

BÀI 1:

ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Mục tiêu

1. Trình bày được vị trí, đối tượng của môn học.
2. Nêu được các phương pháp phân tích định lượng, nguyên tắc chung của các phương pháp hóa học dùng trong phân tích định lượng.
3. Trình bày được khái niệm về sai số trong phân tích định lượng và cách khắc phục.
4. Biết cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo qui tắc về chữ số có nghĩa.

1. Đối tượng của phân tích định lượng

- Phân tích định lượng là một mặt của công tác phân tích có nhiệm vụ xác định hàm lượng (khối lượng, thành phần %, số mol...) của một nguyên tố, ion, nhóm nguyên tố, một chất (nguyên chất hay hỗn hợp) ở thể rắn hay hòa tan trong các dung dịch có trong mẫu thử cần phân tích.

- Phân tích định lượng được ứng dụng và có vị trí quan trọng trong nhiều ngành khoa học: hóa học, sinh học, địa chất, nông nghiệp, thực phẩm... và đặc biệt trong ngành Dược.

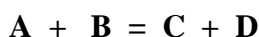
- Trong chương trình đào tạo của ngành Dược, phân tích định lượng vừa là môn học cơ sở vừa là môn học nghiệp vụ.

- Hóa phân tích định lượng giúp được áp dụng trong các lĩnh vực như:

- + Kiểm nghiệm thuốc và mỹ phẩm, kiểm nghiệm thực phẩm
- + Xác định các hoạt chất trong các nguyên liệu, dược liệu, các dạng bào chế, hóa dược,
- + Phân tích nước, xác định chất độc, làm các xét nghiệm sinh hoá, hỗ trợ đắc lực cho việc nghiên cứu, tổng hợp và sản xuất thuốc...

2. Nguyên tắc chung của các phương pháp hóa học phân tích định lượng

Các phương pháp hóa học phân tích định lượng đều dựa vào bản chất của các phản ứng hóa học, vào các định luật hóa học như định luật thành phần không đổi, định luật bảo toàn khối lượng... để xác định hàm lượng của nguyên tố hoặc nhóm nguyên tố trong mẫu thử. Các phản ứng hóa học thường có phương trình tổng quát:



A, B là các chất tham gia phản ứng C, D là các chất tạo thành sau phản ứng. Nếu C hoặc D là các chất kết tủa, có thể định lượng A thông qua định lượng C hoặc D (lấy riêng tủa C hoặc D đem cân, căn cứ vào thành phần không đổi C hoặc D để tính ra A).

Cùng có thể định lượng A thông qua định lượng B vì phản ứng giữa A và B có tỉ lệ trao đổi thành phần phân tử nhất định, dùng chỉ thị màu để biết phản ứng kết thúc với A dùng hết bao nhiêu B, từ lượng chất B suy ra lượng chất A.

Dựa vào nguyên tắc trên, người ta dùng các phương pháp khác nhau, tùy theo phương tiện,

mức độ chính xác và yêu cầu của từng phản ứng hóa học.

3. Phân loại các phương pháp phân tích định lượng

Dựa vào bản chất các phương pháp sử dụng trong phân tích định lượng có thể chia thành hai nhóm phương pháp sau:

- Nhóm các phương pháp hóa học
- Nhóm các phương pháp vật lý và hóa lý

3.1. Các phương pháp hóa học

3.1.1 Nguyên tắc

Việc định lượng dựa trên cơ sở các phản ứng hóa học, các định luật hóa học và các hiện tượng xảy ra trong quá trình phản ứng (như sự tạo kết tủa, tạo màu, đổi màu...) để xác định hàm lượng của chất cần xác định trong mẫu thử.

+ *Ưu điểm*: dễ thực hiện, không cần thiết bị đắt tiền nên chi phí thấp

+ *Nhược điểm*: Thao tác thủ công nên tốn nhiều thời gian, giới hạn độ nhạy của phép định lượng thấp, khó tự động hóa quá trình phân tích.

- Các phương pháp này được chia thành hai nhóm phương pháp:

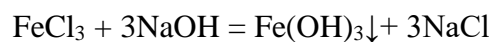
- + Phương pháp phân tích khối lượng
- + Phương pháp phân tích thể tích

3.1.2. Phương pháp phân tích khối lượng

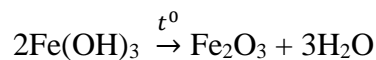
Dựa vào việc xác định khối lượng chất cần xác định đã được tách ra khỏi các chất khác có trong mẫu phân tích dưới dạng tinh khiết.

a. Phương pháp tủa: Dựa vào bản chất hóa học để chuyển chất cần xác định thành kết tủa với thuốc thử thích hợp. Cân khối lượng của kết tủa và từ đó định lượng chất cần tìm.

Thí dụ: Để xác định hàm lượng FeCl_3 ta cho phản ứng với NaOH dư:



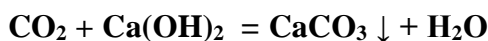
Sau đó đem lọc lấy kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, rửa sạch, đem nung khô:



Từ khối lượng Fe_2O_3 tính ra được hàm lượng FeCl_3 có trong mẫu phân tích.

b. Phương pháp bay hơi bằng thuốc thử: Dựa vào bản chất hóa học để chuyển chất cần xác định thành chất bay hơi với thuốc thử thích hợp. Xác định khối lượng mất đi do sự bay hơi và suy ra hàm lượng chất cần tìm. Hoặc cũng có thể hấp thụ chất bay hơi để xác định trực tiếp khối lượng chất bay hơi.

Thí dụ: Để xác định hàm lượng CO_2 trong muối carbonat, ta cho muối đó phản ứng với acid để giải phóng CO_2 . Khí CO_2 bay ra được dẫn qua một bình đựng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ có khối lượng biết trước:



Sau khi CO₂ bị hấp thụ, cân lại bình, xác định được hàm lượng CO₂.

b. Phương pháp bay hơi bằng nhiệt: Dựa vào sự thay đổi bản chất vật lý của chất cần xác định theo nhiệt độ để xác định hàm lượng của chất đó trong mẫu

Thí dụ: Khi xác định hàm lượng ẩm bằng cách sấy ở 110°C thì hơi ẩm trong mẫu sẽ bay hơi ở nhiệt độ cao và sự hao hụt khối lượng trước và sau khi sấy là tương ứng với lượng ẩm có trong mẫu.

3.1.2. Phương pháp phân tích thể tích

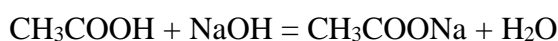
Phương pháp này dựa trên sự tương tác đương lượng vừa đủ giữa chất cần xác định với chất chuẩn phân tích và dùng chất chỉ thị để xác định điểm tương đương. Dựa vào lượng thuốc thử đã sử dụng để xác định nồng độ chất cần xác định.

a. Phương pháp chuẩn độ: Dựa vào việc xác định thể tích một dung dịch thuốc thử có nồng độ đã biết gọi là dung dịch chuẩn độ cho tác dụng với chất cần xác định theo phản ứng hóa học thích hợp.

Tuỳ theo phản ứng hóa học sử dụng có tên gọi các phương pháp phân tích tương ứng, các phương pháp thông dụng là:

+ *Phương pháp định lượng acid – base* : là phương pháp sử dụng phản ứng giữa acid và base để định lượng các chất.

Thí dụ: Định lượng dung dịch CH₃COOH bằng dung dịch NaOH



+ *Phương pháp định lượng oxy hóa - khử:* là phương pháp định lượng các chất thông qua các phản ứng oxy hóa khử

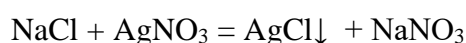
Thí dụ: Định lượng FeSO₄ bằng KMnO₄:



(khử) (oxh)

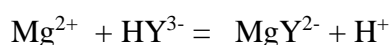
+ *Phương pháp tạo tủa:* là phương pháp định lượng các chất thông qua phản ứng tạo tủa

Thí dụ: Định lượng dung dịch NaCl bằng dung dịch AgNO₃



+ *Phương pháp tạo phức:* là phương pháp định lượng các chất thông qua phản ứng tạo phức.

Thí dụ: Định lượng dung dịch Mg²⁺ bằng complexon (HY³⁻)



b. Phương pháp thể tích khí: Dựa vào việc đo thể tích của chất khí được sinh ra từ chất thử (như CO₂ giải phóng từ muối carbonat) hoặc do sự giảm thể tích của hỗn hợp khí do một phần đã bị hấp thụ (như CO₂ bị hấp thụ vào dung dịch KOH).

3.2. Các phương pháp vật lý và hóa lý

Đây là các phương pháp phân tích dựa vào mối quan hệ giữa thành phần hóa học và các tính chất vật lý hoặc đặc tính hóa lý của các chất. Các phương pháp vật lý và hóa lý thường chia làm ba nhóm lớn:

3.2.1. Các phương pháp phân chia (phương pháp tách)

Phương pháp chiết, phương pháp sắc ký...

3.2.2. Các phương pháp phân tích quang học

Phương pháp đo độ khúc xạ, phương pháp đo năng suất quay cực, phương pháp đo quang phổ hấp thụ, phương pháp đo quang phổ phát xạ...

3.2.3. Các phương pháp phân tích điện hóa

Phương pháp đo thế, phương pháp cực phổ....

Nhìn chung các phương pháp vật lý và hóa lý có độ nhạy và độ chính xác cao, thời gian phân tích nhanh, nhiều khi có thể xác định trực tiếp chất cần phân tích có trong mẫu phân tích mà không phải chiết tách trước. Tuy nhiên đòi hỏi phải có thiết bị, máy móc đắt tiền.

4. Sai số trong phân tích định lượng hóa học

4.1. Khái niệm

- Khi phân tích, người ta thường thực hiện toàn bộ qui trình phân tích (hoặc xác định một đại lượng nào đó) một số lần trên mẫu thử và thu được các kết quả tương ứng x_1, x_2, \dots, x_n

Giá trị trung bình $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ là đáng tin cậy hơn cả và được lấy làm kết quả của phép phân tích.

Giá trị trung bình \bar{x} thường khác với giá trị thực μ của đại lượng cần xác định, sự sai khác đó chính là sai số của phép phân tích (hoặc phép xác định).

- Kết quả của phép phân tích được đánh giá ở tính đúng (độ đúng: accuracy) và tính chính xác (precision).

Tính đúng (độ đúng) phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm thu được (\bar{x}) với giá trị thực (μ) của đại lượng cần xác định.

Tính chính xác (độ lặp lại) phản ánh sự phù hợp giữa các kết quả thu được (x_1, x_2, \dots, x_n) trong các thí nghiệm lặp lại trong cùng điều kiện thực nghiệm qui định của phép phân tích (các phép phân tích song song).

- Sai số thường được biểu thị dưới hai dạng đó là **sai số tuyệt đối** và **sai số tương đối**.

+ **Sai số tuyệt đối** $\varepsilon = \bar{x} - \mu$ (giá trị dương là sai số thừa, giá trị âm là sai số thiếu).

+ **Sai số tương đối** $\bar{x} = \frac{\bar{x} - \mu}{\bar{x}} \cdot 100(\%)$ là tỷ lệ % của sai số tuyệt đối so với giá trị trung bình

4.2. Các loại sai số

4.2.1. Sai số thô

Thường là những sai lớn, hầu hết do sự cầu thả, sự nhầm lẫn hoặc sự cố ý gian lận, sự trực

trắc bất ngờ (do hỏng thiết bị, mất điện, mất nước...)...

Sai số thô có thể chỉ làm hỏng một dữ liệu nhưng cũng có khi làm sai cả một tập hợp dữ liệu. Trong phân tích cần phải tránh và loại bỏ sai này bằng cách thận trọng, tăng số thí nghiệm, xử lý thống kê loại bỏ các dữ liệu ngoại lai...

4.2.2. Sai số hệ thống

- Là sai số do những nguồn gốc mà trên nguyên tắc có thể xác định được, nó làm cho các kết quả phân tích có xu hướng nhất định: cao, thấp hoặc biến đổi theo qui luật nào đó.

Thí dụ: Khi cân Na_2CO_3 trong một chén cân không đậy nắp thì kết quả cân sẽ tăng dần theo thời gian vì Na_2CO_3 là chất hút ẩm mạnh, sai số này tăng theo thời gian cân vì bề mặt tiếp xúc của hóa chất với khí quyển.

- Sai số hệ thống sẽ làm giảm tính đúng (*độ đúng*) của kết quả phân tích.

****** Nguyên nhân dẫn đến sai số hệ thống có thể là:**

a. Do sử dụng dụng cụ, thiết bị có sai số, hóa chất và thuốc thử có lẫn tạp chất lạ...

Thí dụ: Sử dụng cân không đúng, các dụng cụ đo thể tích không chính xác...

- Có thể khắc phục sai số này bằng cách hiệu chỉnh lại, thay hóa chất thuốc thử đạt tiêu chuẩn...

b. Sai số do cá nhân người làm:

- Có thể do chủ quan người phân tích gây ra vì thiếu kinh nghiệm, làm việc thiếu suy nghĩ, không cẩn thận dẫn đến các thao tác không chuẩn;

- Có thể do tâm lý tức là khuynh hướng của người phân tích khi lặp lại thí nghiệm muốn chọn giá trị phù hợp với giá trị đã đo trước, hoặc gần với giá trị của người khác.

- Có thể khắc phục sai số này bằng cách làm việc cẩn thận, nghiêm túc, rèn luyện kỹ năng, chịu khó học tập...

c. Sai số do phương pháp:

- Rất khó phát hiện ra nguyên nhân gây sai số do phương pháp và là nguyên nhân quan trọng dẫn đến sai số hệ thống. Sai số phương pháp có liên quan với tính chất hóa học hoặc hóa lý của hệ đo.

Thí dụ: Phản ứng phân tích xảy ra không hoàn toàn hoặc có phản ứng phụ xảy ra làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng chính...

- Sai số phương pháp có liên quan với thao tác của người làm. Trong nhiều trường hợp nếu thao tác tốt có thể làm giảm sai số phương pháp và ngược lại.

Thí dụ: Trong phân tích khối lượng, nếu rửa kết tủa với thể tích nước rửa thích hợp sẽ làm giảm sự mất tủa do độ tan.

4.3. Sai số ngẫu nhiên

- Là những sai số làm cho dữ liệu phân tích dao động ngẫu nhiên quanh giá trị trung bình.

Nguồn gốc của nó là do các biến đổi nhỏ không kiểm soát được (không phát hiện và không đo được), nhưng những biến đổi nhỏ này có thể kết hợp với nhau theo nhiều cách tạo ra sai số lớn thấy được, làm ảnh hưởng đến độ lặp lại của kết quả đo và làm giảm độ chính xác của phép phân tích.

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

- Có thể làm giảm sai số ngẫu nhiên bằng cách tiến hành phân tích cẩn thận, tăng số thí nghiệm và xử lý các số liệu bằng phương pháp thống kê (theo các luật thống kê của các biến thiên ngẫu nhiên).

5. Cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo qui tắc về chữ số có nghĩa

+ Một dữ liệu thực nghiệm phân tích thu được từ đo trực tiếp hoặc tính toán gián tiếp từ kết quả các phép đo phải được ghi theo nguyên tắc chỉ một chữ số cuối cùng là còn nghi ngờ, các chữ số còn lại là chắc đúng.

5.1. Chữ số có nghĩa

- Trừ các chữ số 0 đầu tiên, các chữ số còn lại được gọi là chữ số có nghĩa.

Thí dụ:

- 0,0531g có 3 chữ số có nghĩa,
- 1,0023g có 5 chữ số có nghĩa,
- 0,1500g có 4 chữ số có nghĩa.

Cân 0,5g trên cân kỹ thuật phải ghi là 0,50g (vì cân kỹ thuật cho phép sai $\pm 0,01g$). Nếu cân trên cân phân tích phải ghi là 0,5000g (vì cân phân tích cho phép sai $\pm 0,0002g$).

- Lấy 10ml dung dịch bằng pipet chính xác phải ghi là 10,00ml (vì sai cho phép $\pm 0,02ml$).

5.2. Cách làm tròn số

Sau khi xác định lấy chữ số có nghĩa sau dấu phẩy, chúng ta thực hiện việc làm tròn số như sau:

- Nếu chữ số cuối cùng là 1 - 4: bỏ đi

Thí dụ: Nếu kết quả chỉ lấy 3 chữ số có nghĩa sau dấu phẩy thì: 0,3242 \rightarrow 0,324

- Nếu chữ số cuối cùng là 6 - 9: bỏ đi và thêm 1 vào chữ số đứng trước nó.

Thí dụ: Nếu kết quả chỉ lấy 3 chữ số có nghĩa sau dấu phẩy thì: 0,3247 \rightarrow 0,325

- Nếu chữ số 5: làm tròn thành số chẵn gần nó nhất.

Thí dụ: 60,55 \rightarrow 60,6; 60,45 \rightarrow 60,4

BÀI 2: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Mục tiêu

1. Trình bày được nội dung và phân loại của phương pháp phân tích khối lượng.
2. Mô tả các giai đoạn chính của phân tích khối lượng.
3. Tính được kết quả định lượng bằng phương pháp khối lượng.

1. Nguyên tắc chung

Phương pháp phân tích khối lượng (còn gọi là phương pháp cân) là một trong những phương pháp định lượng hóa học dựa trên cơ sở xác định khối lượng của chất (đã biết thành phần hóa học) tạo thành sau phản ứng hóa học dưới dạng kết tủa, hoặc khối lượng còn lại sau khi tác động bằng phương pháp vật lý như bay hơi khi sấy hay nung. Từ đó ta có thể tính được lượng chất cần xác định trong mẫu thử theo khối lượng của chất tạo thành.

2. Phân loại

Quá trình tách có thể được thực hiện theo nhiều cách khác nhau. Việc phân loại phương pháp chủ yếu dựa vào các phương pháp tách, có thể chia thành hai phương pháp chính.

- Phương pháp kết tủa
- Phương pháp bay hơi

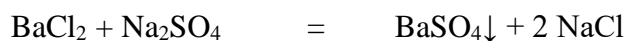
2.1. Phương pháp kết tủa

2.1.1. Nguyên tắc

Dùng phản ứng tạo tủa để tách chất cần xác định ra khỏi dung dịch phân tích. Từ khối lượng tủa thu được tính ra hàm lượng chất cần xác định có trong mẫu thử ban đầu.

Dạng kết tủa hình thành sau phản ứng kết tủa gọi là dạng tủa. Dạng kết tủa cuối cùng đem cân là dạng cân. Dạng tủa và dạng cân có thể giống nhau nhưng cũng có thể khác nhau.

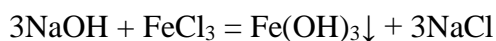
Thí dụ: - Định lượng Na_2SO_4 : cho phản ứng kết tủa với BaCl_2



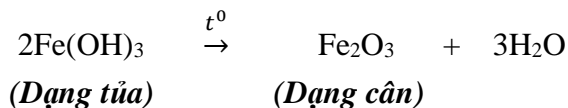
(dạng tủa)

Tách lọc lấy kết tủa, rửa, sấy, nung khô được dạng cân vẫn là BaSO_4 .

