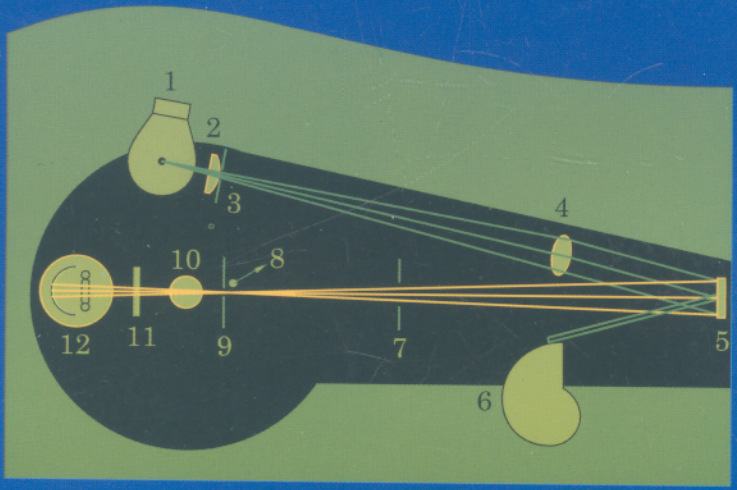
HỒ VIẾT QUÝ

# PHÂN TÍCH LÍ-HÓA




NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

GS. TS HỒ VIẾT QUÝ

# PHÂN TÍCH LÍ - HÓA

*(Tái bản lần thứ hai)*

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

155 – 2006/CXB/3 – 250/GD Mã số : 7K421T6

# LỜI NÓI ĐẦU

PHÂN TÍCH LÍ-HÓA *là tên gọi chung của một nhóm lớn các phương pháp bao gồm :*

*1. Xử lí số liệu thực nghiệm bằng toán học thống kê*

*2. Các phương pháp phân tích quang học*

*3. Các phương pháp phân tích điện hóa*

*4. Các phương pháp phân tích vật lí*

*5. Các phương pháp tách, phân chia các chất, hợp chất.*

*Cùng với các phương pháp phân tích hóa học, phân tích vật lí ứng dụng trong hóa học, các phương pháp phân tích lí - hóa đóng vai trò quan trọng trong việc xác định cấu trúc phân tử, xác định thành phần, tính chất các chất, xác định hàm lượng, độ tinh khiết, tách và phân chia các hợp chất. Các phương pháp phân tích lí - hóa được sử dụng rộng rãi và hiệu quả trong công tác nghiên cứu khoa học, điều tra cơ bản tài nguyên, khoáng sản của đất nước, khai thác và tận dụng các nguồn tài nguyên này. Các phương pháp này cũng được áp dụng phổ biến, hiệu quả cao trong các phòng thí nghiệm, nhà máy, cơ sở sản xuất, các trường đại học và cao đẳng v.v...*

*Môn "Các phương pháp phân tích lí - hóa" được đưa vào hệ đào tạo cử nhân, thạc sĩ hóa học và tiến sĩ hóa học trong các trường Đại học, Cao đẳng của nước ta và nhiều nước trên thế giới. Đây là nguồn tài liệu tham khảo tốt cho các giáo viên PTTH, Đại học sư phạm, Cao đẳng sư phạm trong giảng dạy hóa học.*

*Trong mỗi phương pháp có trình bày cơ sở lí thuyết, ưu và nhược điểm, phạm vi ứng dụng phương pháp, các ví dụ minh họa để giải quyết các vấn đề thực tiễn khác nhau. Trong từng phần, từng chương có cho các ví dụ vận dụng phần lí thuyết đã trình bày, các bài tập áp dụng, các câu hỏi kiểm tra.*

*Trong phần thực hành ứng dụng có đưa ra những bài thực hành được lựa chọn nhằm minh họa cho phương pháp.*

*Tác giả xin chân thành cám ơn sự góp ý kiến của độc giả để cho nội dung cuốn sách được hoàn chỉnh hơn, phục vụ đào tạo và nghiên cứu khoa học được tốt hơn.*

