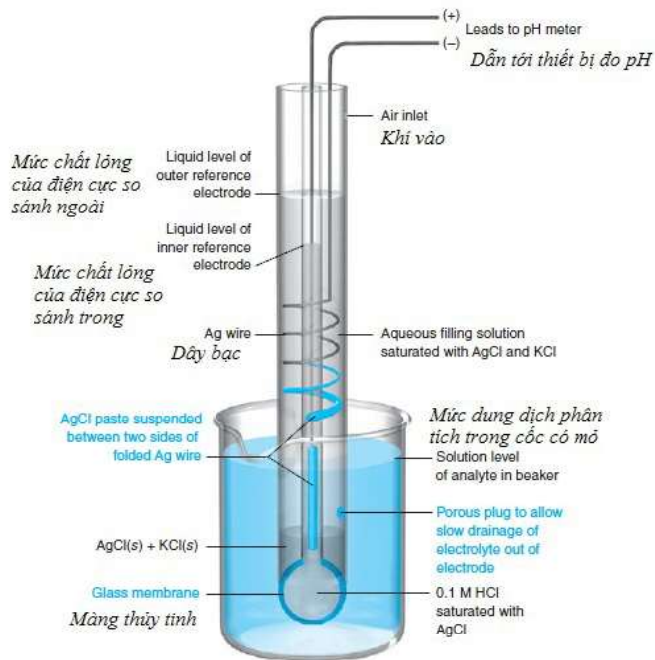
$$E = \text{const} - 0,05916 \text{ pH}$$

Trong quá trình chuẩn độ pH của dung dịch thay đổi, điện thế của điện cực phản ánh được sự thay đổi pH của dung dịch. Do vậy, chúng ta có thể xác định được điểm tương đương

5.2. Cách tiến hành

- Lấy chính xác 10,00 ml HCl cho vào cốc có mỏ dung tích 100 ml
- Thêm khoảng 40-50 ml nước cất
- Lắp điện cực tổ hợp thủy tinh (hình 5-1) với máy đo điện thế như hình vẽ 5-2. Nhúng điện cực ngập trong dung dịch (bổ sung thêm nước cất nếu điện cực vẫn chưa ngập trong dung dịch).

- Dung dịch chuẩn NaOH 0,10N được nạp lên buret và chỉnh về vạch 0 trước khi chuẩn độ.
- Bật máy khuấy từ và tiến hành chuẩn độ



Hình 5-1. Sơ đồ cấu tạo điện cực thủy tinh

Lần chuẩn thứ nhất: Tiến hành chuẩn thô-xác định sơ bộ bước nhảy điện thế

Mỗi lần nhỏ 1,0 ml dung dịch NaOH xuống dung dịch phân tích và ghi giá trị điện thế E đo được đến khi tìm được khoảng điện thế biến thiên đột ngột (bước nhảy điện thế), đo thêm 3-5 giá trị điện thế nữa.

Lần chuẩn thứ hai: Tiến hành chuẩn tinh-xác định chính xác bước nhảy điện thế để tìm điểm tương đương

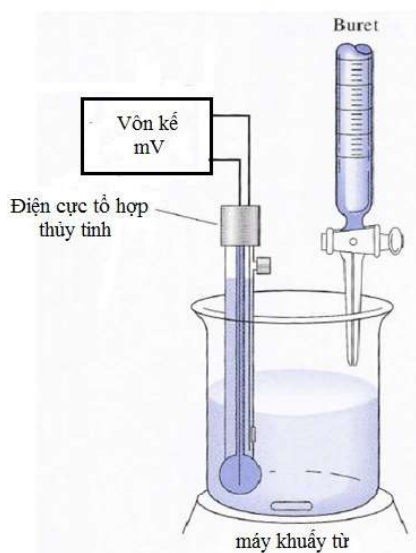
Ngoài bước nhảy điện thế sơ bộ, nhỏ 1,00 ml NaOH và ghi giá trị điện thế

Trong bước nhảy điện thế sơ bộ, nhỏ 0,1-0,2 ml NaOH và ghi giá trị điện thế

Sau bước nhảy điện thế chuẩn thêm 5-6 giá trị nữa

Từ số liệu thực nghiệm, xây dựng đồ thị E-V và đồ thị $\Delta E/\Delta V$ -V (có thể vẽ trên giấy milimet hoặc vẽ đồ thị sử dụng phần mềm Microsoft Excel