- Định lượng FeCl_3 : cho phản ứng với NaOH dư



Tách lọc lấy kết tủa, rửa, sấy, nung khô được dạng cân là Fe_2O_3 (khác với dạng tủa).



2.1.2. Tính toán

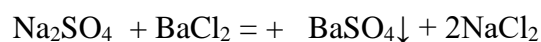
a. Hệ số chuyển (thừa số chuyển)

+ Là tỷ số giữa khối lượng mol phân tử của chất cần xác định (hoặc khối lượng mol nguyên tử) với khối lượng mol phân tử của dạng cân (tủa sau khi nung). Ký hiệu là F

+ Về ý nghĩa nó cho biết cứ 1g dạng cân có F gam chất xác định. Hệ số chuyển F được xác định theo công thức sau:

$$F = \frac{M_{\text{chất cần xác định}}}{M_{\text{chất kết tủa (sau khi nung)}}$$

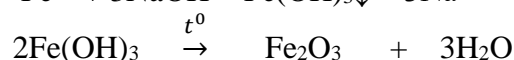
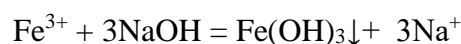
Thí dụ 1: Định lượng Na_2SO_4 cho phản ứng kết tủa với BaCl_2 , dạng cân là BaSO_4



$$M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \qquad \qquad M_{\text{BaSO}_4}$$

$$\Rightarrow F = \frac{1 \cdot M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}}$$

Thí dụ 2: Định lượng Fe trong dung dịch Fe^{3+} bằng cách cho kết tủa với NaOH, dạng cân là Fe_2O_3 .



Theo phương trình phản ứng có: $F = \frac{2 \cdot M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$

b. Xác định hàm lượng trong mẫu

- Giả sử cân a gam mẫu chất cần xác định A, khối lượng dạng cân thu được là b gam.

Khối lượng chất A nguyên chất có trong mẫu là: $m = b \cdot F$ (g). Do đó, hàm lượng C% (kl/kl) của A trong mẫu thử là:

$$\%C_{(\text{kl}/\text{kl})} = \frac{b \cdot F}{a} \cdot 100$$

Trong đó:

F là hệ số chuyển đổi từ dạng tủa cân sang dạng cần xác định

b là khối lượng của dạng tủa cân (sau khi nung) (g)

a là khối lượng mẫu ban đầu (g)

- Nếu mẫu cần xác định ở dạng lỏng. Giả sử lấy V (ml) mẫu chất cần xác định A, khối lượng dạng cân thu được là b gam. Khi đó, hàm lượng C% (kl/tt) của A trong mẫu thử là:

$$\%C_{(\text{kl}/\text{tt})} = \frac{b \cdot F}{V} \cdot 100$$

$$\%C_{(\text{kl}/\text{kl})} = \frac{b \cdot F}{V \cdot d} \cdot 100$$

$$P_{(\text{g}/\text{l})} = \frac{b \cdot F}{V} \cdot 1000$$

Trong đó:

F: là hệ số chuyển đổi từ dạng tủa cân sang dạng cần xác định

b: là khối lượng của dạng tủa cân (sau khi nung) (g)

V: là thể tích mẫu đã lấy tương ứng với b(g) tủa, đơn vị là ml.

d: là tỷ trọng của dung dịch, đơn vị là g/ml.

2.2. Phương pháp bay hơi

Trong trường hợp này, một hay nhiều hợp phần của mẫu được làm cho bay hơi hay có thể chuyển thành một chất bay hơi. Phương pháp bay hơi được chia thành hai phương pháp chính là phương pháp bay hơi trực tiếp và phương pháp bay hơi gián tiếp.

2.2.1. Phương pháp bay hơi trực tiếp (Phương pháp bay hơi bằng thuốc thử)

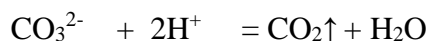
- Là phương pháp dùng thuốc thử dư làm bay hơi chất cần phân tích. Cho chất bay hơi thu được hấp thụ vào bình hấp thụ chứa môi trường thích hợp, rồi từ phần tăng khối lượng của bình hấp thụ ta tính ra kết quả. Tính hàm lượng % chất bay hơi trong mẫu thử theo công thức sau:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{a} 100$$

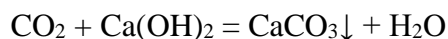
Trong đó:

- C là hàm lượng chất bay hơi(%)
 m_2 là khối lượng bình sau khi hấp thụ(g)
 m_1 là khối lượng bình trước khi hấp thụ(g)
 a là khối lượng của mẫu thử.

Thí dụ: Để xác định hàm lượng CO_2 trong muối carbonat, ta cho muối đó phản ứng với acid để giải phóng CO_2 .



Khí CO_2 bay ra được dẫn qua một bình đựng Ca(OH)_2 có khối lượng biết trước:



Sau khi CO_2 bị hấp thụ, cân lại bình, xác định được hàm lượng CO_2 .

- Xác định hàm lượng chất không bay hơi được bằng cách cho bay hơi toàn bộ thành phần có thể bay hơi trong mẫu và sau đó xác định khối lượng còn lại ứng với chất cần xác định.

Thí dụ: Xác định cặn khô của mẫu nước được thực hiện bằng cách cho bốc hơi một thể tích nước xác định trong cốc đã biết khối lượng. Cặn còn lại trong cốc được sấy khô. Từ khối lượng tăng lên của cốc ta tính được lượng cặn khô của mẫu nước thử.

2.2.2. Phương pháp bay hơi gián tiếp (Phương pháp bay hơi bằng nhiệt)

Dùng nhiệt độ thích hợp để làm bay hơi hoàn toàn chất cần xác định. Từ khối lượng của mẫu trước và sau khi sấy, ta tính được lượng chất bay hơi (hoặc tính tỷ lệ %) theo công thức sau:

$$C = \frac{a - b}{a} 100$$

Trong đó:

- C là hàm lượng chất bay hơi(%)
 a là khối lượng mẫu trước khi sấy (g)
 b là khối lượng mẫu sau khi sấy (g)

Thí dụ: Xác định hàm lượng ẩm (hàm lượng nước) của mẫu thuốc, Dược điển Việt Nam cũng như một số nước dùng phương pháp bay hơi theo cách này và gọi là “giảm khối lượng do sấy

khô”.

- Với thuốc khó bị nhiệt phân huỷ: thường sấy ở 100-105⁰C.
- Với thuốc dễ bị nhiệt phân huỷ: làm khô ở nhiệt độ thường trong bình hút ẩm có P₂O₅ hay H₂SO₄ đặc, hoặc tủ sấy áp suất giảm ở nhiệt độ thấp.

3. Các thao tác chung trong phân tích khối lượng

Quá trình phân tích một chất theo phương pháp phân tích khối lượng phải thực hiện các thao tác cơ bản như sau:

3.1. Chọn và cân mẫu

Kết quả của phương pháp phân tích khối lượng phụ thuộc nhiều vào việc chọn và cân mẫu.

- Lấy mẫu phải : Tiến hành theo qui định của ĐĐVN IV.
- Cân mẫu bằng cân kỹ thuật, sau đó cân chính xác bằng cân phân tích.

Trong kiểm nghiệm, dược điển Việt Nam có những quy định chung, cần phải chú ý, để hiểu cho chính xác.

- + Khi nói cân đúng là cân tới 0,1mg, 0,01 mg hoặc 0,001mg tùy theo loại cân khi dùng.
- + Khi nói cân chính xác là phải cân đến số thập phân đã cho.
- + Một chất được cân đúng và cân chính xác nghĩa là khối lượng của chất đó được thể hiện bằng những con số hoặc bằng những giới hạn sau đây:

Thí dụ:

- + Cân 0,1 g nghĩa là cân trong khoảng từ 0,06g đến 0,14g. Cân 2g nghĩa là cân từ 1,5g đến 2,5g. Cân 2,0g nghĩa là cân từ 1,95g - 2,05g. Cân 2,00g nghĩa là cân từ 1,995g – 2,005g.
- + “Cân đúng” là sự chính xác của phép cân thực hiện tới độ đúng 0.1 %.
- + “Cân” là thực hiện phép cân tới độ chính xác 1%.
- + Khi nói “cân khoảng” là cân một lượng chính xác với sai số ± 10% số lượng quy định.

3.2. Hòa tan mẫu

Hòa tan mẫu thường dùng dung môi là nước, trước tiên cho mẫu vào cốc có mỏ, dùng tia nước cất tráng kỹ chén cân, cho nước đủ, khuấy kỹ đến khi hóa chất tan hết.

Trường hợp : Chất phân tích không tan trong nước thì dùng dung dịch kiềm hay acid để hòa tan. Nhiều chất khó tan hơn phải cần đến phản ứng oxy hóa khử như CuS.



Có chất như BaSO₄ cần phải hòa tan trong kiềm nóng.

3.3. Kết tủa

3.3.1. Chọn thuốc thử thích hợp để kết tủa

Thuốc thử kết tủa cần đáp ứng các yêu cầu sau:

- Thuốc thử phải kết tủa hoàn toàn chất cần xác định, dễ lọc, dễ rửa (tủa càng là tinh thể lớn càng tốt), chuyển sang dạng cân dễ dàng và hoàn toàn.

- Thuốc thử phải có tính chọn lọc cao (chỉ phản ứng với chất xác định, không hoặc ít phản ứng với các chất phụ khác).

- Thuốc thử phải dễ loại bỏ khi lọc, rửa.

3.3.2. Chọn điều kiện kết tủa

- *Với tủa tinh thể:* Cần duy trì điều kiện để làm chậm quá trình tạo mầm và tăng cường quá trình lớn lên của mầm. Cho nên thường kết tủa trong điều kiện:

+ Dung dịch loãng, nóng.

+ Cho thuốc thử chậm, khuấy đều.

+ *Làm muối tủa:* Để tủa tiếp xúc lâu với dung dịch thì các tủa bé sẽ tan ra, các tủa lớn sẽ to lên.

- *Với tủa vô định hình:* Cần tạo ra quá trình đông tụ các hạt keo và ngăn cản quá trình cộng kết (là hiện tượng ion này có thể cùng tủa với ion khác mà trong điều kiện riêng rẽ nó không kết tủa được) do hấp phụ, hấp lưu, tủa theo. Do vậy, khi tiến hành kết tủa thường phải:

+ Có mặt của chất điện ly mạnh trong dung dịch

+ Đun nóng dung dịch và khuấy mạnh.

+ Kết tủa từ dung dịch đặc tủa sẽ ít xộp và lắng nhanh hơn, nhưng sự hấp phụ chất bẩn cũng nhiều hơn. Để khắc phục, trước khi lọc cho thêm nước nóng vào và khuấy mạnh để giải hấp phụ các chất bẩn.

+ Lọc ngay, không làm muối để tránh hấp phụ.

3.4. Lọc và rửa tủa

3.4.1. Lọc tủa

Dùng phễu thủy tinh hay phễu sứ xộp để lọc. Giấy lọc phải chọn loại thích hợp (giấy không tro, băng xanh hay băng trắng, kích thước phù hợp với tủa...). Khi lọc phải gạn lớp dung dịch trong, sau dùng nước cất rửa nhiều lần, chuyển tủa lên giấy lọc. Tiến hành rửa tủa đến khi nước rửa không phản ứng với các ion tạp chất trong tủa.

3.4.1. Rửa tủa

a. Chọn dịch rửa cho thích hợp

Dịch rửa phải làm giảm độ tan của tủa, chống hiện tượng pepti hóa, dễ loại bỏ khi sấy hoặc khi nung.

Dịch rửa có thể là chính bản thân thuốc thử, là dung dịch loãng của một chất điện ly, là dung dịch acid hoặc base và cũng có thể chỉ là nước cất.

b. Cách rửa

Với cùng một thể tích dịch rửa tối đa cho phép, rửa nhiều lần tốt hơn là rửa ít lần. Người ta đã chứng minh được công thức:

$$A_n = A_0 \left(\frac{V_0}{V+V_0} \right)^n$$

Trong đó:

A_o : Lượng chất bản ban đầu

A_n : Lượng chất bản còn lại sau n lần rửa

V : Thể tích dịch rửa dùng cho mỗi lần

V_o : Thể tích dịch rửa còn dính lại sau mỗi lần (V_o càng nhỏ thì A_n càng bé, do đó khi rửa phải cho dịch rửa chảy kiệt mới chóng sạch)

n : Số lần rửa

3.5. Sấy và nung tủa

Tủa được sấy từ từ cho khô, chuyển tủa vào chén nung (đã biết khối lượng). Nung tủa ở nhiệt độ thích hợp đến khối lượng không đổi.

3.6. Cân và tính kết quả

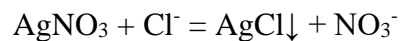
Các phép cân bao giờ cũng được tiến hành nhiều lần và lấy giá trị trung bình (loại bỏ kết quả bất thường), các kết quả cân không được làm tròn vì sai số của cân phân tích rất nhỏ. Tùy theo cách lựa chọn để tiến hành một phép định lượng cụ thể mà sử dụng một trong các công thức tính kết quả trên

4. Một vài thí dụ áp dụng định lượng bằng phương pháp khối lượng

4.1. Định lượng Clorid

Phương trình phản ứng:

Cho thừa dung dịch AgNO_3 vào dung dịch Cl^- cần xác định sẽ có phản ứng:

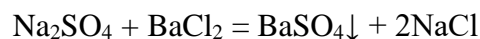


- Lọc lấy kết tủa $\text{AgCl}\downarrow$, rửa tủa, sấy đến khối lượng không đổi, cân trên cân phân tích. Từ khối lượng tủa thu được tính ra hàm lượng clorid trong mẫu.

- Tủa AgCl không bền, dễ ra ánh sáng bị phân huỷ thành Ag (lúc đầu tủa hoá tím sau đen dần) vì vậy không nên để tủa lâu ở ánh sáng khuếch tán hoặc tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng, tốt nhất nên bọc cốc đựng tủa bằng tờ giấy đen. Ở 130°C tủa AgCl bị phân huỷ và mất clor, do đó khi sấy không để nhiệt độ cao vượt quá 130°C .

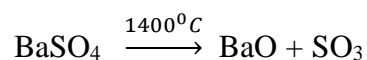
4.2. Định lượng Na_2SO_4

Khi thêm dung dịch BaCl_2 dư vào dung dịch mẫu thử, sẽ có kết tủa BaSO_4 :



Lọc lấy kết tủa BaSO_4 , rửa, sấy và nung tủa đến khối lượng không đổi. Từ khối lượng dạng cân BaSO_4 thu được tính ra hàm lượng Na_2SO_4 trong mẫu thử.

Vì BaSO_4 có tan một ít trong dung dịch acid đặc, cho nên chỉ kết tủa ở môi trường acid nhẹ, không nung tủa ở nhiệt độ $> 800^\circ\text{C}$ vì ở 1400°C tủa BaSO_4 bị phân huỷ theo phương trình:



BÀI 3:

PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG THỂ TÍCH

Mục tiêu

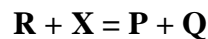
1. Trình bày được nội dung của phương pháp phân tích thể tích. Nêu được cách xác định điểm tương đương.
2. Kể tên được bốn loại phương pháp chuẩn độ chính và ba kỹ thuật chuẩn độ.
3. Trình bày được qui tắc chung và cách tính kết quả định lượng theo nồng độ đương lượng.

1. Nội dung của phương pháp phân tích thể tích

1.1. Nguyên tắc chung

- Phương pháp phân tích thể tích là phương pháp định lượng hoá học dựa vào thể tích thuốc thử (đã biết chính xác nồng độ) dùng để phản ứng vừa đủ với một thể tích chính xác dung dịch chất cần xác định. Từ thể tích, nồng độ của dung dịch thuốc thử và thể tích của dung dịch cần định lượng ta tính được nồng độ của chất cần định lượng.

- Giả sử để xác định nồng độ của dung dịch X, người ta dùng thuốc thử là dung dịch R có nồng độ đã biết. Phản ứng giữa X và R xảy ra hoàn toàn



- Tiến hành bằng cách nhỏ từ từ từng giọt dung dịch R xuống một thể tích chính xác dung dịch X đến khi lượng thuốc thử R nhỏ xuống tương đương hóa học với lượng X thì dừng lại. Thời điểm lượng thuốc thử R cho vào đủ để phản ứng vừa hết với toàn bộ chất xác định X gọi là điểm tương đương. Đọc thể tích dung dịch R đã phản ứng trên buret. Dựa vào thể tích dung dịch R, nồng độ của dung dịch R và thể tích dung dịch X đã lấy, tính được nồng độ của X. Quá trình tiến hành như vậy gọi là sự chuẩn độ hay sự định phân bằng phương pháp thể tích. Dung dịch thuốc thử đã biết nồng độ (dung dịch R) gọi là dung dịch chuẩn độ.

- So với phương pháp phân tích khối lượng thì phương pháp phân tích thể tích có độ chính xác không cao, nhưng vẫn đạt được mức yêu cầu cần thiết, mặt khác phương pháp phân tích thể tích đơn giản và nhanh hơn nên được sử dụng rộng rãi.

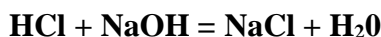
1.2. Điểm tương đương và điểm kết thúc

1.2.1. Điểm tương đương

- Điểm tương đương là thời điểm mà lượng thuốc thử đã phản ứng tương đương hóa học với lượng chất cần xác định, nói cách khác điểm tương đương là thời điểm mà số đương lượng gam thuốc thử đã phản ứng bằng số đương lượng gam của chất cần xác định.

- Điểm tương đương thường được gọi là điểm kết thúc của sự chuẩn độ lý thuyết hay điểm kết thúc của sự phân ly lý thuyết.

Thí dụ: Khi chuẩn độ acid hydrochloric bằng dung dịch chuẩn độ natri hydroxyd:

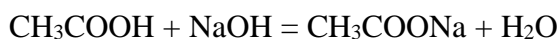


Khi số đương lượng gam $\text{HCl} = \text{NaOH}$ thì lúc này trong dung dịch chỉ có sản phẩm của phản ứng chuẩn độ là NaCl và H_2O nên $\text{pH} = 7$. Điểm tương đương ứng với $\text{pH} = 7$.

1.2.2. Cách xác định điểm tương đương

Có nhiều cách xác định điểm tương đương, nhưng thông dụng nhất để xác định điểm tương đương trong chuẩn độ thể tích là: sử dụng một trong các chất tham gia phản ứng hoặc thêm vào chất phụ có thể gây ra các hiện tượng quan sát được (ví dụ sự đổi màu, sự xuất hiện kết tủa...) xảy ra ở lân cận điểm tương đương gọi là chất chỉ thị (thuốc thử).

Thí dụ: Định lượng dung dịch acid acetic bằng dung dịch natri hydroxyd, dùng chỉ thị là phenolphthalein theo phương trình phản ứng sau:



Trước điểm tương đương trong dung dịch còn acid, nên phenolphthalein không màu. Sau điểm tương đương dung dịch hết acid nhưng lúc này lượng kiềm dư, phenolphthalein có màu hồng. Do đó ở thời điểm tương đương dung dịch từ không màu chuyển sang màu hồng (*tại thời điểm này ta kết thúc sự chuẩn độ*).