***Hà nội 20/2/1999***

TÁC GIẢ

*Chương 1*

# XỬ LÍ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM BẰNG TOÁN HỌC THỐNG KÊ

## 1.1. ĐÁNH GIÁ ĐỘ TIN CẬY CỦA SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM

Mỗi một phép đo thực nghiệm đều phạm phải một sai số xác định, trong trường hợp tốt nhất thì sai số này có thể giảm đến một giá trị chấp nhận được. Việc xác định sai số này có khi là một bài toán phức tạp đòi hỏi người nghiên cứu những nỗ lực, tính sáng tạo và nhạy bén [1]... Công việc này không thể bỏ qua vì các kết quả phân tích được hoàn thành với mức độ tin cậy chưa xác định thì không có ý nghĩa khoa học. Ngược lại có kết quả với độ chính xác không thật cao nhưng lại rất quan trọng nếu có thể thiết lập các giới hạn sai số mắc phải với một độ tin cậy cao. Đáng tiếc là không có một cách chung, đơn giản để đánh giá một cách tuyệt đối chính xác chất lượng của các kết quả thực nghiệm. Do vậy không có gì phải ngạc nhiên khi việc xử lí các kết quả có khi là một bài toán không kém phần phức tạp so với việc nhận được các kết quả này. Công việc này bao gồm nghiên cứu tài liệu, chuẩn hóa dụng cụ, làm các thí nghiệm bổ sung với mục đích làm rõ các nguyên nhân sai số có thể mắc phải và phân tích thống kê các số liệu. Cần phải lưu ý rằng ở mỗi giai đoạn có thể mắc phải sai số. Cuối cùng thì người nghiên cứu chỉ có thể đánh giá độ tin cậy cho phép của phép đo : người nghiên cứu càng có kinh

nghiệm thì càng nghiêm túc và không chủ quan trong việc thảo luận kết quả.

Độ tin cậy của các phép đo thực nghiệm phụ thuộc trực tiếp vào thời gian và những cố gắng đã bỏ ra để nhận được các số liệu này. Để tăng được độ chính xác lên mười lần thì cần có công việc bổ sung trong nhiều giờ, nhiều ngày hay cả tuần lễ. Do vậy, một người nghiên cứu có kinh nghiệm, trước hết phải thiết lập mức độ tin cậy mong muốn của kết quả đo vì chính điều này sẽ xác định những chi phí thời gian và lao động cho việc hoàn thành phép phân tích. Việc suy nghĩ cẩn thận về phép nghiên cứu trong trường hợp này sẽ đảm bảo cho việc tiết kiệm nhiều thời gian và công sức lao động. *Không cần phải dùng nhiều thời gian để đạt được độ chính xác cao mà ở đấy thực sự không cần thiết.*

Trong phần này có xét các dạng sai số xuất hiện khi tiến hành phân tích, các nguyên nhân xuất hiện chúng và cả các phương pháp đánh giá và biểu diễn các đại lượng này.

## 1.2. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

Thông thường một người làm thực nghiệm lập lại phép phân tích mẫu từ hai đến năm lần. Những kết quả riêng lẻ trong dãy này của các phép đo riêng (tập) thường ít khi trùng nhau, do vậy cần phải chọn giá trị trung tâm "tốt nhất" của dãy giá trị đo được. Sự cần thiết một cách trực giác của các phép đo song song có thể được dựa trên hai nguyên nhân. Thứ nhất giá trị trung tâm của tập cần phải tin cậy hơn so với các kết quả riêng lẻ. Thứ hai, việc phân tán các giá trị của các kết quả riêng cần phải đảm bảo cho việc đánh giá định tính nào đó của độ tin cậy của giá trị "tốt nhất" đã chọn.

Điểm trung tâm của dãy này có thể lấy được từ một trong hai đại lượng : giá trị trung bình và giá trị ở giữa (trung vị).