Xác định điểm tương đương từ các đồ thị và tính nồng độ HCl trong mẫu kiểm tra



Hình 5-2. Sơ đồ chuẩn độ điện thế

5.3. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

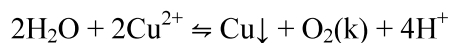
1. Máy đo điện thế
2. Dung dịch NaOH chuẩn 0,1000N
3. Điện cực tổ hợp thủy tinh
4. Dung dịch HCl (mẫu kiểm tra)
5. Máy khuấy từ
6. Cốc có mỏ 100 ml
7. Pipet 10 ml

Bài 6. Phương pháp điện phân xác định nồng độ Cu^{2+}

6.1. Cơ sở phương pháp

Trong phương pháp điện phân, chất phân tích được kết tủa trên bề mặt điện cực. Sự tăng về mặt khối lượng trước và sau điện phân dung dịch đến hoàn toàn chỉ cho chúng ta biết lượng chất phân tích có mặt là bao nhiêu.

Xét phản ứng:



$$E^\circ = -(1,229 - 0,337) = -0,892\text{V}$$

Phản ứng xảy ra theo chiều từ phải qua trái (tự phát) vì thế tiêu chuẩn $E^\circ < 0$.

Giả sử chúng ta muốn điều chỉnh phản ứng này sang phải trong một dung dịch CuSO_4 0,200M và $[\text{H}^+] = 1\text{M}$, coi áp suất oxy $P_{\text{O}_2} = 1\text{at}$. Thế của pin là:

$$E_{\text{pin}} = -E_{\text{Nernst}} = -(E_+ - E_-) = -(E_{\text{anot}} - E_{\text{catot}}) = E_{\text{catot}} - E_{\text{anot}}$$

$$= - \left\{ E_{\frac{1}{2}O_2+2H^+/H_2O}^o + \frac{0,05916}{2} \log P_{O_2}^{1/2} [H^+]^2 \right\} + \left\{ E_{Cu^{2+}/Cu}^o + \frac{0,05916}{2} \log [Cu^{2+}] \right\}$$

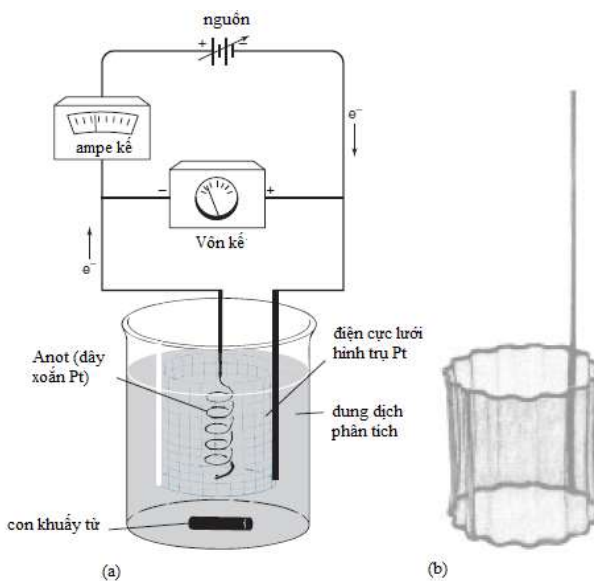
$$= - 1,229 + \left(0,337 + \frac{0,05916}{2} \log 0,200 \right) = - 0,913V$$

Như vậy, ta phải đặt thế lớn hơn 0,913V thì chiều phản ứng mới diễn ra từ trái sang phải.

Mặt khác trong quá trình điện phân, nồng độ Cu^{2+} giảm, để điện phân hết Cu^{2+} ($[Cu^{2+}] = 10^{-6}M$) ta phải đặt thế lớn hơn 1,069V

$$E_{pin} = - 1,229 + \left(0,337 + \frac{0,05916}{2} \log 10^{-6} \right) = - 1,069V$$

$$E_{điện\ phân} = - E_{Nernst} = 1,069V$$



Hình 6-1. (a) Sơ đồ thiết bị điện phân, (b) điện cực lưới hình trụ Pt

Thế Ohm, sự phân cực nồng độ và quá thế

Đối với một pin hoạt động tốt, hay để quá trình điện phân xảy ra, dòng điện nhất thiết phải thay đổi. Khi dòng thay đổi, có ba yếu tố làm giảm cường độ của điện áp đặt vào pin galvanic và do đó làm tăng cường độ điện áp cần thiết đặt vào cho quá trình điện phân. Ba yếu tố đó là thế Ohm, sự phân cực nồng độ và quá thế.