1.2.2. Điểm kết thúc

- Điểm kết thúc chuẩn độ là thời điểm mà phép chuẩn độ kết thúc tương ứng với sự biến đổi đặc trưng của chất chỉ thị (thuốc thử).

- Trong thực tế, điểm kết thúc thường không trùng với điểm tương đương. Sự sai lệch giữa điểm tương đương và điểm kết thúc gây ra sai số của phép định lượng, nên cần chọn chỉ thị sao cho sai số nhỏ nhất (*trong phạm vi cho phép*).

Thí dụ: Khi chuẩn độ HCl bằng NaOH với chỉ thị phenolphthalein, ta kết thúc chuẩn độ khi dung dịch trong bình nón chuyển từ không màu sang màu hồng. Tuy nhiên trong trường hợp này điểm tương đương ứng với $\text{pH} = 7$ nhưng chỉ thị phenolphthalein lại chuyển màu ở $\text{pH} = 9$, nên thường kết thúc chuẩn độ sau điểm tương đương.

2. Yêu cầu đối với một phản ứng dùng trong phân tích thể tích

Các phản ứng chuẩn độ dùng trong phân tích thể tích phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Phản ứng phải xảy ra hoàn toàn (thông thường chất cần xác định còn lại có nồng độ $< 10^{-6}$ M) theo đúng hệ số hợp thức của phương trình phản ứng.

- Phản ứng phải có tính chọn lọc cao: chỉ xảy ra giữa thuốc thử và chất cần xác định, không có phản ứng phụ.

- Phản ứng xảy ra phải đủ nhanh, nếu chậm việc xác định điểm tương đương sẽ kém chính xác.

- Phải chọn được chất chỉ thị xác định được chính xác điểm tương đương.

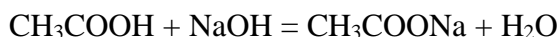
3. Phân loại các phương pháp thể tích

Thông thường dựa trên cơ sở phản ứng chuẩn độ để phân loại các phương pháp phân tích thể tích. Trong phạm vi chương trình này chúng tôi trình bày bốn phương pháp sau:

3.1. Phương pháp acid-base (phương pháp trung hòa)

Phản ứng định lượng là phản ứng trao đổi proton hay phản ứng acid base.

Thí dụ: Định lượng dung dịch CH₃COOH bằng dung dịch NaOH



3.2. Phương pháp oxy hoá khử (phản ứng oxy hóa – khử)

Phản ứng định lượng là phản ứng trao đổi điện tử giữa một chất oxy hoá và một chất khử.

Thí dụ: Định lượng FeSO₄ bằng KMnO₄:

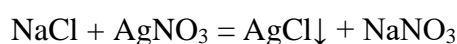


(khử) (oxh)

3.3. Phương pháp kết tủa

Dựa vào phản ứng tạo thành chất kết tủa (chất ít tan) giữa thuốc thử và chất cần xác định.

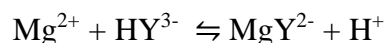
Thí dụ: Định lượng dung dịch NaCl bằng dung dịch AgNO₃



3.4. Phương pháp tạo phức

Dựa vào phản ứng tạo thành phức chất giữa thuốc thử và chất cần xác định.

Thí dụ: Định lượng dung dịch Mg²⁺ bằng complexon (HY³⁻)



4. Các kỹ thuật chuẩn độ

4.1. Chuẩn độ trực tiếp (chuẩn độ thẳng)

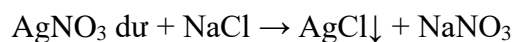
Đó là trường hợp cho thuốc thử và chất cần định lượng phản ứng trực tiếp với nhau vừa đủ.

Thí dụ: Để định lượng một dung dịch NaCl người ta nhỏ dung dịch chuẩn độ AgNO₃ vào dung dịch NaCl đến khi chất chỉ thị chuyển màu.

4.2. Chuẩn độ ngược (chuẩn độ thừa trừ)

Cho một thể tích chính xác và dư dung dịch chuẩn độ tác dụng với một thể tích chính xác dung dịch cần định lượng. Sau đó chuẩn độ thuốc thử dư bằng một dung dịch chuẩn độ khác.

Thí dụ: Để định lượng clorid, trước hết ta cho AgNO₃ dư để tủa hoàn toàn AgCl



Sau đó chuẩn độ AgNO₃ còn thừa (dư) bằng KSCN

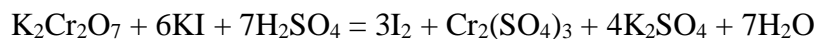


Biết được lượng AgNO₃ thừa, tính được lượng AgNO₃ đã tác dụng với NaCl từ đó ta tính được lượng NaCl.

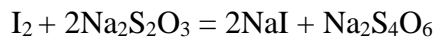
4.3. Chuẩn độ thế

Cho một thể tích chính xác dung dịch cần định lượng (*cần xác định*) tác dụng với một lượng dư thuốc thử thích hợp. Một lượng chất mới tương đương hóa học với lượng chất cần xác định sẽ được sinh ra từ phản ứng trên. Dùng dung dịch chuẩn độ để định lượng chất mới sinh ra.

Thí dụ: Định lượng K₂Cr₂O₇ bằng cách cho K₂Cr₂O₇ tác dụng với KI dư trong môi trường acid để giải phóng một lượng tương đương Iod.



Định lượng I_2 giải phóng bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Trong thí dụ này, việc định lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ được thay thế bằng định lượng iod.

5. Các dung dịch dùng trong phân tích thể tích

Trong phân tích thể tích thường dùng các dung dịch ở các dạng nồng độ sau:

5.1. Dung dịch phần trăm (%)

5.1.1. Dung dịch phần trăm theo khối lượng (%)

Dung dịch phần trăm theo khối lượng là dung dịch có nồng độ biểu thị bằng số gam chất tan có trong 100 gam dung dịch (ký hiệu % (kl/kl)).

Thí dụ: Dung dịch acid hydrochloric 10% có nghĩa là trong 100 gam dung dịch này có chứa 10 gam HCl nguyên chất.

*** Công thức tính

$$C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} 100 \quad (1) \quad \text{hay} \quad C\% = \frac{m_{ct}}{dV_{dd}} 100 \quad (2)$$

Trong đó:

C là nồng độ % của dung dịch.

m_{ct} là khối lượng chất tan (g).

m_{dd} là khối lượng dung dịch (g).

d : khối lượng riêng (tỷ trọng) của dung dịch (g/ml)

V_{dd} : thể tích của dung dịch (ml)

Thí dụ: Tính thể tích dung dịch acid hydrochloric 37,23% ($d = 1,19\text{g/ml}$) cần lấy để pha 100g dung dịch acid hydrochloric 10%. Cách tính như sau:

+ Khối lượng HCl nguyên chất có trong 100g dung dịch acid hydrochloric 10%

$$C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dd}} 100 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C m_{dd}}{100} = \frac{10 \cdot 100}{100} = 10\text{g}$$

+ Thể tích dung dịch acid hydrochloric 37,23% ($d = 1,19\text{g/ml}$) cần lấy để pha là

$$C\% = \frac{m_{ct}}{dV_{dd}} 100 \Rightarrow V_{dd} = \frac{m_{ct}}{dC} 100 = \frac{10}{1,19 \times 37,23} 100 = 22,5\text{ml}$$

Trong hóa học phân tích định lượng và ngành Dược, lượng chất tan chứa trong các dung dịch quá nhỏ so với lượng dung môi, nên khi tính toán thường xem khối lượng riêng của dung dịch bằng khối với khối lượng riêng của nước ở 4°C ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{ g/ml}$). Khi đó công thức (2) sẽ có dạng:

$$C\% = \frac{m_{ct}}{V_{dd}} 100$$

Thí dụ: Tính lượng natri clorid nguyên chất để pha được 3000 ml dung dịch natri clorid 10%?. Cách tính như sau:

Vì dung môi là nước nên ta có $d = 1\text{g/ml}$. Áp dụng công thức trên ta có:

$$C\% = \frac{m_{ct}}{V_{dd}} 100 \Rightarrow m_{ct} = \frac{CV_{dd}}{100} = \frac{10.3000}{100} = 300\text{g}$$

5.2. Dung dịch đương lượng

5.2.1. Đương lượng gam

Đương lượng gam của một chất là khối lượng tính bằng gam của chất đó phản ứng vừa đủ với một đương lượng gam hydro hay với một đương lượng gam của một chất bất kỳ nào khác, ký hiệu là E.

$$E = \frac{M}{n}$$

Trong đó:

E là đương lượng gam của chất cần xác định (g).

M là khối lượng mol phân tử hoặc khối lượng ion của chất cần xác định (g).

n Tùy theo nguyên tố hay hợp chất mà sẽ có các giá trị sau:

- Nếu là base thì *n* là số nhóm OH^- tham gia phản ứng của một phân tử base.

- Nếu là acid thì *n* là số proton H^+ tham gia phản ứng của một phân tử acid.

- Nếu là ion thì *n* là số điện tích của ion đó

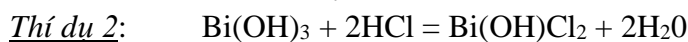
- Nếu là muối thì *n* là tích của |Điện tích ion (dương hoặc âm)| x Số ion (dương hoặc âm) hay tổng hóa trị của các nguyên tử kim loại tham gia phản ứng của một phân tử muối

- Nếu là chất oxy hóa và chất khử thì *n* là số electron (*e*) nhận (thu) hay cho (mất) của một phân tử oxy hóa hay một phân tử chất khử khi tham gia phản ứng.



Từ phản ứng trên ta tính được E_{NaOH} và $E_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ như sau:

$$E_{\text{NaOH}} = \frac{M}{n} = \frac{40}{1} = 40\text{g} \quad \text{và} \quad E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M}{n} = \frac{98}{2} = 49\text{g}$$



Từ phản ứng trên ta tính được $E_{\text{Bi}(\text{OH})_3}$ và E_{HCl} như sau:

$$E_{\text{Bi}(\text{OH})_3} = \frac{M}{n} = \frac{260}{2} = 130\text{g} \quad \text{và} \quad E_{\text{HCl}} = \frac{M}{n} = \frac{36,5}{1} = 36,5\text{g}$$



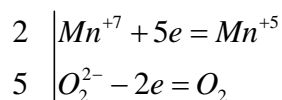
Từ phản ứng trên ta tính được $E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ như sau:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{n} = \frac{106}{1} = 106\text{g}$$



Từ phản ứng trên ta tính được $E_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ như sau:

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M}{n} = \frac{106}{2} = 53\text{g}$$



Từ phản ứng trên ta tính được E_{KMnO_4} như sau:

$$E_{KMnO_4} = \frac{M}{n} = \frac{158}{5} = 31,6g \quad \text{và} \quad E_{H_2O_2} = \frac{M}{n} = \frac{34}{2} = 17g$$

5.2.1. Dung dịch đương lượng

Dung dịch đương lượng là dung dịch có nồng độ biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan có trong 1000ml dung dịch (ký hiệu C_N hay N).

Thí dụ: Dung dịch natri hydroxyd 0,1N có nghĩa là trong 1000ml dung dịch này có chứa 0,1 đương lượng gam NaOH hay chứa $0,1 \times 40 = 4g$ NaOH (vì $E_{NaOH} = 40g$).

*** Công thức tính

$$C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} \cdot 1000 \quad \text{hay} \quad N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} \cdot 1000$$

Trong đó:

C_N hay N là nồng độ đương lượng của dung dịch (N)

m_{ct} là khối lượng chất tan của dung dịch (g).

E là đương lượng gam của chất tan (g).

V_{dd} : thể tích của dung dịch (ml)

Thí dụ 1: Tính lượng natri hydroxyd nguyên chất cần lấy để pha 100ml dung dịch NaOH 0,1N.

$$C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} \cdot 1000 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C_N EV_{dd}}{1000} = \frac{0,1 \times 40 \times 100}{1000} = 0,4g$$

Thí dụ 2: Tính nồng độ đương lượng của dung dịch acid sulfuric 14,35% ($d=1,1$; $E_{H_2SO_4} = 98/2 = 49g$)?

+ Khối lượng H_2SO_4 nguyên chất có trong V ml dung dịch acid sulfuric 14,35% là:

$$C\% = \frac{m_{ct}}{dV_{dd}} \cdot 100 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C_{dd} d V_{dd}}{100}$$

+ Nồng độ đương lượng của dung dịch acid sulfuric 14,35% là:

$$C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} \cdot 1000 = \frac{C_{dd} d V_{dd}}{100 EV_{dd}} \cdot 1000 = \frac{C_{dd} d}{100 E} \cdot 1000 = \frac{14,35 \times 1,1}{100 \times 49} \cdot 1000 = 3,22N$$

Vậy dung dịch acid sulfuric 14,35% ($d = 1,1$) có nồng độ đương lượng là 3,22N.

5.3. Tác dụng giữa các dung dịch đương lượng

Theo định luật tác dụng đương lượng có thể rút ra kết luận: trong các phản ứng hóa học cứ bao nhiêu đương lượng gam của chất này thì phản ứng vừa đủ với bấy nhiêu đương lượng gam của chất kia hay hai chất có số đương lượng gam bằng nhau thì tác dụng vừa đủ với nhau.

Từ kết luận trên có thể suy ra các nguyên tắc sau:

- Khi hai dung dịch có nồng độ đương lượng bằng nhau thì chúng tác dụng với nhau theo những thể tích bằng nhau.

Thí dụ: 10ml dung dịch bạc nitrat 0,1N tác dụng vừa đủ với 10ml dung dịch natri clorid 0,1N.

- Khi 2 dung dịch có nồng độ đương lượng khác nhau mà tác dụng vừa đủ với nhau thì thể tích của chúng tỉ lệ nghịch với nồng độ.

Giả sử dung dịch A có nồng độ là N_A và thể tích là V_A . Dung dịch B có nồng độ là N_B và thể tích là V_B . Nếu dung dịch A tác dụng vừa đủ với dung dịch B thì ta có:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

Thí dụ: Xác định nồng độ đương lượng của dung dịch acid acetic, biết rằng 10ml dung dịch này tác dụng vừa đủ với 20ml dung dịch natri hydroxyd 0,1N?

Áp dụng công thức: $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \Rightarrow N_A = \frac{N_B V_B}{V_A} = \frac{0,1 \times 20}{10} = 0,2N$

6. Độ chuẩn

6.1. Độ chuẩn của dung dịch

Độ chuẩn của dung dịch được biểu thị bằng số gam chất tan có trong 1ml dung dịch (ký hiệu là T)

Thí dụ: $T_{H_2SO_4} = 0,0098$ g/ml có nghĩa là trong 1ml dung dịch acid sulfuric này có chứa 0,0098 gam H_2SO_4 nguyên chất.

Công thức tính T:
$$T = \frac{m_{ct}}{V_{dd}}$$

Trong đó:

T là độ chuẩn của dung dịch (g/ml)

m_{ct} khối lượng chất tan (g)

V_{dd} là thể tích của dung dịch (ml)

6.2. Độ chuẩn theo chất cần xác định

Độ chuẩn của dung dịch A theo chất cần xác định B là số gam chất B tác dụng vừa đủ với 1ml dung dịch chất A (ký hiệu là $T_{A/B}$)

Thí dụ: $T_{HCl/Na_2CO_3} = 0,0053$ g/ml có nghĩa là 1ml dung dịch acid hydrochloric tác dụng vừa đủ với 0,0053g Na_2CO_3 nguyên chất (hay 1ml HCl tương đương 0,0053g Na_2CO_3).

Công thức tính:
$$T_{A/B} = \frac{N_A E_B}{1000}$$

Trong đó:

$T_{A/B}$ là độ chuẩn của dung dịch A đối với chất cần xác định B(g/ml)

N_A Nồng độ đương lượng dung dịch A (N)

E_B là đương lượng gam của chất cần xác định B (g)

Thí dụ: Tính độ chuẩn của dung dịch HCl đối với NaOH, biết rằng khi định lượng NaOH dùng dung dịch chuẩn độ là HCl 0,1N?

$$T_{HCl/NaOH} = \frac{N_A E_B}{1000} = \frac{0,1 \times 40}{1000} = 0,004 \text{ g/ml}$$

7. Cách tính kết quả trong phương pháp phân tích thể tích

7.1. Nguyên tắc chung

Trong phương pháp phân tích thể tích, ta kết thúc chuẩn độ tại lân cận điểm tương

đương, ở đó số đương lượng (hay số mili đương lượng) thuốc thử bằng số đương lượng (hay số mili đương lượng) chất cần xác định.

7.2. Tính kết quả trong phương pháp chuẩn độ trực tiếp hay chuẩn độ thế

Hút V ml dung dịch chất A (hoặc cân a gam chất A) pha thành V_{dm} ml trong bình định mức. Lấy V_1 ml dung dịch chất A đem chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ B. Tại điểm kết thúc hết V_2 ml dung dịch chất B có nồng độ N_2 . Trong đó, chất A là chất cần xác định và chất B là dung dịch chuẩn độ. Ta tính được nồng độ đương lượng chất cần xác định:

Cách 1: Tính theo nồng độ đương lượng thuốc thử

+ Tính nồng độ của dung dịch A trong bình định mức $N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$

+ Từ đó ta tính $P_{(g/l)} = \frac{N_2 V_2}{V_1} E_A = N_1 E_A$ (E_A là đương lượng gam chất A)

+ Tính khối lượng chất tan A có trong V ml hoặc trong V_{dm} ml dung dịch

$$m_{ct} = \frac{P}{1000} V_{dm}$$

+ Tính nồng độ % của chất cần xác định (chất cần xác định là dung dịch)

$$C = \frac{m_{ct}}{V} 100 = \frac{N_1 E_A V_{dm}}{1000 V} 100$$

+ Tính nồng độ % của chất cần xác định (chất cần xác định là chất rắn)

$$C = \frac{m_{ct}}{a} 100 = \frac{N_1 E_A V_{dm}}{1000 a} 100$$

Cách 2: Tính kết quả theo độ chuẩn của thuốc thử

Bài toán: hút chính xác Vml chất A (hoặc cân chính xác a gam chất A) pha thành V_{dm} ml trong bình định mức. Lấy V_A ml dung dịch này đem chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn độ B có nồng độ N_B hết V_B ml. Xác định nồng độ % của chất A (hoặc hàm lượng % của chất A)?

+ Tính độ chuẩn: $T_{B/A} = \frac{N_B E_A}{1000}$ (g/ml)

+ Tính lượng chất tan A có trong V_A ml dung dịch: $m_A = V_B T_{B/A}$ (g)

+ Tính lượng chất tan A có trong V_{dm} ml dung dịch (hoặc có trong Vml mẫu)

$$m_{ct} = \frac{m_A}{V_A} V_{dm} = \frac{V_B T_{B/A}}{V_A} V_{dm} \text{ (g)}$$

+ Tính nồng độ % của chất A: $C_{(kl/tt)} = \frac{m_{ct}}{V} 100$ hay $C_{(kl/kl)} = \frac{m_{ct}}{a} 100$

7.3. Phương pháp chuẩn độ thừa trừ

Giả sử lấy V_B ml chất cần định lượng B thêm V_A ml dung dịch chuẩn A có nồng độ N_A , (dung dịch chuẩn A cho thừa), chuẩn độ chất A còn lại hết V_C ml dung dịch chuẩn C có nồng độ N_C . Như vậy, chất A phản ứng với hai chất B và C số đương lượng chất A phải bằng tổng số đương lượng hai chất B và C:

$$N_A V_A = N_B V_B + N_C V_C \quad \text{Hay} \quad N_B V_B = N_A V_A - N_C V_C$$

$$\rightarrow N_B = \frac{N_A V_A - N_C V_C}{V_B}$$

Sau khi tính được N_B ta tính các kết quả khác tương tự như trong phương pháp chuẩn độ trực tiếp

PHA CÁC DUNG DỊCH CHUẨN ĐỘ

Mục tiêu

1. Trình bày được định nghĩa dung dịch chuẩn, ứng dụng và yêu cầu khi pha chế.
2. Trình bày được ba cách pha dung dịch chuẩn.
3. Biết sử dụng hệ số hiệu chỉnh K và phương pháp điều chỉnh nồng độ khi pha chế dung dịch chuẩn độ.