### 1.2.1. Giá trị trung bình và trung vị

Giá trị trung bình, trung bình đại số và trung bình tập $\bar{x}$ là tương đương nhau và nhận được bằng cách chia tổng các kết quả của các phép đo riêng lẻ cho số phép đo trong tập.

Trung vị của tập là kết quả mà so với kết quả này thì số các kết quả với giá trị nhỏ hơn và lớn hơn là như nhau. Nếu như tập gồm từ một số lẻ của các phép đo thì lấy điểm trung tâm làm trung vị ; đối với tập với số chẵn các phép đo thì lấy trung bình của một đôi các phép đo trung tâm làm trung vị.

Ví dụ : Tính giá trị trung bình và trung vị của tập 10,06 ; 10,20 ; 10,08 ; 10,10.

$$\text{Giá trị trung bình} = \bar{x} = \frac{10,06 + 10,20 + 10,08 + 10,10}{4} = 10,11$$

Vì tập chứa số chẵn các phép đo nên trung vị là trung bình của một cặp trung tâm của các số :

$$\text{Trung vị} = \frac{10,08 + 10,10}{2} = 10,09$$

Trong trường hợp lí tưởng thì giá trị trung bình và trung vị phải trùng nhau ; Tuy nhiên thường thì điều này không như vậy, đặc biệt nếu như số phép đo trong dãy là không lớn.

### 1.2.2. Độ lặp lại

Độ lặp lại được dùng để đánh giá định lượng độ phân tán của các kết quả. Đại lượng này đặc trưng cho độ gần về giá trị tuyệt đối của hai hay nhiều hơn các phép đo nhận được trong những điều kiện giống nhau. Độ lặp lại được biểu thị bằng các cách khác nhau.

*a) Các phương pháp biểu thị độ lặp tuyệt đối*

Phương pháp đơn giản nhất để biểu thị độ lặp lại là tìm độ lệch khỏi giá trị trung bình $(x_i - \bar{x})$, có nghĩa là hiệu giữa giá trị tìm được bằng thực nghiệm và giá trị trung bình từ dãy các giá trị, kể cả giá trị đã cho, không tính đến dấu. Để giải

thích cách biểu thị này ta giả thiết rằng khi phân tích clorua người ta nhận được các kết quả sau (bảng 1.1) :

*Bảng 1.1.* PHƯƠNG PHÁP BIỂU THỊ ĐỘ LẶP TUYỆT ĐỐI

| *Mẫu* | *Hàm lượng clorua (%)* | *Lệch khỏi trung bình* $x_i - \bar{x}$ | *Lệch khỏi trung vị* |
|---|---|---|---|
| $x_1$ | 24,39 | 0,077 | 0,03 |
| $x_2$ | 24,19 | 0,123 | 0,17 |
| $x_3$ | 24,36 | 0,047 | 0,00 |
| | $\sum$ = 72,94 | $\sum$ = 0,247 | $\sum$ = 0,20 |
| $\bar{x}$ = 24,313 = 24,31 | | Sự lệch trung bình so với trung bình 0,247 : 3 = 0,082 ≈ 0,08 | Sự lệch trung bình so với trung vị 0,20 : 3 = 0,067 ≈ 0,07 |
| $\omega = x_{max} - x_{min} = 24,39 - 24,19 = 0,20$ | | | |

Giá trị trung bình các kết quả là 24,31% ; độ lệch của kết quả thứ hai so với giá trị trung bình bằng 0,12%. Độ lệch trung bình các kết quả so với giá trị trung bình là 0,08%. Ta lưu ý rằng việc tính độ lệch trung bình được tiến hành với độ chính xác đến ba chữ số có nghĩa sau dấu phẩy mặc dầu mỗi một kết quả riêng nhận được với độ chính xác chỉ đến con số thứ hai sau dấu phẩy. Việc làm tròn giá trị trung bình và độ lệch trung bình cho đến một số hợp lí các con số sau dấu phẩy được tiến hành sau khi việc tính toán đã được hoàn thành. Cách làm như vậy cần được lưu ý vì nó cho phép giảm được sai số khi làm tròn.