Thế Ohm

Bất kỳ 1 pin nào cũng có điện trở dòng điện. Điện áp cần thiết để ion có thể chạy trong pin gọi là thế Ohm, được đưa ra bởi định luật Ohm.

$$E_{\text{Ohm}} = IR \quad (6-1)$$

Trong đó I là cường độ dòng điện, ampe và R là điện trở của pin, Ohm.

Nếu không có dòng chạy trong pin, sẽ không có thế Ohm vì $I = 0$. Nếu có dòng chạy trong pin, điện áp đặt bên ngoài giảm bởi vì một phần năng lượng giải phóng bởi phản ứng hóa học được dùng để thắng điện trở trong pin. Điện áp đặt vào trong pin điện phân nhất thiết phải đủ lớn để thắng điện trở của pin và điều khiển phản ứng hóa học.

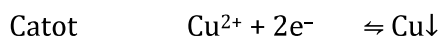
Giả sử khi vắng mặt của các ảnh hưởng khác như phân cực nồng độ, quá thế, điện áp của pin galvanic bị giảm bởi IR và cường độ của điện áp đặt vào pin bị tăng bởi IR.

Thế đặt vào bên trong pin điện phân: $E_{\text{điện phân}} = -E_{\text{Nernst}} - IR$

Sự phân cực nồng độ (concentration polarization)

Sự phân cực nồng độ xảy ra khi nồng độ của hạt tạo ra hay tiêu thụ ở một điện cực không giống nhau ở bề mặt điện cực và trong dung dịch.

Sự phân cực nồng độ làm giảm cường độ điện áp của pin galvanic và làm tăng điện áp cần thiết cho quá trình điện phân.



Trong quá trình điện phân, nếu ion Cu^{2+} chuyển động nhanh đến bề mặt điện cực bởi sự khuếch tán và đối lưu, nồng độ Cu^{2+} sẽ như nhau trong toàn bộ dung dịch. Gọi nồng độ của Cu^{2+} ở trong dung dịch là $[\text{Cu}^{2+}]_o$ và nồng độ ở gần bề mặt điện cực là $[\text{Cu}^{2+}]_s$. Thế của phương trình $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu} \downarrow$ phụ thuộc $[\text{Cu}^{2+}]_s$ chứ không phải là $[\text{Cu}^{2+}]_o$. Chúng ta viết:

$$E_{\text{catot}} = 0,339 + \frac{0,05916}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]_s \quad (6-2)$$

Nếu $[\text{Cu}^{2+}]_s = [\text{Cu}^{2+}]_o$, thế của catot sẽ phù hợp với nồng độ của Cu^{2+} trong dung dịch.

Nếu dòng thay đổi nhanh tới mức mà Cu^{2+} không kịp tiến đến lân cận của điện cực và $[\text{Cu}^{2+}]_o$ sẽ lớn hơn $[\text{Cu}^{2+}]_s$. Đó chính là **sự phân cực nồng độ**. Kết quả là, thế của phương trình (6-2) sẽ trở nên âm hơn và thế pin = $(E_{\text{catot}} - E_{\text{anot}})$ trở nên âm hơn.

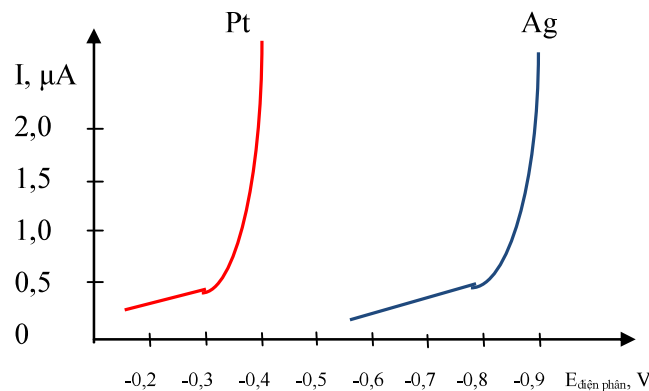
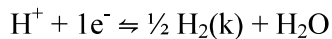
Sự phân cực nồng độ làm giảm cường độ điện áp pin galvanic và làm tăng điện áp đòi hỏi cho quá trình điện phân.