1. Khái niệm về dung dịch chuẩn

- Dung dịch chuẩn là những dung dịch đã biết nồng độ chính xác, thường dùng để xác định nồng độ các dung dịch khác.

- Trong hóa học phân tích định lượng, nồng độ của dung dịch chuẩn thường được tính theo nồng độ đương lượng (N) hoặc nồng độ mol (M)

2. Cách pha dung dịch chuẩn

- Khi pha dung dịch chuẩn, cần lưu ý tính chất hóa học của chất cần pha, để lựa chọn điều kiện (dung môi, nhiệt độ,..) thích hợp. Thí dụ khi pha KMnO_4 hay $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cần dùng nước mới đun sôi để nguội để tránh sự phân hủy.

- Nồng độ dung dịch chuẩn khi pha không được phép chênh lệch vượt quá $\pm 10\%$ so với yêu cầu (thông thường chỉ chênh lệch $\pm 3\%$) và sai số pha không được vượt quá $\pm 0,2\%$.

- Những dung dịch chuẩn khi để lâu có thể bị thay đổi nồng độ, do đó phải định kỳ xác định lại.

Thường có ba cách pha các dung dịch chuẩn.

2.1. Dùng ống chuẩn

Hiện nay, để tạo thuận lợi cho người sử dụng, người ta tính toán, cân sẵn một lượng hóa chất gốc đóng vào trong dụng cụ đựng thích hợp, tương ứng với nồng độ chính xác (gọi là ống chuẩn) và trên ống có nhãn in tên, công thức hóa học của chất chuẩn và nồng độ dung dịch chuẩn pha được. Thường ống chuẩn được làm bằng thủy tinh, khi pha người pha dùng dụng cụ đục ống, chuyển hết hóa chất trong ống vào bình định mức có dung tích 1000ml, thêm nước cất vừa đủ đến vạch, lắc đều, được dung dịch chuẩn độ có nồng độ như đã ghi trên nhãn.

2.2. Dùng hóa chất tinh khiết

- Dùng những hóa chất tinh khiết còn gọi là chất gốc đã được qui định ở phần “Các thuốc thử” trong Dược điển Việt Nam. Các yêu cầu đối với hoá chất tinh khiết sử dụng trong pha chế dung dịch chuẩn độ như sau:

- + Tinh khiết (tạp chất $< 0,1\%$).
- + Có thành phần hóa học ứng đúng công thức.
- + Bền vững (ít hoặc không bị phân hủy) khi chưa pha cũng như khi đã pha thành dung dịch.

- Để pha dung dịch chuẩn độ từ hóa chất tinh khiết phải tiến hành các bước sau:

2.2.1. Tính lượng hóa chất cần lấy để pha

Áp dụng công thức: $C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} \cdot 1000 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C_N \cdot EV_{dd}}{1000}$

Trong đó

C_N là nồng độ đương lượng của dung dịch cần pha(N)

m_{ct} là khối lượng chất tan cần lấy (g).

E là đương lượng gam của chất tan cần lấy (g).

V_{dd} : thể tích của dung dịch cần pha (ml)

2.2.2. Pha dung dịch

Cân chính xác lượng hóa chất đã tính ở trên bằng cân phân tích, chuyển hết vào bình định mức, hòa tan bằng nước cất hoặc dung môi thích hợp rồi điều chỉnh vừa đủ thể tích muốn pha, lắc đều sẽ được dung dịch chuẩn độ có nồng độ chính xác cần pha.

Thí dụ: Pha 100,0 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1000N từ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ như sau:

- Tính toán: $E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{M}{2} = 63,03g$

Từ công thức $N = \frac{a}{E \cdot V} \cdot 1000 \rightarrow$ lượng cân acid oxalic cần là

$$a_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000} = \frac{0,1 \times 63,03 \times 100}{1000} = 0,6303g$$

- Pha dung dịch: Cân chính xác trên cân phân tích 0,6303g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ sau đó đem hoà tan trong nước cho đủ 100,0 ml (dùng bình định mức). Ta được dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1000N.

2.3. Pha gần đúng rồi hiệu chỉnh nồng độ

Để pha dung dịch chuẩn độ từ hóa chất không tinh khiết (không phải chất gốc) hoặc hiệu chỉnh lại nồng độ dung dịch có thay đổi trong quá trình bảo quản, cần tiến hành các bước:

2.3.1. Tính lượng hóa chất cần lấy để pha

Áp dụng công thức: $C_N = \frac{m_{ct}}{EV_{dd}} \cdot 1000 \Rightarrow m_{ct} = \frac{C_N \cdot EV_{dd}}{1000}$

Trong đó

C_N là nồng độ đương lượng của dung dịch cần pha(N)

m_{ct} là khối lượng chất tan cần lấy (g).

E là đương lượng gam của chất tan cần lấy (g).

V_{dd} : thể tích của dung dịch cần pha (ml)

2.3.2 Pha dung dịch

Cân chính xác lượng hóa chất đã tính, hòa tan trong bình định mức có dung tích bằng với thể tích muốn pha, thêm nước vừa đủ, lắc đều sẽ được dung dịch có nồng độ xấp xỉ bằng nồng độ dung dịch muốn pha.

Thí dụ: Pha 1 lít dung dịch NaOH 1N. NaOH là một hóa chất không thỏa mãn chất gốc vì dễ hút ẩm, dễ bị carbonat hóa... do đó phải pha gián tiếp.

- Tính toán: $E_{NaOH} = M/n = 40/1 = 40$

Từ công thức $N = \frac{a}{E.V} \times 1000 \rightarrow$ Để pha 1000 ml dung dịch NaOH 1N, lượng cân NaOH cần là: $a = \frac{N.E.V}{1000} = \frac{1 \times 40 \times 1000}{1000} = 40\text{g}$

- Cách pha: Cân trên cân kỹ thuật 40,00g NaOH, cho vào cốc và thêm ít nước cất lắc rửa nhanh (để loại carbonat ở bên ngoài), sau đó cho vào bình định mức 1000ml, thêm nước đến vạch, ta được dung dịch NaOH có nồng độ gần đúng 1N. Xác định lại nồng độ dung dịch NaOH vừa pha bằng một dung dịch H₂C₂O₄ đã biết nồng độ. Từ đó xác định được nồng độ chính xác của dung dịch NaOH.

2.3.3. Xác định hệ số hiệu chỉnh K

- Muốn điều chỉnh nồng độ dung dịch vừa pha (hoặc điều chỉnh lại nồng độ của dung dịch chuẩn độ trong quá trình bảo quản) phải xác định được hệ số điều chỉnh của dung dịch (ký hiệu là K)

- Hệ số hiệu chỉnh K là tỉ số giữa nồng độ thực của dung dịch chuẩn độ với nồng độ lý thuyết của nó, nghĩa là hệ số điều chỉnh K sẽ cho chúng ta biết nồng độ thực tế của dung dịch chuẩn độ lớn hơn hay nhỏ hơn so với nồng độ lý thuyết.

- Nếu gọi N_T là nồng độ thực tế của dung dịch và N_{LT} là nồng độ lý thuyết của dung dịch ta tính được hệ số hiệu chỉnh K theo công thức sau: $K = \frac{N_T}{N_{LT}}$ (1)

- Việc xác định hệ số hiệu chỉnh K thường sử dụng một trong hai cách sau:

a. Dùng dung dịch chuẩn độ để xác định độ chuẩn của dung dịch pha.

Hệ số K sẽ được tính theo công thức sau: $K = \frac{V_0}{V} K_0$

Trong đó

K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch pha

*V*₀ là thể tích của dung dịch chuẩn độ (ml)

V là thể tích của dung dịch pha (ml)

*K*₀ là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch chuẩn độ

b. Dùng hóa chất tinh khiết để xác định độ chuẩn của dung dịch pha

Hệ số K sẽ được tính theo công thức sau: $K = \frac{a}{VT}$

Trong đó

K là hệ số hiệu chỉnh của dung dịch pha

a là khối lượng hóa chất tinh khiết (g)

V là thể tích của dung dịch pha (ml)

T là độ chuẩn lý thuyết của dung dịch hóa chất tinh khiết (g/ml)

Lưu ý: Hệ số K được xác định đến ba chữ số thập phân, chữ số thứ tư phải làm tròn

2.3.4. Hiệu chỉnh nồng độ dung dịch

Căn cứ vào nồng độ thực tế đã tính được từ thực nghiệm để tiến hành hiệu chỉnh nồng độ dung dịch pha. Căn cứ vào hệ số K tính được theo công thức (1) để tiến hành điều chỉnh nồng độ dung dịch pha.

Hóa phân tích định lượng

+ Nếu $N_T = N_{LT}$: dung dịch pha đúng nồng độ chuẩn mong muốn không cần phải hiệu chỉnh.

+ Nếu $N_T > N_{LT}$: dung dịch pha có nồng độ lớn hơn nồng độ chuẩn mong muốn cần phải hiệu chỉnh bằng cách thêm nước. Thể tích nước cần thêm tính theo công thức:

$$V_{H_2O} = (K - 1,000)V_{đc}$$

Trong đó:

V: Thể tích nước cần thêm (ml)

K: Hệ số hiệu chỉnh của dung dịch cần điều chỉnh

V_{đc}: Thể tích dung dịch đã có cần điều chỉnh (ml)

Thí dụ: Có 600 ml HCl 0,1N với $K = 1,105$. Tính thể tích nước cần thêm vào là:

$$V_{H_2O} = (1,105 - 1,000) \times 600 = 63(\text{ml})$$

+ Nếu $N_T < N_{LT}$: dung dịch pha có nồng độ nhỏ hơn nồng độ chuẩn mong muốn, cần phải hiệu chỉnh bằng cách thêm hóa chất cần pha vào. Lượng hóa chất cần thêm vào được tính theo công thức:

$$m = \frac{(1,000 - K) \cdot a}{1000} \times V_{đc}$$

Trong đó:

m: số gam hoá chất cần thêm vào (g)

K: hệ số hiệu chỉnh của dung dịch cần điều chỉnh

a: số gam hóa chất có trong 1 lít dung dịch theo lý thuyết ($a = N.E$)

V_{đc}: thể tích dung dịch đã có cần điều chỉnh

Thí dụ: Có 800 ml dung dịch NaCl 0,1N với $K = 0,978$ thì lượng NaCl cần thêm vào là:

$$\text{Ta có: } a = N.E = 0,1 \times 58,5 = 5,85 \quad \rightarrow m = \frac{(1,000 - 0,978) \cdot 5,85}{1000} \times 800 = 0,1003\text{g}$$

BÀI 5:

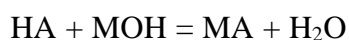
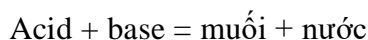
ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ACID - BASE

Mục tiêu

1. Trình bày được khái niệm về acid, base, cặp acid base liên hợp, chất lưỡng tính, đa acid, đa base theo Bronsted và tính được pH của các dung dịch này trong trường hợp riêng lẻ.
2. Trình bày được nguyên tắc chung của phương pháp định lượng acid - base.
3. Chọn được chất chỉ thị, tính được kết quả của sáu trường hợp định lượng thường gặp trong chuẩn độ acid-base.

1. Nguyên tắc chung

Phương pháp này dựa vào phản ứng trung hòa giữa acid với base để định lượng một acid bằng một base hoặc định lượng một base bằng một acid theo phương trình phản ứng.



2. Định nghĩa về acid - base

Có khá nhiều định nghĩa về acid và base đã được đưa ra. Tuy nhiên ở đây chúng ta dùng theo quan điểm của Bronsted:

Trong một dung môi nào đó, acid là chất có khả năng cho proton H^+ còn base là chất có khả năng nhận proton H^+

3. Cặp acid – base liên hợp

Cặp acid-base liên hợp: một acid sau khi cho một proton thì trở thành một base gọi là base liên hợp với acid đó. Ta gọi acid và base này là một cặp acid-base liên hợp (viết là cặp acid/base). Một cặp acid-base liên hợp có thể được biểu diễn bằng hệ thức sau:



<u>Thí dụ:</u> Cặp HF/F ⁻	:	HF	⇌	F ⁻ + H ⁺
Cặp CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	:	CH ₃ COOH	⇌	CH ₃ COO ⁻ + H ⁺
Cặp NH ₄ ⁺ /NH ₃	:	NH ₄ ⁺	⇌	NH ₃ + H ⁺
Cặp H ₂ S/HS ⁻	:	H ₂ S	⇌	HS ⁻ + H ⁺
Cặp HS ⁻ /S ²⁻	:	HS ⁻	⇌	S ²⁻ + H ⁺

Như vậy acid, base có thể là những phân tử trung hòa điện (CH₃COOH, HF...), ion (NH₄⁺, HS⁻...). Chất lưỡng tính là chất vừa có cả khả năng cho và vừa có khả năng nhận proton (HS⁻...).

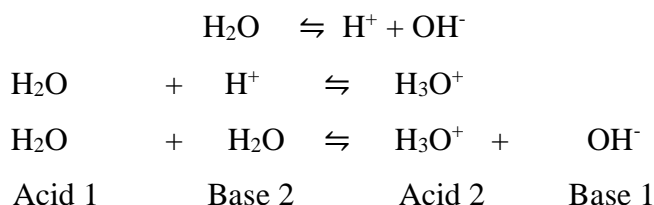
- Acid đa hóa trị (đa acid) là những chất có khả năng cho nhiều proton (ví dụ H₂S).

- Base đa hóa trị (đa base) là những chất có khả năng nhận nhiều proton (ví dụ CO₃²⁻, S²⁻)

4. Sự điện ly của nước và pH

4.1. Sự điện ly của nước

Nước là chất lưỡng tính và điện ly rất yếu. Phương trình cân bằng điện li:



Theo định luật tác dụng khối lượng giá trị của hằng số cân bằng được xác định theo công thức:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

Hằng số điện ly của nước:

$$K_n = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,24 \cdot 10^{-18} \left(\frac{1000}{18}\right)^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

K_n là tích số ion của nước, tích số này thay đổi theo nhiệt độ.

Vì một ion H_3O^+ và một ion OH^- được phân ly từ một phân tử H_2O , do đó trong nước nguyên chất:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (mol/l)}$$

(Nồng độ nước nguyên chất $= \frac{1000}{18,02} \approx 55,5 \text{ M}$. Như vậy cứ mỗi 555 triệu phân tử nước chỉ có 1

phân tử điện ly ra các ion). Dựa vào cân bằng điện ly của nước, người ta định nghĩa dung dịch acid, base và trung tính tùy theo độ lớn tương đối giữa $[\text{H}_3\text{O}^+]$ và $[\text{OH}^-]$:

Dung dịch	Giới hạn chung	ở 25°C
Acid	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
Trung tính	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$
Base	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

Vì K_n là hằng số ở nhiệt độ nhất định, nên khi biết nồng độ của một trong hai ion, ta có thể tính được nồng độ ion kia.

Thí dụ: Biết $[\text{H}_3\text{O}^+]$ của một dung dịch bằng $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Tính $[\text{OH}^-]$ và cho biết dung dịch là acid, trung tính hay base?

$$\text{Ta có: } K_n = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_n}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{3 \cdot 10^{-4}} = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Vậy đây là dung dịch acid vì $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$.

4.2. Chỉ số pH của dung dịch

Do $[\text{H}_3\text{O}^+]$ thường có giá trị rất nhỏ, người ta sử dụng giá trị logarit thập phân của

$[H_3O^+]$, và kí hiệu là pH

$$pH = -\lg [H_3O^+] \quad \text{hay} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad \text{hay} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Vì $K_n = [H_3O^+][OH^-] = 1.10^{-14}$ nên người ta cũng hay dùng đại lượng:

$$pK_n = -\lg K_n = -\lg([H_3O^+].[OH^-]) = -\lg[H_3O^+] - \lg[OH^-] = pH + pOH = 14 \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C})$$

Trong nước nguyên chất $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ nên $pH = -\lg[H^+] = 7$

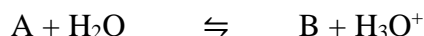
Trong dung dịch acid, $[H_3O^+] > [OH^-]$ nên $pH < 7$

Trong dung dịch base, $[H_3O^+] < [OH^-]$ nên $pH > 7$

Ghi chú: Do thói quen từ trước, ta thường hay thể hiện $H_3O^+ = H^+$. Mặc dù điều này là không đúng vì H^+ không tồn tại trong dung dịch nước, nhưng từ đây về sau ta vẫn sử dụng nó vì tính thuận tiện khi sử dụng.

5. Cường độ của acid và base

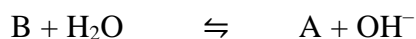
a. Dung dịch trong nước của acid A ta có



$$\text{Hằng số } K = \frac{[B].[H_3O^+]}{[A].[H_2O]} \rightarrow K_A = K \cdot [H_2O] \frac{[B].[H_3O^+]}{[A]}$$

K_A được gọi là hằng số acid của acid A, nó biểu thị cho cường độ của acid A vì K_A càng lớn, acid phân ly càng nhiều, acid đó càng mạnh.

b. Dung dịch trong nước của base B ta có:



$$\text{Hằng số } K = \frac{[A].[OH^-]}{[B].[H_2O]} \rightarrow K_B = K \cdot [H_2O] \frac{[A].[OH^-]}{[B]}$$

K_B được gọi là hằng số base của base B, nó biểu thị cho cường độ của base B vì K_B càng lớn, base phân ly càng nhiều, base đó càng mạnh.

c. Nếu A và B là cặp acid-base liên hợp thì ta có:

$$K_A \cdot K_B = [H_3O^+][OH^-] = K_n = 10^{-14}$$

Do đó, nếu K_A lớn thì K_B bé. Vì vậy trong một cặp acid-base liên hợp nếu dạng acid là mạnh thì dạng base sẽ yếu và ngược lại.