Có thể biểu thị độ lặp lại bằng độ lệch khỏi trung vị. Trong ví dụ đã dẫn ra các độ lệch khỏi trung vị (24,36) được ghi trong bảng 1.1 ở cột số cuối cùng.

Số đo của độ lặp cũng là khoảng thay đổi hay vùng của tập ($\omega$) có nghĩa là hiệu giữa các kết quả bé nhất và lớn nhất. Trong ví dụ đã dẫn thì khoảng thay đổi của tập $\omega$ là 0,20% của ion clorua. Hai chỉ tiêu khác của độ lặp là độ lệch chuẩn

và độ phân tán. Việc định nghĩa các đại lượng này sẽ được đưa ra trong các phần sau.

*b) Độ lặp tương đối*

Cho đến nay ta mới chỉ đề cập đến độ lặp trong các đại lượng tuyệt đối. Thuận lợi hơn nếu biểu thị độ lặp so với giá trị trung bình hay trung vị ở dạng %. Ví dụ, đối với $x_1$ thì :

Độ lệch tương đối so với giá trị trung bình $= \frac{0,077 \times 100}{24,31} = 0,32 \approx 0,3\%$

Tương tự :

Độ lệch trung bình tương đối so với trung vị $= \frac{0,067 \times 100}{24,36} = 0,3\%$

### 1.2.2. Độ đúng

Độ đúng thể hiện sự phù hợp của giá trị nhận được đối với giá trị được chấp nhận là giá trị thực và được biểu hiện bằng sai số. Ta cần nhấn mạnh sự khác nhau cơ bản giữa độ đúng và độ lặp. Để đánh giá độ đúng người ta so sánh giá trị nhận được với giá trị thực hay được chấp nhận là giá trị thực, còn để đánh giá độ lặp người ta so sánh kết quả với các kết quả khác nhận được bằng cùng một cách như nhau.

Độ đúng thường được biểu thị bằng sai số tuyệt đối, xác định được theo biểu thức sau :

$$E = x_i - x_t \qquad (1.1)$$

Sai số tuyệt đối E là hiệu giữa các giá trị quan sát được $x_i$ và giá trị $x_t$ được chấp nhận là giá trị thực. Giá trị được chấp nhận là giá trị thực lại là giá trị không đích xác. Do vậy để tiến đến đánh giá đích thực sai số của phép đo thường tương đối khó khăn.

Trở lại với ví dụ nêu trên, ta giả thiết rằng hàm lượng thực của ion clorua trong mẫu là 24,36%. Lúc đó sai số tuyệt đối của giá trị trung bình sẽ là 24,31 - 24,36 = -0,05%. Trong các

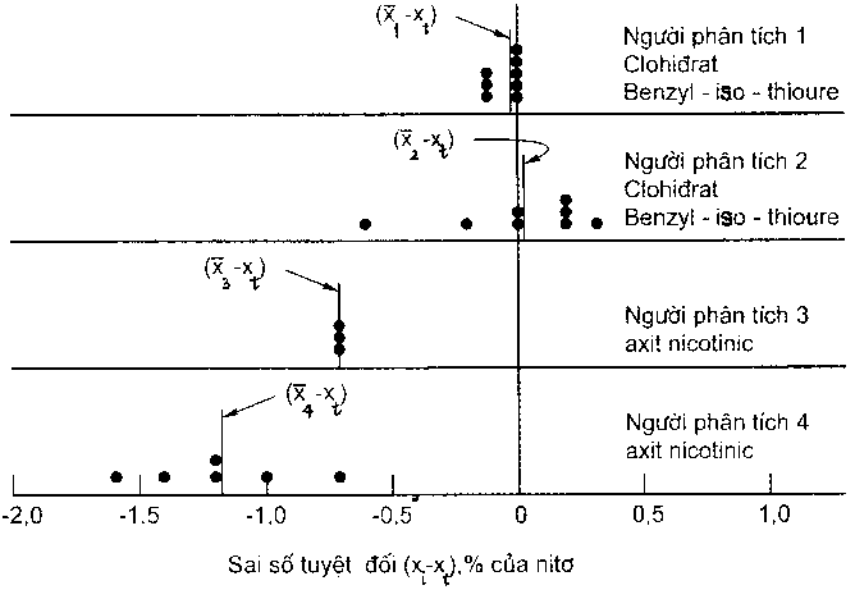
trường hợp này thường đặt dấu của sai số để chỉ rõ kết quả nhận được là cao hay thấp.