Thế đặt vào trong pin điện phân $E_{\text{điện phân}} = -E_{\text{Nernst}} - IR - E_{\text{phân cực nồng độ}}$

Các ion có thể chuyển động bởi sự khuếch tán, đối lưu và lực tĩnh điện. Tăng nhiệt độ sẽ dẫn tới tăng tốc độ khuếch tán và bởi vậy làm giảm sự phân cực nồng độ. Tăng lực ion, làm giảm lực tĩnh điện giữa ion và điện cực. Các yếu tố này đều có ảnh hưởng tới mức độ phân cực. Cũng tương tự, điện cực có bề mặt lớn hơn, dòng có thể lớn hơn đi qua mà chưa có sự phân cực.

Quá thế (Overpotential)

Hình (6-2) chỉ ra tính chất của catot Pt và Ag ở phản ứng khử H^+



Hình 6-2. Mối quan hệ dòng-thế của điện cực Pt và Ag trong môi trường dung dịch H_2SO_4 có pH = 3,2, không có O_2 . Trong cả hai trường hợp, điện cực calomen bão hòa được sử dụng.

Phản ứng này bắt đầu ở -0,35V ở điện cực Pt và -0,8V ở điện cực Ag. Điều gì diễn ra ở đây? Nếu quá trình hóa học là như nhau, tại sao lại không đòi hỏi thế như nhau ở điện cực khác nhau. Khi điện cực Hg được sử dụng với thực nghiệm này, thế khử bắt đầu ở tận -1,3V.

Dù sự phân cực nồng độ và thế Ohm đã được tính vào, vẫn cần một hiệu điện thế lớn hơn để quá trình điện phân xảy ra. Sự khác nhau giữa thế tính (sau khi tính tới sự phân cực nồng độ và thế Ohm) và thế để quá trình điện phân xảy ra được gọi là quá thế.

Thế đặt vào pin điện phân $E_{\text{điện phân}} = -E_{\text{Nernst}} - IR - E_{\text{phân cực nồng độ}} - E_{\text{quá thế}}$

Quá thế phụ thuộc vào:

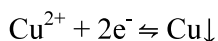
- Bản chất của điện cực, các điện cực khác nhau, quá thế là khác nhau;
- Mật độ dòng càng lớn, quá trình điện phân xảy ra càng nhanh, quá thế sẽ càng lớn. Quá thế trên bề mặt điện cực có diện tích lớn nhỏ hơn quá thế trên điện cực có bề mặt nhỏ (liên quan đến mật độ dòng);
- Nhiệt độ tăng, quá thế giảm;

Điện phân với hai điện cực

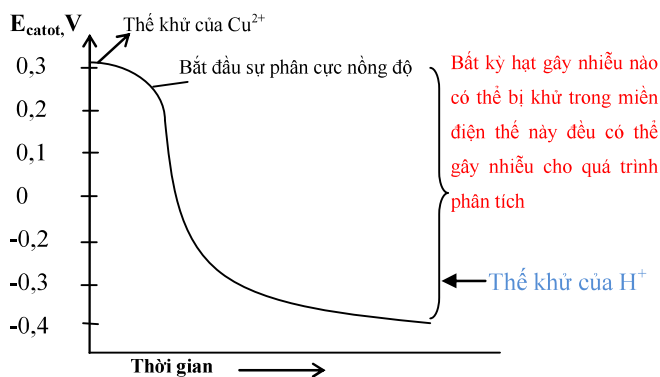
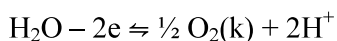
Khi không có sự phân cực nồng độ, điện áp cần thiết để quá trình điện phân xảy ra bao gồm:

$$\begin{aligned} E_{\text{điện phân}} &= -E_{\text{Nernst}} - IR - E_{\text{quá thế}} \\ &= - (E_{\text{anot}} - E_{\text{catot}}) - IR - E_{\text{quá thế}} \end{aligned} \quad (6-4)$$

Như vậy, xét tới tất cả các yếu tố (thế Nernst, thế Ohm, sự phân cực nồng độ, quá thế), để điện phân Cu^{2+} sử dụng cặp điện cực Pt, điện thế điện phân 1,8-2,0V được đặt vào. Ở catot (ở đó diễn ra sự khử) phản ứng ở đó là:

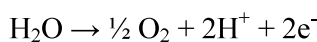


Và ở anot (sự oxy hóa diễn ra), phản ứng là:



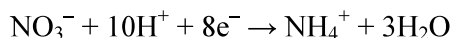
Hình 6-3. E_{catot} thay đổi theo thời gian khi điện phân với hai điện cực khi điện áp đặt vào điện cực là không đổi.