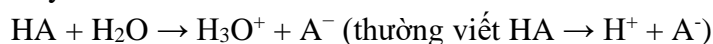
Để thuận tiện cho việc tính toán, người ta thường dùng cách biểu thị:

$$pK_A = -\lg K_A, \quad pK_B = -\lg K_B. \quad \text{Khi đó: } pK_A + pK_B = 14.$$

6. Cách tính pH của một dung dịch

6.1. Dung dịch acid mạnh đơn chức HA nồng độ ban đầu C_A

Acid mạnh phân ly hoàn toàn:

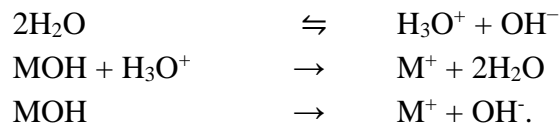


Do đó $[H_3O^+] = [H^+] = C_A$

$$pH = -\lg C_A$$

6.2. Dung dịch base mạnh đơn chức MOH có nồng độ C_B

Base mạnh phân ly hoàn toàn:



Do đó: $[\text{OH}^-] = C_B \rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_n}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{C_B}$ Vì vậy: $\text{pH} = 14 + \lg C_B$

6.3. Dung dịch đơn acid yếu HA có nồng độ C_A

Acid yếu HA phân ly không hoàn toàn

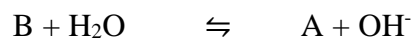


Từ $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$, coi HA ít phân ly nên $[\text{HA}] \approx C_A$

Do đó có $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_A C_A}$ và $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \lg C_A$

6.4. Dung dịch đơn base yếu B có nồng độ C_B

Base yếu B phân ly không hoàn toàn

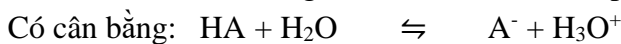


Từ $K_B = \frac{[\text{A}].[\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ coi gần đúng $[\text{B}] \approx C_B$

Do đó $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B}$, $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_A C_n}{C_B}}$ và $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \lg C_B$

6.5. Dung dịch cặp acid base liên hợp HA/A⁻

Giả sử acid HA có nồng độ C_A , base A⁻ liên hợp có nồng độ C_B



Từ $K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_A \cdot \frac{C_A}{C_B}$ và $\text{pH} = \text{p}K_A + \lg \frac{C_B}{C_A}$

6.6. Dung dịch các chất lưỡng tính

Đây là những chất vừa có khả năng cho và vừa có khả năng nhận proton, ví dụ như NaHS, NaHCO₃... trong dung dịch phân ly thành các ion HS⁻, HCO₃⁻... tương ứng với các cặp acid-base liên hợp H₂S/HS⁻, HS⁻/S²⁻ và H₂CO₃/HCO₃⁻, HCO₃⁻/CO₃²⁻...

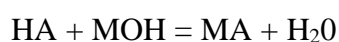
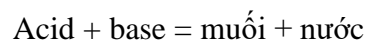
Có thể chứng minh được công thức gần đúng: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{A1} \cdot K_{A2}}$ (trong đó K_{A1} và K_{A2} là hai giá trị K_A liên quan đến cân bằng cho và nhận proton của anion muối acid) và

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{A1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{A2}$$

7. Định lượng bằng phương pháp acid-base (Chuẩn độ acid-base)

7.1. Nguyên tắc

Phương pháp này dựa vào phản ứng trung hòa giữa acid với base để định lượng một acid bằng một base hoặc định lượng một base bằng một acid theo phương trình phản ứng:



7.2. Điểm tương đương

Quá trình định lượng bằng phương pháp acid - base là quá trình biến đổi nồng độ H⁺ và OH⁻:



Do đó pH của dung dịch thay đổi liên tục và điểm tương đương sẽ ứng với một giá trị pH xác định, gọi là pH điểm tương đương. Trị số pH này phụ thuộc vào bản chất của acid, base và nồng độ của chúng.

Khi nhỏ dung dịch chuẩn độ là acid hay base xuống một thể tích chính xác dung dịch base hay acid cân định lượng, thì ở gần điểm tương đương pH của dung dịch thay đổi đột ngột tạo thành bước nhảy pH của phép chuẩn độ, pH điểm tương đương nằm chính giữa bước nhảy đó.

7.3. Cách xác định điểm tương đương

Để xác định điểm tương đương cho phép định lượng bằng phương pháp acid - base, thường dùng chỉ thị màu pH như: đỏ methyl, methyl da cam, phenolphthalein là những chất có khả năng đổi màu khi pH thay đổi. Mỗi chất chỉ thị đổi màu trong một khoảng pH xác định (khoảng pH đổi màu), khoảng pH đổi màu của một số chỉ thị như sau:

Phenolphthalein	8	≤	pH	≤	10
	không màu		đỏ		
Đỏ methyl	4,2	≤	pH	≤	6,2
	vàng		đỏ		vàng
Methyl da cam (<i>Helianthin</i>)	3,1	≤	pH	≤	4,4
	vàng		đỏ		vàng

- Chọn chỉ thị cho một phép định lượng bằng phương pháp acid - base cụ thể nào đó, sao cho pH đổi màu của chỉ thị nằm trong bước nhảy pH của phép chuẩn độ.

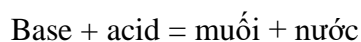
- Định lượng dung dịch acid hydrocloric bằng dung dịch chuẩn độ natri hydroxyd (định lượng acid mạnh bằng base mạnh). Bước nhảy pH của phép chuẩn độ này là: pH = 4-10 nên có thể chọn 1 trong 3 chỉ thị: phenolphthalein, đỏ methyl, methyl da cam vì các chỉ thị: khoảng pH đổi màu nằm trong bước nhảy pH của phép chuẩn độ.

8. Các phép định lượng bằng phương pháp acid-base

8.1. Phép định lượng bằng base

8.1.1. Nguyên tắc chung

Dựa vào phản ứng trung hòa giữa base với acid:



Người ta dùng dung dịch chuẩn độ là base mạnh để định lượng những dung dịch có tính acid. Phép định lượng bằng base thường được sử dụng để định lượng các dung dịch có tính acid như:

- Các dung dịch acid mạnh: HCl, H₂SO₄ ...
- Các dung dịch acid yếu: CH₃COOH, H₃PO₄...
- Các dung dịch muối của acid mạnh và base yếu như NH₄Cl, novocain hydroclorid, atropin sulfat ...

8.1.2. Cách xác định điểm tương đương

Để xác định điểm tương đương của phép định lượng bằng base, dùng chỉ thị màu pH.

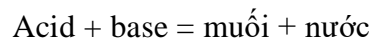
- Nếu định lượng dung dịch acid mạnh bằng base mạnh, chọn chỉ thị là phenolphthalein hoặc đỏ methyl hoặc methyl da cam

- Nếu định lượng acid yếu hoặc dung dịch muối có tính acid, chọn chỉ thị phenolphthalein vì ở thời điểm tương đương dung dịch chỉ có muối và nước, muối này bị thủy phân cho môi trường base, bước nhảy pH của phép chuẩn độ nằm trong vùng có $\text{pH} > 7$.

8.2. Phép định lượng bằng acid

8.2.1. Nguyên tắc chung

Phép định lượng bằng acid dựa vào phản ứng trung hòa giữa acid với base:



- Dùng dung dịch chuẩn độ là acid mạnh để định lượng những dung dịch có tính base. Phép định lượng bằng acid được dùng để định lượng các dung dịch có tính base như:

- Các base mạnh: NaOH, KOH...

- Các base yếu: NH_4OH , CH_3NH_2 ...

- Các dung dịch muối được tạo từ base mạnh và acid yếu: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$...

8.2.2. Cách xác định điểm tương đương

Xác định điểm tương đương của phép định lượng bằng acid, dùng chỉ thị màu pH.

- Nếu định lượng một base mạnh bằng một acid mạnh ta có thể chọn 1 trong 3 chất chỉ thị màu pH sau: phenolphthalein, đỏ methyl hoặc methyl da cam.

- Nếu định lượng base yếu hoặc dung dịch muối có tính base, dùng chỉ thị màu pH là đỏ methyl hay methyl da cam. Vì ở thời điểm tương đương dung dịch chỉ có muối và nước, muối này bị thủy phân cho môi trường acid. Do đó bước nhảy pH của phép chuẩn độ nằm trong vùng có $\text{pH} < 7$.

9. Một số ứng dụng của phương pháp acid - base

9.1. Định lượng acid

Định lượng dung dịch acid acetic, aspirin được dùng hoặc thuốc tiêm Novocain hydroclodrid bằng dung dịch chuẩn độ NaOH 0,1 N. Chất chỉ thị sử dụng là phenolphthalein, tại điểm tương đương dung dịch chuyển từ không màu sang hồng nhạt.

**** Kỹ thuật tiến hành:**

Buret: chứa dung dịch chất chuẩn độ có nồng độ chính xác NaOH 0,1 N.

Bình nón: chứa thể tích chính xác dung dịch cần định lượng (CH_3COOH , Aspirin được dùng hoặc thuốc tiêm Novocain hydroclodrid) và vài giọt chỉ thị phenolphthalein.

Nhỏ từ từ dung dịch NaOH cho đến khi dung dịch trong bình nón chuyển từ không màu sang màu hồng. Khóa buret và ghi thể tích NaOH đã dùng. Tính kết quả theo yêu cầu.

9.2. Định lượng base

a. Định lượng dung dịch Na_2CO_3 , bằng dung dịch chuẩn độ HCl 0,1 N. Chỉ thị sử dụng là methyl da cam (*helianthin*). Tại điểm tương đương dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu hồng da cam.

**** Kỹ thuật tiến hành:**

Buret: chứa dung dịch chất chuẩn độ có nồng độ chính xác HCl 0,1 N.

Bình nón: chứa thể tích chính xác dung dịch cần định lượng Na_2CO_3 và vài giọt dung dịch chất chỉ thị methyl da cam (*helianthin*)

Nhỏ từ từ dung dịch HCl cho đến khi dung dịch trong bình nón chuyển từ màu vàng sang màu hồng da cam. Khóa buret và ghi thể tích HCl đã dùng. Tính kết quả theo yêu cầu.

b. Định lượng dung dịch NH_4OH bằng dung dịch chuẩn HCl 0,1 N. Chỉ thị sử dụng là hỗn hợp Tarhiri (đỏ methyl và xanh methylen). Tại điểm tương đương dung dịch chuyển từ màu lục sang màu tím.

**** Kỹ thuật tiến hành:**

Buret: chứa dung dịch chất chuẩn độ có nồng độ chính xác HCl 0,1 N.

Bình nón: Chứa thể tích chính xác dung dịch cần định lượng NH_4OH và vài giọt dung dịch chất chỉ thị là hỗn hợp Tarhiri.

Nhỏ từ từ dung dịch HCl cho đến khi dung dịch trong bình nón chuyển từ màu lục sang màu tím. Khóa buret và ghi thể tích HCl đã dùng. Tính kết quả theo yêu cầu.

BÀI 6:

ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

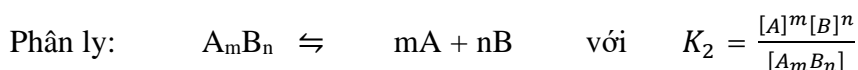
Mục tiêu

1. Trình bày được khái niệm về tích số tan, độ tan và ứng dụng trong phân tích.
2. Trình bày được nguyên tắc chung và phương pháp tiến hành
3. Nêu được cách chọn chỉ thị, xác định điểm tương đương và tính kết quả
3. Trình bày được kỹ thuật định lượng bằng bạc trong phương pháp Mohr, Fajans, Charpentier Volhard . Nêu nguyên tắc, chỉ thị, ứng dụng

1. Khái niệm về tích số tan, độ tan và ứng dụng trong phân tích.

1.1. Khái niệm tích số tan (T):

- Xét hệ gồm tủa A_mB_n tan trong nước đến bão hòa, có các cân bằng sau:



Tổng: $A_mB_n \downarrow \rightleftharpoons mA + nB$ với $K = K_1 \cdot K_2 = [A]^m \cdot [B]^n = T$ là một hằng số ở một nhiệt độ nhất định và được gọi là tích số tan.

- Biết tích số tan, ta có thể biết được trạng thái cân bằng của một hệ ở một điều kiện nào đó dựa trên cơ sở sau:

- + Khi $[A]^m \cdot [B]^n = T$ ta nói hệ đạt trạng thái cân bằng giữa kết tủa và hòa tan.
- + Khi $[A]^m \cdot [B]^n > T$ hệ chưa cân bằng (sẽ có kết tủa hoặc kết tủa thêm gọi là dung dịch quá bão hòa.
- + Khi $[A]^m \cdot [B]^n < T$ hệ chưa cân bằng (sẽ không có kết tủa hoặc nếu đã có kết tủa sẵn thì kết tủa sẽ tiếp tục tan ra), gọi là dung dịch chưa bão hòa.

Như vậy khi biết tích số tan có thể suy ra điều kiện để hòa tan kết tủa hoặc làm tủa hoàn toàn một chất (để kết tủa hoàn toàn thường cho dư thuốc thử).

1.2. Khái niệm Độ tan (S)

- Độ tan của một chất là nồng độ của chất đó trong dung dịch bão hòa.
- Như vậy độ tan và tích số tan là những đại lượng đặc trưng cho dung dịch bão hòa, cho nên chúng có mối quan hệ tương hỗ nhau, có thể tính được độ tan từ tích số tan và ngược lại.
- Độ tan của các chất trong dung dịch nước nguyên chất:

Gọi độ tan của tủa A_mB_n trong nước nguyên chất là S (mol/l). Theo phương trình phân ly:



Ta có: $[A] = mS$, $[B] = nS$. Khi đó:

$$T_{AmBn} = [A]^m \cdot [B]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

$$\text{Do vậy: } S = \sqrt[m+n]{\frac{T_{AmBn}}{m^m n^n}}$$

- Từ công thức tính độ tan S, ta thấy nếu các kết tủa có cùng dạng phân ly, tủa nào có tích số tan lớn sẽ có độ tan lớn và ngược lại. Đồng thời, nếu trong dung dịch có mặt nhiều chất cùng có khả năng tạo ra các dạng kết tủa khác nhau với chất cần phân tích thì dạng tủa nào có tích số tan nhỏ hơn sẽ dễ kết tủa hơn.

Thí dụ: tính độ tan của $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ở 20-25°C, Biết $T_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 3,16 \cdot 10^{-33}$

Phương trình phân ly: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$

$$S = \sqrt[3+2]{\frac{3,16 \cdot 10^{-33}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{3,16 \cdot 10^{-33}}{108}} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ M/l}$$

1.3. Ứng dụng trong phân tích

Dựa trên cơ sở tích số tan hoặc độ tan ta có thể suy ra điều kiện để có thể kết tủa hay hòa tan tủa. Từ đó có thể áp dụng trong phân tích để:

- Kết tủa hoàn toàn một chất từ dung dịch ta cần phải tạo các điều kiện để càng làm giảm độ tan của tủa càng tốt: *thường dùng dư thuốc thử (trừ với tủa lưỡng tính nếu cho dư thuốc thử sẽ làm tan tủa), lựa chọn pH thích hợp, tránh các tác nhân lạ...*

- Muốn hòa tan hoàn toàn một tủa khó tan trong nước, ta phải tìm mọi cách để làm tăng độ tan của nó: *Thường có thể tăng nhiệt độ, thêm chất điện ly, dùng acid, dùng base, dùng chất tạo phức, dùng chất oxy hóa thích hợp hoặc chuyển tủa khó hòa tan thành tủa dễ hòa tan.*

- Ứng dụng các phản ứng kết tủa để định lượng các chất.

2. Định lượng bằng phương pháp kết tủa

2.1. Nguyên tắc chung

Là phương pháp định lượng dựa trên các phản ứng tạo thành các chất kết tủa ít tan trong các phản ứng trao đổi. Những phản ứng tạo thành kết tủa trong phương pháp kết tủa phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Có khả năng kết tủa hoàn toàn chất cần xác định (tủa có tích số tan càng nhỏ càng tốt).
- Phản ứng phải xảy ra đủ nhanh
- Có tính chọn lọc cao (chỉ cho kết tủa với chất cần xác định, không kết tủa với các chất lạ khác).

- Phải có khả năng xác định điểm tương đương.

Phương pháp kết tủa thường được dùng để xác định nồng độ các anion Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- ... và các cation Ag^+ , Hg^+ ...

2.2. Phân loại

Phương pháp kết tủa được phân loại như sau:

Phép chuẩn độ bạc (*phép đo bạc*) : dùng khả năng tạo tủa muối của ion bạc với những anion khác nhau như clorid, bromid, iodid, cyanid, sulfocyanid.

Phép chuẩn độ thủy ngân (*phép đo thủy ngân*): dựa vào phản ứng hóa học tạo muối thủy ngân ít tan như clorid, bromid, iodid

Tuy nhiên trong thực tế, định lượng bằng phương pháp kết tủa phổ biến nhất là phép đo bạc. Phép đo thủy ngân ít được sử dụng vì các hợp chất thủy ngân thường có độ độc hại cao.

2.3. Phương pháp chuẩn độ bằng bạc (phép đo bạc)

2.3.1. Phép đo bạc trong môi trường trung tính

Có một vài anion lại bị hòa tan ít hoặc nhiều trong môi trường acid do vậy phải thực hiện trong môi trường trung tính

Thí dụ: - CN^- , S^- , tan trong môi trường acid mạnh

- Oxalat và chromat hòa tan trong môi trường acid loãng
- Vài hợp chất hữu cơ như: barbituric

2.3.2. Phép đo bạc trong môi trường acid

Các Halogenid (trừ F^-) và các thiocyanat tạo kết tủa không tan với Ag^+ trong môi trường acid. Acid thường được dùng trong phép đo bạc là acid nitrit (HNO_3) vì các yếu tố sau:

- HNO_3 tạo với Ag^+ một muối AgNO_3 rất tan.
- HNO_3 là một acid mạnh làm hạ pH của môi trường.

2.3.3. Chất gốc (*chất chuẩn hóa học, chemical Standard*)

- Halogenid: nhiều muối halogen được dùng làm chất gốc như NaCl (M = 58,45), KCl (M = 74,55), KBr (M = 119,01). Người ta hay dùng các chất gốc này để xác định độ chuẩn của dung dịch chuẩn độ bạc nitrat.

2.3.4. Dung dịch chuẩn độ

Dung dịch chuẩn độ dùng trong phép đo bạc thường dùng hai dung dịch sau:

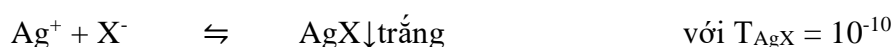
- Dung dịch chuẩn độ bạc nitrat 0,1N: chứa 16,989 g bạc nitrat /lít.
- Dung dịch thiocyanat (ammonium, Na hay K) 0,1N: Các muối này có độ tinh khiết cao nhưng lại hay hút ẩm. Do đó, khi pha dung dịch chuẩn phải pha cao hơn độ chuẩn mong muốn và khi dùng thì định lượng lại bằng bạc nitrat chuẩn.

2.4. Phép đo bạc trong môi trường trung tính

2.4.1. Phương pháp Mohr:

Là phương pháp định lượng trực tiếp các halogenic X (Cl^- , Br^- , I^- ...) bằng Ag^+ với chỉ thị là kali cromat (K_2CrO_4) cho kết tủa đỏ gạch Ag_2CrO_4 ở lân cận điểm tương đương.