Giả sử rằng chúng ta giữ điện áp cho quá trình điện phân dung dịch Cu^{2+} 0,10M trong môi trường HNO_3 1M là 2,0V. Do dòng được điện phân, nồng độ Cu^{2+} giảm. Cuối cùng, sự phân cực nồng độ được thiết lập và Cu^{2+} không thể vận chuyển tới catot để duy trì dòng ban đầu. Khi dòng giảm, cường độ của thế Ohm và quá thế ở phương trình (6-4) giảm. Có thể coi $E_{\text{anot}} = \text{const}$ và kết quả làm nồng độ của dung môi lớn và bị oxy hóa ở anot. Phản ứng oxy hóa ở anot là:



Nếu $E_{\text{điện phân}}$ (là điện áp thực tế đặt vào bình điện phân) và E_{anot} là không đổi trong phương trình (6-4) và nếu IR và quá thế giảm trong quá trình điện phân, thì E_{catot} phải trở nên âm hơn để giữ giá trị đại số cân bằng. Trên hình 6-3 thế catot giảm tới -0,4V, với giá trị này H^+ bị khử tới H_2 . Do thế catot giảm từ +0,3 đến -0,4V, các ion khác như Co^{2+} , Sn^{2+} và Ni^{2+} có thể bị khử. Tóm lại, khi điện áp đặt vào bình điện phân là không đổi, thế catot trôi tới giá trị âm hơn và bất kỳ chất tan có thể dễ dàng bị khử hơn H^+ có thể bị điện phân.

Để ngăn cản thế catot trở nên âm hơn và các ion nhiều có thể bị khử, chất khử cực catot chẳng hạn như NO_3^- được thêm vào dung dịch. Chất khử cực catot là chất có thể dễ dàng bị khử hơn H^+



6.2. Cách tiến hành

6.2.1. Chuẩn bị điện cực

- Rửa sạch hệ điện cực bằng dung dịch HNO_3 8M để loại bỏ tạp chất
- Rửa sạch điện cực đến hết axit
- Sấy điện cực catot để loại bỏ nước, để nguội về nhiệt độ phòng, cân trên cân phân tích được khối lượng của catot. Sấy cân đến khối lượng không đổi được kết quả m_0 (g).

6.2.2. Chuẩn bị cốc điện phân

- Lấy chính xác 2,00 ml dung dịch CuSO_4 (mẫu kiểm tra) vào cốc điện phân 250 ml.
- Thêm khoảng 5 ml dung dịch H_2SO_4 6N và 5 ml dung dịch HNO_3 6N.
- Thêm nước cất đến khoảng 150 ml.

6.2.3. Tiến hành điện phân

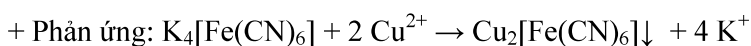
- Lắp hệ hai điện cực Pt lồng vào nhau và không chạm nhau (tránh hiện tượng đoản mạch).
- Hệ điện cực được nhúng khoảng 4/5 chiều cao trong dung dịch điện phân
- Bật máy khuấy từ và máy gia nhiệt (khoảng 70-80°C)
- Đặt điện thế điện phân tại 2,00 V (ghi dòng điện bắt đầu điện phân và khi kết thúc điện phân để nhận xét mật độ dòng)
- Điện phân trong 30 phút (quan sát hiện tượng tại điện cực catot và dung dịch)
- Nhận biết quá trình điện phân đã hoàn toàn hay chưa:

Cách 1: Nhúng hệ điện cực ngập thêm ½ phần chưa nhúng trong dung dịch (có thể thêm nước cất), tiếp tục điện phân thêm 10-15 phút.

+ Nếu phần điện cực ngập thêm xuất hiện đồng màu hung đỏ bám vào thì tiếp tục quá trình điện phân và lặp lại quá trình thử.

+ Nếu phần điện cực mới ngập không xuất hiện màu hung đỏ của đồng thì quá trình điện phân là đã hoàn toàn.

Cách 2: Sử dụng thuốc thử $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Đỏ nâu

+ Lấy vào đĩa sứ: vài giọt dung dịch đang điện phân, thêm vài giọt dung dịch CH_3COONa , vài giọt dung dịch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

+ Nếu thấy kết tủa màu đỏ nâu thì chứng tỏ đồng chưa được điện phân hết, ngược lại nếu không thấy xuất hiện kết tủa đỏ nâu thì coi như quá trình điện phân đã hoàn toàn.

- Khi dung dịch Cu^{2+} đã được điện phân hoàn toàn, không ngắt dòng điện tránh hiện tượng Cu tan trở lại trong môi trường axit, giảm thế xuống 1 V, dùng cốc nước cất để tráng rửa hệ điện cực đến hết axit.

- Ngắt mạch, tháo điện cực ra khỏi thiết bị điện phân, sấy catot để loại bỏ nước, để nguội về nhiệt độ phòng, cân trên cân phân tích được khối lượng của đồng và catot. Sấy, cân để khối lượng không đổi được kết quả m_1 (g).

- Từ kết quả m_1 và m_0 tính được khối lượng Cu bám vào catot, từ đó tính ra nồng độ CuSO_4 trong mẫu kiểm tra.

6.3. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

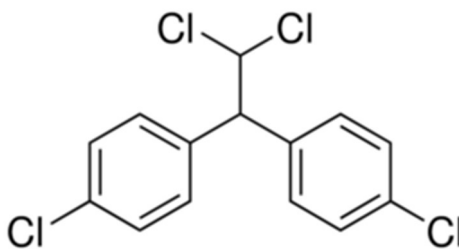
1. Máy điện phân có kèm theo máy khuấy từ gia nhiệt
2. Dung dịch HNO_3 6N
3. Dung dịch H_2SO_4 6N
4. Dung dịch CH_3COONa
5. Thuốc thử $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
6. Dung dịch CuSO_4 (mẫu kiểm tra)
7. Tủ sấy
8. Cốc có mỏ 250 ml
9. Ống đong 10 ml
10. Pipet 2,0 ml

Bài 7: Xác định dư lượng hóa chất bảo vệ thực vật bằng phương pháp sắc ký khí - khối phổ

I. Mở đầu

Sử dụng hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV) là biện pháp quan trọng cần thiết để phòng trừ sâu hại, dịch bệnh bảo vệ mùa màng, giữ vững an ninh lương thực quốc gia. Ngoài mặt tích cực là tiêu diệt sinh vật gây hại cây trồng, bảo vệ sản xuất, nhưng nếu lạm dụng HCBVTV sẽ gây nhiều hậu quả nghiêm trọng như phá vỡ quần thể sinh vật, ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng tới sức khỏe con người.

Mục đích của bài thí nghiệm này nhằm xác định một loại HCBVTV trong rau bằng phương pháp sắc ký khí – khối phổ, đây là HCBVTV nhóm clo hữu cơ: 1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene, viết tắt là p,p'-DDD.