+ *Phản ứng chuẩn độ:*

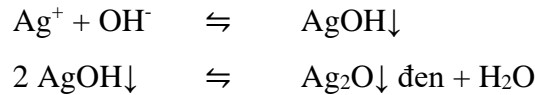


+ *Tại điểm tương đương:*



***** Điều kiện áp dụng:**

- pH môi trường tốt nhất 7 - 10,5
- Nếu pH < 6 thì $\downarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$ sẽ tự hòa tan (do $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$)
- Nếu pH > 10,5 AgNO_3 sẽ phân hủy thành Ag_2O kết tủa đen, làm cho kết quả định lượng thiếu chính xác



- Nồng độ chỉ thị K_2CrO_4 thường là $10^{-2} \text{ M} \rightarrow 10^{-3} \text{ M}$ vì:
 - + Nếu nồng độ cao hơn dung dịch sẽ có màu vàng đậm của chỉ thị, khó thấy sự chuyển màu khi đến điểm tương đương.
 - + Nếu nồng độ thấp hơn kết tủa tạo thành quá ít dẫn đến mắt ta khó nhận thấy màu tủa Ag_2CrO_4 .

**** Giới hạn của phương pháp**

- Phương pháp này chỉ dùng định lượng các ion Cl^- , Br^- .
- Không dùng định lượng I^- và SCN^- vì khó nhận biết lúc kết thúc phản ứng do hiện tượng hấp phụ và tạo thành hệ keo.
- Không thể chuẩn độ dung dịch có màu vì màu của dung dịch sẽ che đậy màu của Ag_2CrO_4 ở điểm tương đương.
- Các cation tạo tủa với ion Cromat phải được khử trước khi định lượng (Pb^{2+} , Ba^{2+} phải khử thành dạng sulfat)
- Phương pháp này không dùng trong môi trường acid hoặc môi trường kiềm.

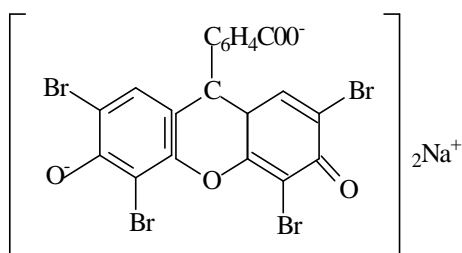
2.4.2. Phương pháp Fajans

Là phương pháp sử dụng chỉ thị hấp phụ để xác định điểm tương đương. Phương pháp này dựa trên hiện tượng các kết tủa khi hấp phụ một số chất màu hữu cơ trên bề mặt sẽ làm cho chất hữu cơ thay đổi cấu tạo và có sự đổi màu rõ rệt (thường có màu thẫm hơn).

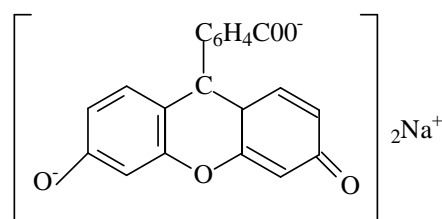
- Đây là phương pháp chuẩn độ trực tiếp, có thể định lượng Cl^- , Br^- hay I^- bằng dung dịch chuẩn độ AgNO_3 . Các chất chỉ thị màu hấp phụ thông dụng là fluorescein, 2,7-diclorofluorescein để xác định Cl^- , Br^- , I^- . Eosin để xác định Br^- , tartrazin để xác định SCN^-

Ví dụ: Người ta có thể sử dụng Eosin (Tetrabromofluorescein) là một chất màu hữu cơ có tính acid yếu ($\text{HE} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{E}^-$) làm chất chỉ thị khi định lượng I^- bằng Ag^+ . Trong dung dịch nước, eosin ở dạng E^- tự do có màu hồng, nhưng khi bị hấp phụ bởi tủa Ag^+ thì nó lập tức chuyển thành màu tím.

Eosin là Tetrabromofluorescein



Fluorescein



Xác định điểm tương đương: Trước điểm tương đương, kết tủa có màu vàng của AgI còn dung dịch có màu hồng cam của chỉ thị tự do (dạng E^-). Nhưng khi vừa qua điểm tương đương, chất chỉ thị sẽ bị hấp phụ lên bề mặt kết tủa AgI nên sẽ làm đổi màu kết tủa thành màu tím.

***** Điều kiện áp dụng:**

- Phải chọn pH thích hợp ứng với các chỉ thị sử dụng vì chúng là các acid hoặc base hữu cơ yếu.
- Phải chọn chất chỉ thị hấp phụ sao cho sự đổi màu của chỉ thị phải rõ rệt ngay tại lân cận điểm tương đương. Cần tránh chọn chất chỉ thị hấp phụ có hiện tượng đổi màu quá sớm.
- Giữ kết tủa ở trạng thái keo để làm cho quá trình hấp phụ xảy ra rõ rệt. Có thể đạt được điều này bằng cách chọn điều kiện chuẩn độ thích hợp, sử dụng các chất keo bảo vệ kết tủa khỏi trạng thái đông tụ như thêm hồ tinh bột, dextrin, PEG .v.v.

2.5. Phép đo bạc trong môi trường acid

- Trong môi trường acid mạnh (HNO_3): ion Ag^+ tạo tủa chuyên biệt hơn, do đó dùng định lượng Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , và CN^- kể cả khi có mặt những ion gây cản trở ở môi trường trung tính.

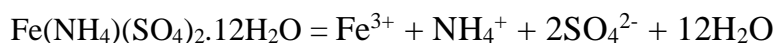
2.5.1. Phương pháp Charpentier Volhard

- Khi định lượng những halogenid trong môi trường acid do không có chất chỉ thị chuyên biệt nên chúng ta phải thực hiện *phương pháp thừa trừ*. Tiến hành qua 2 bước:

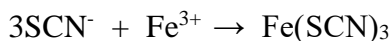
- Cho lượng thừa AgNO_3 vào dung dịch halogenid cần định lượng để tạo dẫn chất tủa bạc không tan.

- Định lượng ion Ag^+ thừa bằng dung dịch chuẩn độ thiocyanat với chất chỉ thị là phen sắt ammoni ($\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) trong môi trường acid nitric.

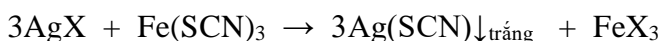
- Trong dung dịch, phen sắt amoni phân ly như sau:



- Tại điểm tương đương một giọt dung dịch thiocyanat thừa làm cho dung dịch có màu hồng nhạt.



- Màu hồng của dung dịch sẽ mất dần do phản ứng trao đổi muối:



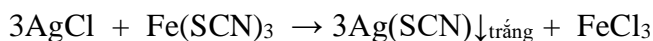
*** Độ chính xác của phương pháp:**

- Sự chuyển màu khó xác định và thay đổi theo muối cần định lượng.
- Độ chính xác tùy vào sự hấp phụ Ag^+ trên tủa. Do đó, khi thực hành phải dùng dung dịch pha loãng và thao tác lắc kỹ.

- Độ chính xác tùy thuộc vào sự khác biệt về độ tan giữa halogenid bạc (AgX) và thiocyanat bạc (AgSCN).

+ $S_{\text{AgSCN}} > S_{\text{AgX}}$: không sai số nhiều. Trường hợp I^- và Br^-

+ $S_{\text{AgSCN}} < S_{\text{AgX}}$: sai số nhiều. Trường hợp Cl^- (Ở thời điểm, khi lượng dư Ag^+ được chuẩn lại bằng SCN^- , các ion SCN^- dư sẽ phản ứng trao đổi với AgCl , vì vậy rất khó nhận ra điểm cuối chuẩn độ do màu hồng của tủa $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ nhanh chóng mất đi.



**** Khắc phục sai số trong trường hợp Cl^-**

- Lọc loại tủa AgCl
- Đun sôi để tích tụ tủa AgCl
- Thêm dung môi hữu cơ (Ether, Nitrobenzen) để tủa AgCl đóng vón lại ở mặt phân cách của nước và dung môi hữu cơ và như vậy không tác dụng với SCN^- .
- Thực hành nhanh (vùng chuyển sang màu hồng chỉ kéo dài ½ phút và kể đến là thiocyanat dịch chuyển Cl^- làm mất màu hồng).

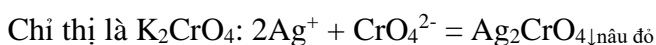
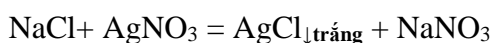
2.5.2. Ứng dụng

- Phương pháp này thường định lượng Cl^- và Br^- khi tủa trong môi trường acid nitric.
- Khi định lượng iodid có hai khó khăn đó là: do iodid bạc hấp phụ nhiều và acid nitric oxy hóa những iodid. Để khắc phục sẽ tủa trước trong môi trường trung tính (để tránh oxy hóa), sau đó mới thêm acid nitric.
- Phương pháp này còn dùng định lượng những hợp chất tạo muối bạc không tan trong môi trường trung tính hay amoniac như methyl arsinat, barbituric, cafein. Chú ý là sau khi tạo tủa, lọc tủa và chỉ thêm acid nitric vào dung dịch lọc trước khi định lượng bằng thiocyanat.

3. Một số ứng dụng thực tế

3.1. Định lượng NaCl theo phương pháp Mohr

**** Phản ứng chuẩn độ:**



**** Kỹ thuật tiến hành:**

- Buret: Dung dịch Ag^+ đã biết nồng độ
- Bình nón: Vml NaCl cần định lượng 50ml nước cất 1ml chỉ thị K_2CrO_4 5%

- Chuẩn độ đến khi xuất hiện kết tủa màu nâu đỏ. Ghi thể tích dung dịch AgNO₃ đã dùng.

Tính kết quả.

Ghi chú:

- Vì môi trường phải trung tính nên nếu dung dịch acid phải trung hòa bằng NaHCO₃ hay CaCO₃ (đun đuổi CO₂, để nguội).
- Khi pha AgNO₃ không được cho thêm HNO₃
- Nếu dung dịch kiềm phải trung hòa bằng HNO₃.

3.2. Định lượng KCNS bằng AgNO₃

****Phản ứng chuẩn độ:**

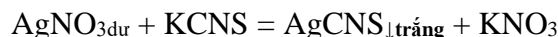


**** Kỹ thuật tiến hành:**

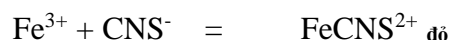
- Buret: Dung dịch KCNS cần định lượng
- Bình nón: V ml AgNO₃ đã biết nồng độ 2ml HNO₃ đặc 2ml phen sắt amoni 10%
- Chuẩn độ tới khi xuất hiện màu đỏ. Ghi thể tích KCNS đã dùng. Tính kết quả.

3.3. Định lượng NaCl bằng AgNO₃ theo phương pháp Charpentier Volhard

Dùng AgNO₃ thừa chính xác đã biết nồng độ để kết tủa hết NaCl, sau đó định lượng AgNO₃ thừa bằng dung dịch KCNS đã biết nồng độ với chỉ thị là Fe³⁺. Các phản ứng xảy ra:



Nhận ra điểm tương đương khi có màu đỏ:



**** Kỹ thuật tiến hành:**

- Trong bình định mức 100,0ml: 10,00ml dung dịch NaCl cần định lượng + 20,00ml AgNO₃ 0,05N + 1 ml HNO₃ đặc
- Thêm nước cất cho đến vạch, lắc đều. Để lắng, lọc qua 2 lần giấy lọc, nước lọc phải trong. Sau đó:
- Buret: Dung dịch KCNS 0,05N
- Bình nón: 50,00 ml nước lọc ở trên 5 ml HNO₃ đặc 5 ml chỉ thị phen sắt amoni 10%
- Chuẩn độ cho tới khi xuất hiện màu hồng. Ghi thể tích KCNS 0,05N đã dùng. Tính kết quả theo phương pháp thừa trừ.

Ghi chú:

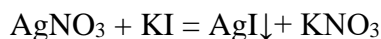
Phương pháp này chỉ chính xác khi nồng độ của KCNS, AgNO₃, NaCl xấp xỉ bằng nhau. Vì thế phải định lượng sơ bộ dung dịch NaCl như sau:

- Buret: Dung dịch KCNS
- Bình nón: 1 ml NaCl + 2 ml AgNO₃ + 5 giọt HNO₃ đặc + 5 giọt chỉ thị phen sắt amoni 10%.

Nếu vừa nhỏ KCNS xuống mà có màu đỏ ngay thì chúng tỏ thiếu AgNO₃, ta phải pha loãng NaCl cho có nồng độ thích hợp. Nếu cho xuống khoảng 1 ml KCNS có màu đỏ là được .

3.4. Định lượng KI bằng AgNO₃ theo phương pháp Fajans

****Phản ứng chuẩn độ:**



Chỉ thị là natri eozinat: nhận ra điểm tương đương khi trên bề mặt tua xuất hiện màu hồng tím.

***** Kỹ thuật tiến hành:**

- Buret: Dung dịch AgNO₃ đã biết nồng độ
- Bình nón: V ml KI cần định lượng 1 ml chỉ thị eozinat 0,5% 1 ml acid acetic đặc
- Chuẩn độ tới khi tua màu hồng tím. Ghi thể tích dung dịch AgNO₃ đã dùng. Tính kết quả.

Cho E_{KI} = M = 166.

4. Vài áp dụng của chuẩn độ tạo tua:

Phân tích chuyên biệt	Ghi nhận
Cl ⁻ , Br ⁻	Pp Mohr (chất chỉ thị Ag ₂ CrO ₄)
Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , . CNO ⁻ ,	Pp Volhard (lấy tua đi là cần thiết)
Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CN ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	Pp Volhard (lấy tua đi)
BH ₄ ⁻	Pp Volhard - Chuẩn độ thừa trừ Ag ⁺ sau khi phản ứng với BH ₄ ⁻ $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
K ⁺	pp Volhard: K ⁺ đầu tiên được tạo tua với 1 lượng thừa (C ₅ H ₆) ₄ Br ⁻ ; (C ₆ H ₅) ₄ Br ⁻ thừa được tạo tua với 1 lượng thừa đã biết Ag ⁺ . Ag ⁺ không phản ứng được chuẩn độ bằng SCN ⁻
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Pp Fajans - Chuẩn độ với Ag ⁺ . Chỉ thị fluorescein, dichloro-fluorescein, eosin, xanh bromophenpl
F ⁻	Pp Fajans - Chuẩn độ bằng Th (NO ₃) ₄ để tạo ThF ₄ . Chỉ thị đỏ alizarin
Zn ²⁺	Pp Fajans - Chuẩn độ bằng K ₄ Fe(CN) ₆ để tạo K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ . Chỉ thị diphenylamin.
SO ₄ ²⁻	Pp Fajans - Chuẩn độ bằng Ba(OH) ₂ trong nước methanol 50%. Chỉ thị đỏ alizarin
Hg ₂ ²⁺	Pp Fajans - Chuẩn độ bằng NaCl để tạo Hg ₂ Cl ₂ . Chỉ thị xanh bromophenol
PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	Pp Fajans - Chuẩn độ bằng Pb(CH ₃ COO) ₂ để cho Pb ₃ (PO ₄) ₂ hay PbC ₂ O ₄ . Chỉ thị: dibromofluorescein (PO ₄ ³⁻) hay fluorescein (C ₂ C ₄ ²⁻)

BÀI 7:

ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP TẠO PHỨC

Mục tiêu

1. Trình bày được định nghĩa phức chất và phân biệt được phức chất cộng, phức chất nội, muối kép.

2. Giải thích được ý nghĩa của hằng số tạo phức.

3. Trình bày được nguyên tắc và cách chọn chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ bằng

1. Định nghĩa phức chất

- Phức chất là một hợp chất được tạo thành do một kim loại (còn gọi là nguyên tử trung tâm như: Ag, Cu, Ni, Co, Fe, Hg....) kết hợp với những ion âm hay những phân tử (NH_3 , H_2O , Cl^- , F^- , CN^- ...) bởi các liên kết phối trí.

- Nguyên tử trung tâm và phối tử tạo thành cầu nội phức và được viết trong dấu [], các ion trái dấu với cầu nội phức gọi là cầu ngoại phức viết ở ngoài dấu [].

Thí dụ: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

Trong đó $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ là cầu nội phức; Cl^- là cầu ngoại phức.

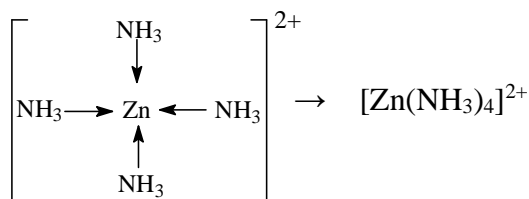
2. Phân loại

Phức chất thường được chia làm 2 loại: phức chất cộng (*liên kết phối trí*) và nội phức

2.1. Phức chất cộng (*liên kết phối trí*)

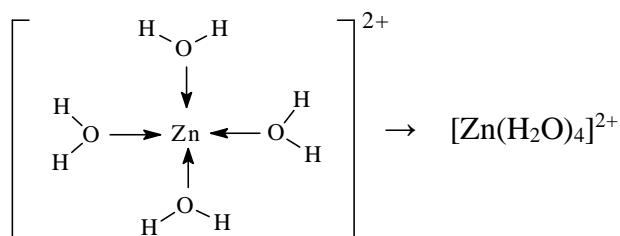
Phức chất cộng gồm một nguyên tử trung tâm liên kết phối trí với các phối tử phân cực đơn giản. Các phối tử điển hình là NH_3 , Cl^- , Br^- , F^- .v.v.

Thí dụ: Zn^{2+} có thể phối trí với 4 phân tử NH_3 để tạo thành ion phức $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ theo sơ đồ cấu tạo phức như sau:



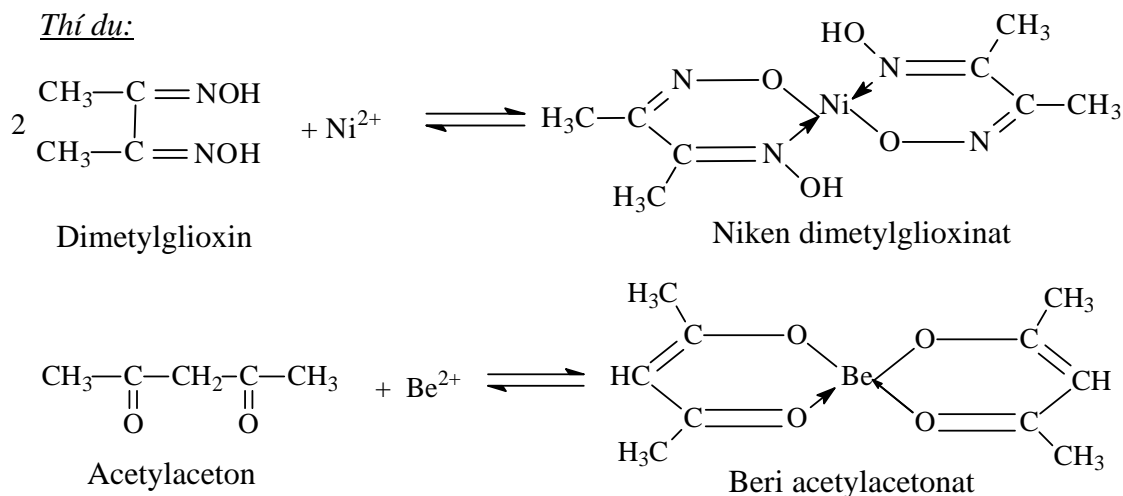
Phân tử NH_3 lưỡng cực, cực âm quay về phía ion kim loại và tạo thành liên kết phối trí bằng hai điện tử tự do ở lớp ngoài cùng của Nitơ

Trong dung dịch nước tất cả những ion đều hydrat hóa, chúng tạo thành những phức chất với nước (phân tử lưỡng cực) theo cơ chế giống như NH_3



2.2. Nội phức

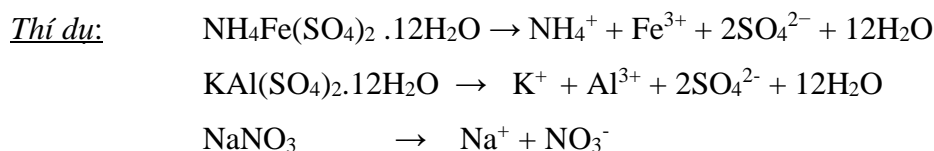
Trong nội phức, phối tử là những phân tử hữu cơ liên kết với nguyên tử trung tâm (nguyên tử kim loại) vừa bằng liên kết cộng hoá trị và vừa bằng liên kết phối trí.