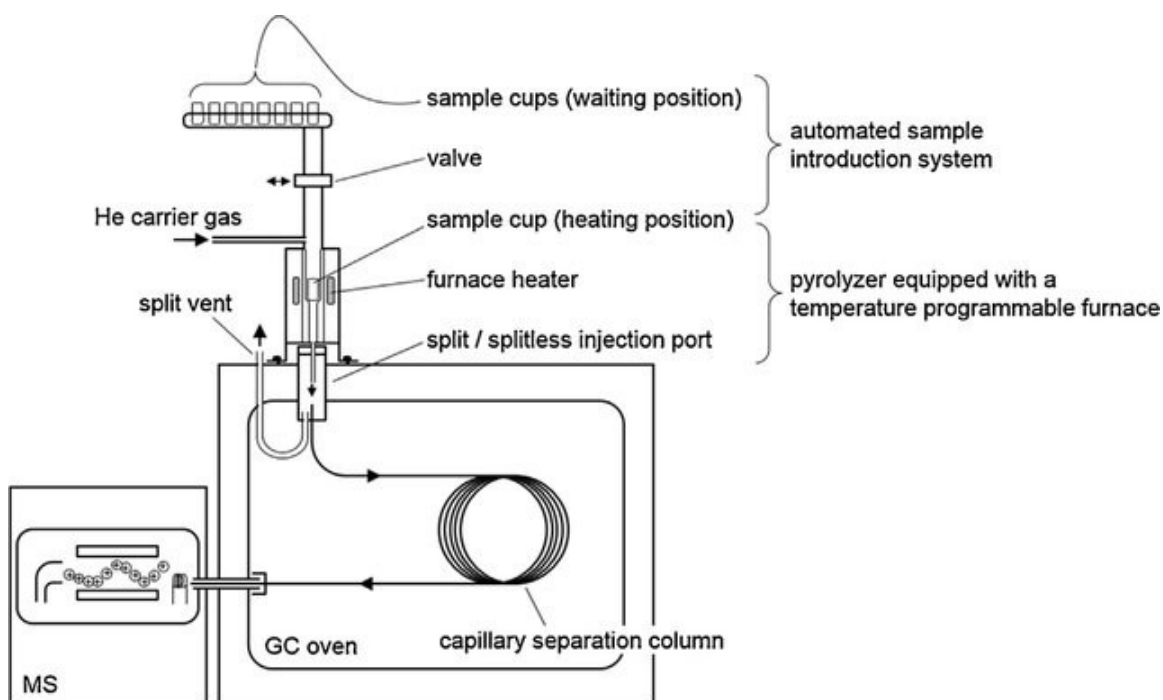


Hình 1. Công thức cấu tạo của p,p'-DDD

Phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC/MS - Gas Chromatography/Mass Spectrometry) là một trong những phương pháp sắc ký hiện đại nhất hiện nay với độ nhạy và độ đặc hiệu cao và được sử dụng trong các nghiên cứu và phân tích trong nhiều lĩnh vực như y học, dược, môi trường, nông sản, kiểm nghiệm thực phẩm...

II. Cơ sở phương pháp

- Thiết bị GC/MS được cấu tạo thành 2 phần chính: **(i) Phần sắc ký khí (GC)**, mẫu sẽ được hóa hơi và đẩy qua cột tách bởi dòng khí mang (như He, Ar, N₂), cột tách là cột mao quản được phủ bởi lớp polyme mỏng (pha tĩnh). Các chất trong mẫu sẽ được rửa giải ra khỏi cột tại những thời điểm khác nhau; **(ii) Phần khối phổ kế (MS)**, khi các chất ra khỏi cột GC chúng được ion hóa tại khối phổ kế bởi nguồn ion hóa điện tử, hình thành các ion phân tử và các mảnh ion có khối lượng khác nhau. Các ion này sau đó được gia tốc qua bộ tách khối lượng (bộ tứ cực), tại đây các ion được tách ra và phát hiện dựa trên tỷ lệ khối lượng/điện tích (m/z) khác nhau (phổ khối). Một chất xác định trong những điều kiện xác định sẽ cho ra các ion xác định trên phổ khối.



Hình 2. Sơ đồ khối thiết bị GC/MS

- Phương pháp GC/MS có thể được sử dụng để định danh, bán định lượng và định lượng các hợp chất hữu cơ rất dễ bay hơi, dễ bay hơi hoặc bay hơi một phần (nhiệt độ sôi < 100, 260 hoặc 400°C, tương ứng). Để phân tích định lượng cần chọn được 1 ion (hoặc mảnh ion) phù hợp của chất (quantifier) và ít nhất 2 mảnh ion đặc trưng (qualifier) của chất đó.
- Bài thí nghiệm này nhằm trang bị cho sinh viên nắm được các bước tiến hành hành phân tích định lượng trên thiết bị GC/MS.

III. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

3.1. Hóa chất

Tất cả hóa chất sử dụng đều là hóa chất tinh khiết phân tích gồm:

- Chất chuẩn hóa chất bảo vệ thực vật (HCBVTV): p,p'-DDD 1 ppm. Bảo quản dung dịch ở nhiệt độ nhỏ hơn âm 20°C.
- $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Merck
- NaCl, Merck
- Acetonitrile (ACN), Merck
- PSA, Sigma
- n-Hexan, Merck
- Than hoạt tính

3.2. Dụng cụ

- Vial dung tích 1-mL
- Micropipette 100- μ L

- Micropipette 1000- μ L
- Filter 0,45 μ m

3.3.Thiết bị

Thiết bị sắc ký khí – khối phổ của hãng Agilent (Mỹ): Bộ bơm mẫu tự động Autosampler 7693; GC-system 7890B; GC/MSD 5977B.

IV. CÁCH TIẾN HÀNH

4.1.Pha chế các dung dịch chuẩn

Pha chế các dung dịch chuẩn DDD từ dung dịch chuẩn cho trước p,p'-DDD 1 ppm.

4.1.1. Dung dịch chuẩn 1000 ppb

Dùng micropipette hút 1000 μ L dung dịch chuẩn 1 ppm cho vào vial 1ml.

4.1.2. Dung dịch chuẩn 500 ppb

Dùng micropipette hút 500 μ L dung dịch chuẩn 1 ppm cho vào vial 1ml, dùng micropipette hút 500 μ L ACN cho vào vial 1 ml trên và lắc đều.

4.1.3. Dung dịch chuẩn 200 ppb

Dùng micropipette hút 200 μ L dung dịch chuẩn 1 ppm cho vào vial 1ml, dùng micropipette hút 800 μ L ACN cho vào vial 1 ml trên và lắc đều.

4.1.4. Dung dịch chuẩn 100 ppb

- Dùng micropipette hút 100 μ L dung dịch chuẩn 1 ppm cho vào vial 1ml, dùng micropipette hút 900 μ L ACN cho vào vial 1 ml lắc đều.

Các dung dịch chuẩn HCBVTV được chuẩn bị như ở Bảng 1.

Bảng 1. Pha chế các dung dịch chuẩn DDD

Vials	1	2	3	4	5
Thể tích p,p'-DDD 1 ppm (μ L)	0	100	200	500	1000
Thể tích dung môi ACN (μ L)	1000	900	800	500	0
Nồng độ DDD (ppb)	0	100	200	500	1000

4.2.Chuẩn bị dung dịch mẫu kiểm tra

Dùng micropipette hút 500 μ L dung dịch mẫu HCBVTV kiểm tra cho vào vial 1ml, dùng micropipette hút 500 μ L ACN cho vào vial 1 ml trên và lắc đều.

Lưu ý an toàn: Lấy dung môi trong tủ hút và mang các phương tiện bảo hộ phù hợp như kính, áo blouse và găng tay.

4.3.Khảo sát phổ khối của DDD

4.3.1. Điều kiện phân tích bằng GC-MS.

Khảo sát phổ khối của DDD được tiến hành trong điều kiện như ở Bảng 2 và Bảng 3.

Lưu ý: Khảo sát với vial số 5 (DDD 1000 ppb) ở chế độ chạy SCAN.

- Thông số vận hành của thiết bị GC-MS như Bảng 2.

Bảng 2. Thông số vận hành của thiết bị GC-MS.

Thông số	GC-MS
Nhiệt độ cổng bơm mẫu (inlet)	270 ⁰ C
Nhiệt độ ống chuyển	280 ⁰ C
Nhiệt độ buồng ion hóa	230 ⁰ C
Nhiệt độ buồng tứ cực	150 ⁰ C
Khí mang	He
Cột sắc ký	Cột mao quản DB-5 MS
Kích thước cột	30m x 0,25mm x 0,25 μ m
Tốc độ dòng qua cột	1,0 ml/phút
Chế độ bơm mẫu	Không chia dòng
Chế độ chạy	SCAN hoặc SIM
Thể tích mẫu bơm	1 μ l
Solvent delay	7 -10 phút

- Chương trình nhiệt độ cột tách phân tích DDD như Bảng 3.

Bảng 3. Chương trình nhiệt độ cột tách để phân tích DDD

Nhiệt độ cột (°C)	Tốc độ gia nhiệt (°C/phút)	Thời gian duy trì (phút)
75	25	0
150	10	0
280	-	5

4.3.2. Xây dựng đường chuẩn và định lượng HCBVTV DDD

- Đường chuẩn được xây dựng dựa trên diện tích pic của chất phân tích và nồng độ của chất (các vial 1-5). Giá trị hệ số chặn nên gần giá trị 0 và hệ số tương quan hồi quy tuyến tính (R^2) phải lớn hơn 0,995.
- Các mẫu xây dựng đường chuẩn và mẫu kiểm tra được tiến hành phân tích trong điều kiện như ở Bảng 2 và Bảng 3 ở chế độ chạy SIM.