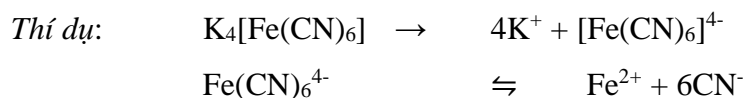
Các hợp chất nội phức có nhiều tính chất đặc trưng, trong đó các tính chất quan trọng nhất là: độ bền cao, màu đặc trưng, độ tan nhỏ trong nước, độ điện ly yếu, độ tan lớn trong một số dung môi hữu cơ (thuốc thử Garola với K^+).

2.3. Phân biệt phức chất với muối thường, muối kép và muối đơn

– *Muối thường, muối kép* khi hòa tan trong nước phân ly hoàn toàn thành các ion (hoặc phân tử) đơn giản.



– *Phức chất* khi hòa tan vào nước chỉ có cầu nội và cầu ngoại phân ly hoàn toàn, cầu nội phức phân ly không hoàn toàn (ít phân ly).

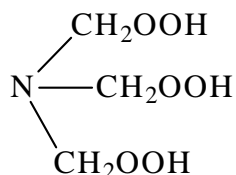


3. Định lượng bằng phương pháp tạo phức (chuẩn độ phức chất – phép đo phức)

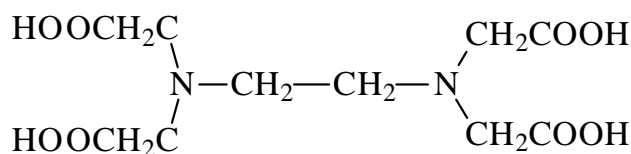
3.1. Sơ lược về các complexon

Trong số các chất có khả năng tạo phức với các ion kim loại thì nhóm các hợp chất hữu cơ có tên chung là complexon có ứng dụng rộng rãi nhất. Đó là những dẫn xuất của acid amino polycarboxylic. Các hợp chất này bao gồm:

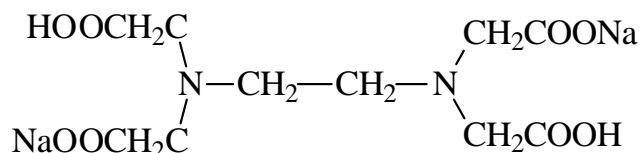
- Complexon I (Trilon A), là acid nitril triacetic (NTA), viết tắt là H_3Y



- Complexon II là acid etylen diamin tetra acetic (EDTA), viết tắt là: H_4Y .



- Complexon III là muối dinatri của acid etylen diamin tetra acetic ($EDT-Na_2$), viết tắt là: Na_2H_2Y .



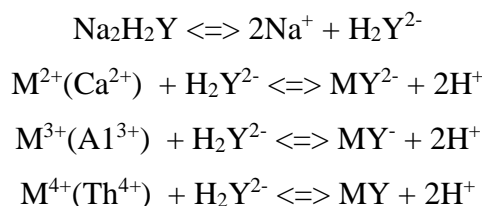
EDTA là acid hữu cơ đa chức chứa 4 nhóm acid. Trong dung dịch của EDTA có thể tồn tại các dạng: H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} và dạng nào chiếm ưu thế còn tùy thuộc vào pH của môi trường.

Trong nước Na_2H_2Y phân ly thành Na^+ và H_2Y^{2-} , thành phần của dung dịch complexon III phụ thuộc vào pH cũng giống như thành phần của dung dịch EDTA. Vì vậy trong phân tích, EDTA và Na_2H_2Y ngoài sự khác nhau về độ tan và khối lượng mol, còn lại các tính chất hóa học nhất là tính tạo phức không có sự phân biệt nào cả, cho nên thường vẫn quen gọi chung là EDTA. Nhưng vì complexon III dễ điều chế được dưới dạng tinh khiết nên hay được dùng hơn cả.

3.2. Nguyên tắc

- Phương pháp định lượng tạo phức là phương pháp định lượng dựa trên các phản ứng tạo phức của các complexon (đặc biệt là EDTA) với ion kim loại. Các hợp chất phức tạo thành rất bền, ít phân ly, dễ tan trong nước.

- Khi chuẩn độ, các ion kim loại tạo phức với EDTA xảy ra các phản ứng sau trong giai đoạn kết thúc sự chuẩn độ



Theo các phương trình trên các ion kim loại có hóa trị bất kỳ đều phản ứng với EDTA theo tỷ lệ phân tử 1:1 nên trong phương pháp complexon người ta không sử dụng nồng độ đương lượng mà sử dụng nồng độ mol/l. (Trong một số sách, người ta vẫn còn quen sử dụng nồng độ đương lượng khi nói về phương pháp EDTA nhưng điều này đôi khi gây hiểu nhầm khi tính toán, đặc biệt khi tính toán nồng độ các cation kim loại hóa trị II và III).

3.3. Chất chỉ thị dùng trong chuẩn độ complexon (các chỉ thị kim loại)

Để xác định điểm tương đương trong phương pháp chuẩn độ complexon người ta dùng một số loại chất chỉ thị khác nhau, trong đó phổ biến hơn cả là chất chỉ thị kim loại. Đó là những chất

Khi vừa qua điểm tương đương, một giọt EDTA dư làm cho dung dịch chuyển từ màu đỏ sang màu tím, giúp ta nhận biết điểm kết thúc chuẩn độ.

3.3.2. Yêu cầu đối với chỉ thị kim loại

- Phản ứng tạo phức giữa chỉ thị với ion kim loại là phản ứng thuận nghịch.
- Màu của chỉ thị dạng tự do phải khác với màu của dạng phức với ion kim loại.
- Phức của chỉ thị với kim loại phải kém bền hơn phức của complexon với kim loại

Lưu ý: Đa số các chỉ thị kim loại cũng là chỉ thị pH nên màu sắc của chúng thay đổi theo pH. Cần lựa chọn chất chỉ thị sao cho phản ứng chỉ thị về màu sắc phải thay đổi rõ rệt trong khoảng pH chuẩn độ.

Thí dụ: Đen eriochrom T là chất chỉ thị đổi màu rõ rệt nhất trong khoảng pH từ 7 - 10, lúc này dạng tự do có màu xanh còn dạng phức với kim loại thường có màu đỏ hay tím. Tuy nhiên, khi chuẩn độ trong môi trường kiềm mạnh (pH >11), dạng tự do của chỉ thị có màu da cam nên thực tế không thể quan sát được sự thay đổi màu sắc tại điểm tương đương khi màu chuyển từ màu đỏ hồng (tím) sang màu da cam - đỏ.

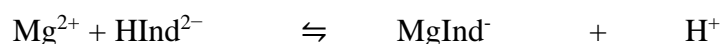
4. Các kỹ thuật chuẩn độ bằng complexon

4.1. Chuẩn độ các cation

4.1.1. Phương pháp chuẩn độ trực tiếp

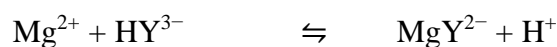
Phần lớn các ion kim loại có thể được chuẩn độ trực tiếp bằng dung dịch EDTA với chỉ thị kim loại thích hợp

Thí dụ: Chuẩn độ Mg^{2+} bằng EDTA với chỉ thị đen eriochrom T ở pH 10. Lúc đầu trong dung dịch có màu đỏ vang do phản ứng của Mg^{2+} với chỉ thị:

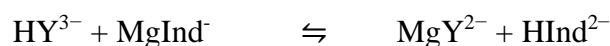


(Đỏ vang)

Khi nhỏ EDTA xuống, Mg^{2+} tự do sẽ phản ứng trước:



Lúc ấy màu của dung dịch vẫn không bị biến đổi. Gần điểm tương đương, ta có sự cạnh tranh tạo phức:



(Đỏ vang)

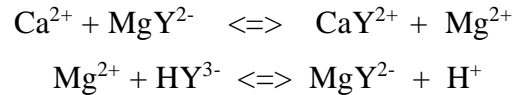
(Xanh)

Kết thúc chuẩn độ khi màu chuyển từ đỏ vang sang xanh hoàn toàn

4.1.2. Phương pháp chuẩn độ thế

Sử dụng phản ứng trao đổi giữa ion kim loại cần xác định M^{m+} với phức của EDTA với một ion M^* nào đó. Khi đó, ion M^* sẽ bị tách ra dạng tự do. Định lượng ion này để suy ra hàm lượng ion M^{m+} cần xác định. Tại điểm tương đương, EDTA sẽ phân hủy phức của M^* với chỉ thị và làm đổi màu dung dịch giúp xác định được điểm tương đương.

Thí dụ: vì Mg^{2+} tạo phức với complexon phức chất kém bền so với đa số các cation khác. Để định lượng Ca^{2+} , ta thêm complexonat Mg (MgY^{2-}) vào dung dịch cần xác định, Mg^{2+} được phóng thích ra bên ngoài phức complexonat Mg. Ta chuẩn độ Mg^{2+} bị đẩy ra bằng dung dịch chuẩn EDTA.



Từ $V_{\text{complexon}}$ suy ra Ca^{2+} có trong mẫu.

4.1.3. Phương pháp chuẩn độ thừa trừ

Cho một lượng dư EDTA để phản ứng hoàn toàn với cation cần xác định và sau đó xác định lượng EDTA dư bằng một dung dịch chuẩn cation kim loại đã biết nồng độ.

Thí dụ: Tiến hành định lượng bằng cách cho EDTA dư chính xác vào dung dịch chứa ion cần xác định,



Sau khi phản ứng xong, định lượng EDTA dư bằng dung dịch chuẩn Mg^{2+} hay Zn^{2+} đã biết nồng độ. Từ đó tính ra lượng M^{n+} .

***Phương pháp này có lợi trong các trường hợp:

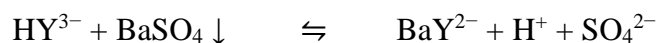
- Không chọn được chỉ thị kim loại thích hợp cho ion cần xác định.
- Chẳng hạn không thể chuẩn độ trực tiếp Co^{2+} , Al^{3+} bằng EDTA với chỉ thị đen eriocrom T được vì chỉ thị này tạo với Co^{2+} , Al^{3+} các phức rất bền không bị EDTA phá vỡ.
- Ion cần xác định nằm trong tủa ($BaSO_4$, $PbSO_4$...) làm cho phản ứng với EDTA xảy ra chậm.

4.2. Chuẩn độ Anion

Phải chuẩn độ gián tiếp, bằng cách kết tủa anion với thuốc thử chứa cation thích hợp. Để định lượng SO_4^{2-} , ta kết tủa bằng ion Ba^{2+}



Sau đó hoặc định lượng cation còn lại trong nước lọc, nước rửa hoặc lọc rửa tủa rồi hòa tan tủa trong EDTA dư:



Định lượng EDTA dư bằng Mg^{2+} hay Zn^{2+} .

4.3. Chuẩn độ các chất hữu cơ

Giống như định lượng các anion, thường dùng phương pháp gián tiếp: cho chất hữu cơ tác dụng với ion kim loại tạo thành tủa rồi định lượng cation còn lại trong nước lọc, nước rửa. Có thể hòa tan tủa trong EDTA dư, định lượng EDTA dư còn lại trong nước lọc, nước rửa.

Thí dụ:

- Định lượng theophyllin, kết tủa nó với Cu^{2+} , hòa tan tủa, xác định lượng đồng có trong tủa

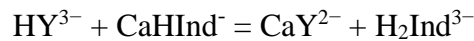
và suy ra hàm lượng theophyllin.

- Định lượng Aminopyrin, nicotinamid ta đem kết tủa chúng với HgCl_2 , xác định Hg^{2+} còn dư trong nước lọc suy ra lượng aminopyrin, nicotinamid.

5. Một số ứng dụng định lượng trong thực tế

5.1. Định lượng Ca^{2+}

- Định lượng Ca^{2+} bằng complexon III trong môi trường kiềm với chỉ thị murexid: Murexid trong môi trường kiềm có màu tím ($\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$), kết hợp với Ca^{2+} tạo thành phức có màu đỏ (CaHInd^-). Khi thêm complexon vào, ở gần điểm tương đương có phản ứng cạnh tranh tạo phức:



(Đỏ) (Tím)

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Dung dịch complexon đã biết nồng độ

Bình nón: V ml Ca^{2+} cần định lượng

1 ml KOH 2N

0,2g chỉ thị Murexit (đã trộn với NaCl)

Chuẩn độ tới khi màu chuyển từ đỏ sang tím hoàn toàn. Ghi thể tích complexon đã dùng. Tính kết quả.

5.2. Xác định độ cứng của nước

Độ cứng toàn phần của nước là tổng muối Ca^{2+} và Mg^{2+} tan trong nước. Có thể xác định độ cứng toàn phần bằng complexon III với chỉ thị là đen eriocrom T.

Lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm chỉ thị đen eriocrom T vào, chỉ thị sẽ tạo phức màu đỏ vang với một phần Mg^{2+} trong mẫu. Khi nhỏ EDTA vào, EDTA sẽ phản ứng với Ca^{2+} tự do, sau đó với Mg^{2+} tự do (vì phức CaY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}), đến lân cận điểm tương đương EDTA sẽ phá phức của chỉ thị với Mg^{2+} , giải phóng ra chỉ thị tự do có màu xanh.

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Complexon đã biết nồng độ

Bình nón: V ml nước cần xác định

2 ml dung dịch đệm amoniac

0,1 g chỉ thị Đen eriocrom T (đã trộn NaCl)

Chuẩn độ đến khi màu đỏ chuyển xanh hoàn toàn. Ghi thể tích complexon đã dùng. Tính kết quả.

5.3. Định lượng Fe^{3+}

Trong môi trường acid (pH 2- 3) EDTA tác dụng với Fe^{3+} tạo thành một phức chất màu vàng nhạt FeY^- . Nếu dùng chỉ thị là acid salicylic hay acid sulfosalicylic ở pH đó nó tác dụng với Fe^{3+} tạo thành phức có màu hồng. Tại điểm tương đương màu hồng biến mất và dung dịch có màu vàng nhạt.

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Complexon đã biết nồng độ

Bình nón: V ml Fe^{3+} cần định lượng

5 ml dung dịch đệm acetat (pH 2-3)

3 giọt chỉ thị

Vài tinh thể natri persulfat

Chuẩn độ tới khi chuyển màu từ hồng sang vàng nhạt. Ghi thể tích dung dịch complexon đã dùng. Tính kết quả.

5.4. Định lượng Ba^{2+} (theo phương pháp chuẩn độ ngược)

Cho Ba^{2+} cần định lượng, tác dụng với một lượng dư chính xác EDTA. Định lượng EDTA dư bằng dung dịch Mg^{2+} .

Kỹ thuật tiến hành:

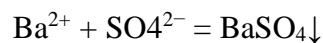
Buret: dung dịch Mg^{2+} đã biết nồng độ

Bình nón: 10,00ml dung dịch Ba^{2+} cần định lượng + chính xác 20,00 ml complexon đã biết nồng độ, lắc đều. Thêm 5 ml dung dịch đệm amoniac, 0,1 g chỉ thị Đen eriocrom T (đã trộn với NaCl).

Chuẩn độ tới khi màu chuyển từ xanh sang chớm hồng. Ghi thể tích Mg^{2+} đã dùng. Tính kết quả.

5.5. Định lượng SO_4^{2-} (phương pháp gián tiếp)

Cho BaCl_2 dư để kết tủa hoàn toàn SO_4^{2-} :



Định lượng Ba^{2+} còn lại bằng complexon III. Để quan sát dễ dàng sự chuyển màu của chỉ thị, thêm vào dung dịch một lượng Mg^{2+} nhất định và quá trình định lượng tiến hành hoàn toàn tương tự như định lượng độ cứng toàn phần của nước.

Kỹ thuật tiến hành:

Buret: Complexon đã biết nồng độ

Bình nón: Vml dung dịch SO_4^{2-} cần định lượng, thêm 1ml HCl 2N, thêm 20,00 ml dung dịch BaCl_2 đã biết nồng độ (dư chính xác), đun sôi 5 phút. Để nguội, lọc tủa qua giấy lọc băng xanh, rửa tủa nhiều lần (cho hết Ba^{2+}). Tập trung nước lọc, nước rửa vào bình nón khác, thêm 5,00 ml dung dịch Mg^{2+} có nồng độ đã biết, 5 ml dung dịch đệm amoniac, 0,1 g chỉ thị Đen eriocrom T (đã trộn NaCl).

Chuẩn độ đến khi màu chuyển từ đỏ sang xanh hoàn toàn. Ghi thể tích complexon đã dùng. Tính kết quả.

BÀI 8:

ĐỊNH LƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ - KHỬ

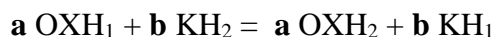
Mục tiêu

1. Trình bày được khái niệm về chất oxy hoá, chất khử, cặp oxy hóa khử liên hợp, phản ứng oxy hóa khử và cách cân bằng.

2. Trình bày được nguyên tắc, điều kiện ứng dụng, tính được kết quả của các phương pháp định lượng bằng permanganat, Iod.

1. Định nghĩa

- Phản ứng oxy hóa khử là phản ứng trao đổi điện tử giữa các chất oxy hóa và chất khử: chất khử nhường điện tử và bị oxy hóa thành dạng oxy hóa liên hợp, chất oxy hóa thu điện tử và bị khử thành dạng khử liên hợp.

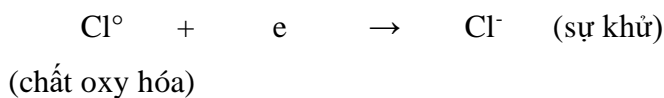
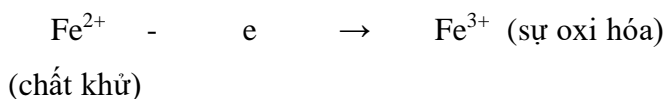
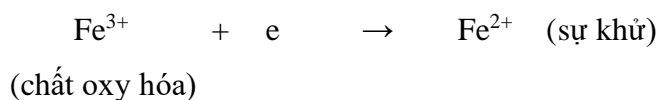
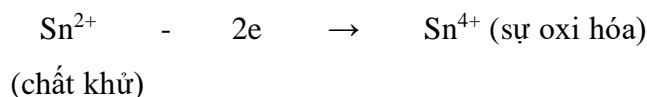
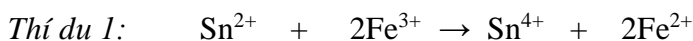


- Chất oxy hóa là chất có khả năng nhận electron (điện tử).

- Chất khử là chất có khả năng cho điện tử.

- Quá trình cho electron của chất khử được gọi là sự oxy hóa.

- Quá trình nhận electron của chất oxy hóa được gọi là sự khử.



Hai ion Fe^{3+} và Fe^{2+} được gọi là một cặp oxy hóa khử liên hợp.

Khi một chất càng dễ nhận điện tử thì tính oxy-hoá càng mạnh và ngược lại một chất càng dễ cho điện tử thì tính khử càng cao. Trong cặp oxy-hoá khử liên hợp thì nếu dạng oxy-hoá càng mạnh thì dạng khử của nó càng yếu và ngược lại.

2. Cân bằng phương trình phản ứng oxy hóa khử

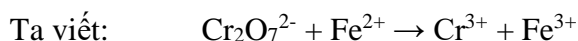
Việc cân bằng phương trình phản ứng oxy hóa khử được thực hiện qua 4 bước:

+ **Bước 1:** Viết các chất tham gia phản ứng và các chất tạo thành với dạng thực của nó vào 2 vế của phương trình.

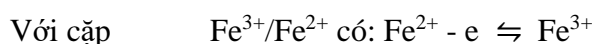
Thí dụ: Cân bằng phản ứng oxy hóa – khử sau:



Phản ứng giữa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và FeSO_4 thực chất là phản ứng giữa ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (vai trò oxy hóa) với ion Fe^{2+} (chất khử) tạo ra Cr^{3+} (dạng khử liên hợp của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) và Fe^{3+} (dạng oxy hóa liên hợp của Fe^{2+}).

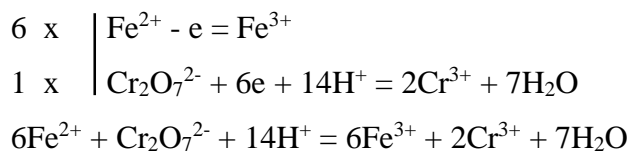


+ **Bước 2:** Cân bằng hoàn chỉnh cho từng cặp oxy hóa khử nghĩa là cân bằng về trao đổi điện tử, cân bằng về điện tích (tổng điện tích dương bằng tổng điện tích âm), cân bằng về số nguyên tử.

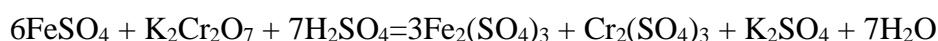


Cần Lưu ý số điện tử trao đổi là ứng với cả ion phức tạp. Khi cân bằng các điện tích dương thiếu có thể lấy H^+ , các điện tích âm thiếu có thể lấy OH^- và H_2O được thêm tùy ý vì nó luôn có sẵn trong dung dịch.

+ **Bước 3:** Viết phương trình cân bằng ion bằng cách tìm bội số chung nhỏ nhất rồi nhân hệ số thích hợp với từng vế của các cặp, sau đó cộng với nhau:



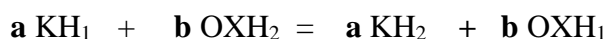
+ **Bước 4:** Hoàn thành phương trình phản ứng:



3. Định lượng bằng phương pháp oxy hóa khử

3.1. Nguyên tắc

Phương pháp định lượng oxi hoá khử là phương pháp thể tích dựa trên phản ứng oxi hoá khử giữa chất cần xác định với dung dịch chuẩn.



Để định lượng các chất khử như: Fe^{2+} , Mn^{2+} , I^- , SO_3^{2-} , H_2O_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$... người ta dùng dung dịch chuẩn độ là chất oxy hóa.

Định lượng các chất oxy hóa như: Fe^{3+} , Cu^{2+} , MnO_4^- , CrO_4^- , IO_3^- , H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_3^- ... dùng dung dịch chuẩn độ là chất khử.

3.2. Điều kiện phản ứng

- Những phản ứng oxy hóa - khử được dùng trong định lượng phải thỏa mãn các điều kiện sau:

4.1.3. Xác định điểm tương đương

Tại thời điểm tương đương khi số đương lượng gam của dung dịch chuẩn độ kali permanganat bằng số đương lượng gam của chất khử cần định lượng thì 1 giọt kali permanganat dư làm cho dung dịch sẽ nhuộm màu hồng nhạt (phép định lượng tự chỉ thị).

4.1.4. Một số ví dụ định lượng bằng kali permanganat

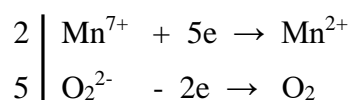
a. Định lượng H_2O_2

- H_2O_2 vừa có tính oxy hóa vừa có tính khử:

+ Là chất oxy hóa: $O_2^{2-} + 4H^+ + 2e = 2H_2O$ (Khi tác dụng với chất khử mạnh hơn)

+ Là chất khử: $O_2^{2-} - 2e = O_2$ (Khi tác dụng với chất oxy hóa mạnh hơn)

- Do H_2O_2 có tính khử nên dùng $KMnO_4$ 0,1N để định lượng, môi trường H_2SO_4 .



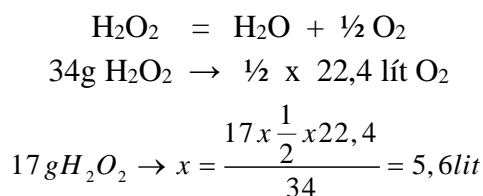
- Tại điểm tương đương, 1 giọt $KMnO_4$ thừa sẽ cho dung dịch có màu hồng nhạt.

- Để tính được nồng độ của dung dịch hydroperoxyd phải tính được đương lượng gam, đương lượng thể tích của hydroperoxyd. Đương lượng gam H_2O_2

$$E_{H_2O_2} = \frac{M}{2} = 17g$$

Đối với H_2O_2 ngoài các loại nồng độ vẫn được biểu thị thông thường, người ta còn dùng khái niệm nồng độ theo thể tích oxy, được tính bằng “số lít oxy do 1 lít dung dịch H_2O_2 tự phân hủy ra”. Cách tính như sau :

Từ phương trình phân hủy:



Vậy, 1 đương lượng thể tích của H_2O_2 là 5,6 lít (ở đ/k chuẩn: $t^\circ = 0^\circ$ và $P = 1 \text{ atm}$). Từ đó, tính được số lít oxy giải phóng ra do 1 lít dung dịch nước oxy già có nồng độ N bị phân hủy hoàn toàn.

$$V_{O_2} = 5,6 N$$

Trong đó:

V_{O_2} : là thể tích oxy giải phóng ra do 1 lít dung dịch H_2O_2 bị phân hủy hoàn toàn.

N: là nồng độ đương lượng của dung dịch H_2O_2

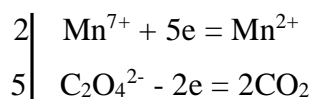
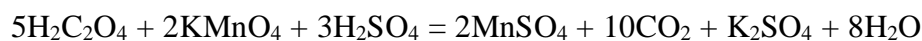
Chú ý : phép định lượng chỉ cho kết quả chính xác khi nồng độ dung dịch H_2O_2 đem chuẩn độ xấp xỉ 1 thể tích.

b. Định lượng acid oxalic ($H_2C_2O_4$)

Acid oxalic là một acid hữu cơ, anion $C_2O_4^{2-}$ có tính khử nên dùng dung dịch chuẩn độ

kali permanganat 0,1N để định lượng.

Phản ứng định lượng tiến hành trong môi trường acid sulfuric



Tại điểm tương đương, 1 giọt dung dịch kali permanganat thừa sẽ cho dung dịch có màu hồng nhạt, nên không cần chỉ thị màu. Đương lượng gam $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{n} = \frac{90}{2} = 45\text{g}$$

Tính độ chuẩn của KMnO_4 theo $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

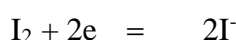
$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 45}{1000} = 0,0045\text{g/ml}$$

Vậy: 1ml dd KMnO_4 0,1N tương đương với 0,0045g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

4.2. Phương pháp định lượng bằng iod

4.2.1. Nguyên tắc

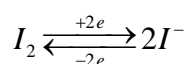
Cơ sở của phương pháp định lượng bằng Iod là dựa trên phản ứng oxy hoá khử của cặp $\text{I}_2/2\text{I}^-$. Khi tác dụng với chất khử, nguyên tử iod thu 1 electron:



Ngược lại ion I^- có tính khử, dễ nhường 1 electron khi tác dụng với chất oxy hóa:



Cho nên có thể dùng dung dịch I_2 để định lượng chất khử và dung dịch iodid để định lượng chất oxy hóa:



4.2.2. Các kỹ thuật định lượng bằng phương pháp Iod.

a. Chuẩn độ trực tiếp

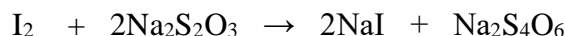
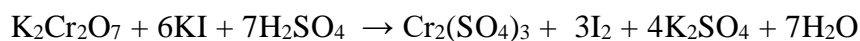
Phương pháp này dùng định lượng một số chất khử như: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} ... bằng cách cho từ từ từng giọt dung dịch chuẩn độ iod đã biết nồng độ (thông thường sử dụng nồng độ 0,1 N) xuống một thể tích chính xác dung dịch chất khử cần định lượng. Khi biết thể tích dung dịch iod đã dùng, ta tính được nồng độ dung dịch cần định lượng theo công thức sau:

$$N_x V_x = N_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2}$$

b. Chuẩn độ thừa trừ (chuẩn độ ngược)

Dùng để định lượng các chất oxy hóa như: KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; HNO_2 ; H_2O_2 ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ... bằng cách cho một thể tích chính xác chất oxy hóa cần định lượng tác dụng với dung dịch iodid dư (thường dùng dung dịch kali iodid) sẽ sinh ra một lượng iod tự do tương đương hóa học với lượng chất oxy hóa cần định lượng. Sau đó dùng dung dịch chuẩn độ natri thiosulfat có nồng độ

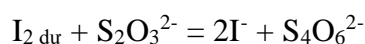
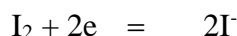
0,1N để định lượng iod sinh ra. Từ thể tích dung dịch natri thiosulfat đã dùng, nồng độ dung dịch natri thiosulfat và thể tích dung dịch chất oxy hóa, sẽ tính được nồng độ chất oxy hóa cần định lượng theo phương trình phản ứng:



Chú ý: định lượng chất oxy hóa không dùng phép chuẩn độ trực tiếp vì không có chỉ thị để xác định điểm tương đương của phản ứng giữa iodid với chất oxy hóa.

c. Phương pháp định lượng thừa trừ

Dùng định lượng các chất có tính khử như: glucose, aldehyd acetic, aldehyd formic,... bằng cách cho một thể tích chính xác dung dịch chất khử cần định lượng tác dụng với một thể tích chính xác và quá dư dung dịch chuẩn độ iod, sau đó dùng dung dịch natri thiosulfat (có cùng nồng độ với dung dịch iod) để định lượng lượng iod dư. Từ thể tích dung dịch natri thiosulfat đã dùng suy ra thể tích dung dịch chất khử cần xác định theo phản ứng:



4.2.3. Chỉ thị màu và cách xác định điểm tương đương

Để xác định điểm tương đương trong phương pháp định lượng bằng iod, chất chỉ thị được sử dụng là hồ tinh bột (dd 1%). Vì hồ tinh bột có những tính chất sau:

- Tinh bột hấp phụ iod cho sản phẩm màu xanh, khi đun nóng mất màu xanh, khi để nguội màu xanh xuất hiện lại.
- Tinh bột không cho phản ứng màu với dung dịch iodid.
- Tinh bột có tính khử yếu, có khả năng tác dụng với một số chất oxy hóa mạnh.
- Tinh bột hấp phụ iod và giải phóng iod chậm.

Trong phương pháp định lượng trực tiếp, khi nhỏ dung dịch chuẩn độ iod vào dung dịch chất khử cần định lượng, tại điểm tương đương dung dịch từ không màu chuyển sang màu xanh. Trong phương pháp định lượng thế và thừa trừ, tại điểm tương đương dung dịch từ màu xanh chuyển sang không màu.

4.2.4. Điều kiện tiến hành

Phương pháp định lượng bằng iod tiến hành trong những điều kiện sau:

Tiến hành trong môi trường acid yếu hoặc trung tính (pH = 5 - 8) không tiến hành trong môi trường kiềm (pH > 9), vì lúc đó xảy ra phản ứng:



- Ion IO^- (hypoiodid) có tính oxy hóa mạnh hơn iod, nó chuyển được ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ thành $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ dẫn đến sai số.

- Tiến hành ở nhiệt độ thường (trong phòng) vì tiến hành ở nhiệt độ cao hơn iod bị thăng

hoa và độ nhạy của chỉ thị giảm, dẫn đến sai số kết quả định lượng.

- Khi định lượng bằng phương pháp thế và thừa trừ cho chỉ thị hồ tinh bột vào lúc màu dung dịch chuyển sang vàng nhạt (thời điểm gần tương đương), nếu cho chỉ thị sớm thì tinh bột sẽ hấp phụ một phần iod và giải phóng iod chậm, do đó kết quả định lượng sẽ bị sai số

- Khi định lượng bằng phương pháp thế, phản ứng giữa kali iodid với chất oxy hóa cần định lượng tiến hành trong 10 đến 15 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn, đồng thời để kali iodid không bị phân hủy thành iod, cần tránh ánh sáng do phản ứng:



4.3. Một số ví dụ định lượng bằng phương pháp Iod

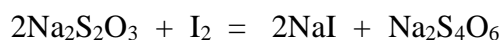
4.3.1. Định lượng Natri thiosulfat

Natri thiosulfat có tính khử mạnh, có thể dùng dung dịch chuẩn độ iod 0,1N để định lượng theo phương pháp định lượng trực tiếp với chỉ thị là hồ tinh bột. Tại điểm tương đương khi 1 giọt dung dịch Iod dư làm cho dung dịch có màu xanh.

Môi trường định lượng phải trung tính hay base yếu, không tiến hành trong môi trường acid vì ion $S_2O_3^{2-}$ bị phân hủy thành lưu huỳnh nguyên tố:



Phương trình phản ứng định lượng:

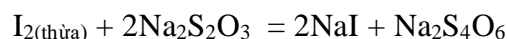
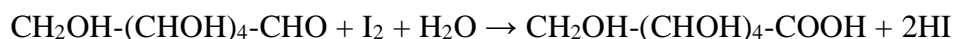


4.3.2. Định lượng dung dịch Glucose

- Glucose có công thức cấu tạo: $CH_2OH - (CHOH)_4 - CHO$. Trong phân tử có nhóm chức aldehyd nên glucose có tính khử, do vậy có thể dùng dung dịch chuẩn độ iod để định lượng dung dịch glucose bằng phương pháp thừa trừ.

- Phương pháp thừa trừ dùng trong định lượng dung dịch glucose được thực hiện như sau: cho một thể tích chính xác dung dịch glucose cần định lượng tác dụng với một thể tích chính xác và quá dư dung dịch iod. Sau đó dùng dung dịch chuẩn độ natri thiosulfat (có cùng nồng độ với dung dịch iod) để định lượng lượng iod thừa với chỉ thị là hồ tinh bột

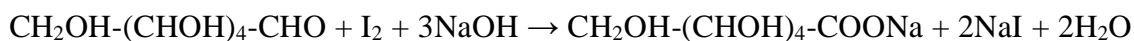
Các phản ứng chính xảy ra khi định lượng:



-Tại điểm tương đương khi 1 giọt dung dịch $Na_2S_2O_3$ dư làm cho dung dịch chuyển từ màu xanh sang không màu (cho chỉ thị khi dung dịch có màu vàng nhạt).

Định lượng dung dịch glucose bằng dung dịch chuẩn độ iod theo phương pháp thừa trừ cần lưu ý điều kiện môi trường:

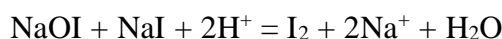
- Khi dung dịch iod tác dụng với dung dịch glucose theo phản ứng ta cần tiến hành trong môi trường kiềm (để oxy hóa triệt để glucose) theo phương trình phản ứng sau:



Ngoài ra còn xảy ra phản ứng phụ sau:



Khi định lượng dung dịch iod thừa bằng dung dịch chuẩn độ natri thiosulfat phải tiến hành trong môi trường acid yếu ($5 < \text{pH} < 8$). Do đó phải acid hóa dung dịch bằng acid sulfuric để trung hòa kiềm và giải phóng iod thừa từ IO^- theo phương trình phản ứng sau:



PHỤ LỤC

Ký hiệu	Tên nguyên tố	Nguyên tử lượng	Ký hiệu	Tên nguyên tố	Nguyên tử lượng
Sb	Stibi	121,75	Li	Lithi	6,939
As	Arsenic	74,9216	S	Lưu huỳnh	32,064
Ag	Bạc	107,870	Mg	Magnesi	24,312
Ba	Bari	137,34	Mn	Mangan	54,981
Bi	Bismuth	208,980	Mo	Molypden	95,94
B	Bor	10,811	Na	Natri	22,989
Br	Brom	79,909	Al	Nhôm	26,9815
C	Carbon	12,0112	Ni	Niken	58,71
Cd	Cadimi	112,40	N	Nito	14,007
Ca	Calci	40,08	O	Oxy	15,999
Pb	Chì	207,19	P	Phospho	30,9738
Cl	Clor	35,453	Pt	Platin	195,09
Co	Cobalt	58,9332	Fe	Sắt	55,847
Cr	Crom	51,996	Si	Silic	28,086
Cu	Đồng	63,54	Sr	Stronti	87,62
F	Flo	18,9984	Sn	Thiếc	118,69
H	Hydro	1,00797	Hg	Thủy ngân	200,59
I	Iod	126,9044	U	Uranium	238,03
K	Kali	39,102	Au	Vàng	196,967
Zn	Kẽm	65,37	W	Wolfram	183,85

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Y tế (2002). *Dược điển Việt Nam III*. NXB Y học Hà Nội.
- [2] Bộ Y tế (2009). *Dược điển Việt Nam IV*. NXB Y học Hà Nội.
- [3] PGS.TSKH. Lê Thành Phước - CN. Trần Tích (2007) – *Hóa Phân tích lý thuyết và thực hành*. NXB Y học Hà Nội.
- [4] Bộ môn Hóa phân tích – Kiểm Nghiệm - Trường Đại học Dược Tp.HCM (2009), *Hóa phân tích 2 (phần định lượng)*. Tài liệu lưu hành nội bộ
- [5] Khoa dược – Trường Đại Học Nguyễn Tất Thành (2009) – *Bài giảng lý thuyết hóa phân tích định lượng*. Tài liệu lưu hành nội bộ
- [6] TS. Nguyễn Đăng Đức – Trường Đại Học Thái Nguyên (2008)- *Giáo trình hóa học Phân tích*. Tài liệu lưu hành nội bộ