Thường thì đại lượng thuận tiện hơn không phải là sai số tuyệt đối mà là sai số tương đối được biểu thị bằng độ lệch khỏi giá trị thực ở dạng %. Ví dụ, đối với phép phân tích dẫn ra ở trên thì :

$$\text{Sai số tương đối} = \frac{-0,05 \times 100}{24,36} = -0,21 \approx -0,2\%.$$

### 1.2.3. Độ lặp và độ đúng của các số liệu thực nghiệm

Độ lặp của các phép đo dễ dàng được xác định bằng sự lặp lại thực nghiệm trong các điều kiện như nhau. Đáng tiếc, việc




HÌNH 1.1. Các sai số tuyệt đối của phép vi xác định nitơ theo phương pháp Keldal. Trên mỗi đường thẳng đứng ghi $(x_t - x_t)$, % nitơ có dẫn ra các độ lệch tuyệt đối của tập trung bình so với giá trị thực. (Theo Willits C.O, Ogg C.L. J.Ass. Offic. Anal. Chem. 32. 561 (1949))

đánh giá độ đúng không phải đơn giản vì để đánh giá được độ đúng thì cần phải biết giá trị thực. Hãy xét một cách cẩn thận mối liên hệ trực tiếp giữa độ đúng và độ lặp. Sự hấp dẫn này được minh họa trên hình 1.1. Trên hình này có dẫn ra các kết quả xác định nitơ nhận được bởi bốn nhà phân tích trong hai hợp chất tinh khiết. Các điểm vẽ trên giản đồ chỉ ra các sai số tuyệt đối của các phép đo song song trong mỗi mẫu nhận được bởi từng nhà phân tích.

Cần lưu ý rằng người phân tích thứ nhất nhận được độ lặp cao và độ đúng cao. Ngược lại, người phân tích thứ hai nhận được độ lặp tồi nhưng độ đúng tốt. Không thể chấp nhận các kết quả của người phân tích thứ ba là tốt, anh ta đạt được độ lặp rất cao nhưng người phân tích thứ ba gặp phải sai số đáng kể về giá trị trung bình các kết quả. Người nghiên cứu cũng gặp phải tình hình như người phân tích thứ tư gặp phải khi độ lặp và độ đúng đều tồi. Có thể giải thích bức tranh nhận được trên hình 1 nếu giả thiết rằng khi tiến hành thực nghiệm gặp phải các sai số của hai dạng cơ bản, mặt khác các sai số của một dạng không liên quan với độ lặp của các phép đo.

## 1.3. PHÂN LOẠI CÁC SAI SỐ

Các sai số xuất hiện trong phân tích hóa học, trong đó các sai số gây ra đặc tính của các kết quả trên hình 1.1 có thể được chia thành hai nhóm lớn phụ thuộc vào nguồn gốc xuất hiện của chúng.

*Các sai số hệ thống* : Đây là các sai số mà đại lượng của chúng về nguyên tắc có thể đo được và tính được.

*Các sai số ngẫu nhiên* : Đây là các sai số xuất hiện do kết quả của các phép đo lặp lại nhiều lần. Nguồn gốc xuất hiện của chúng không biết còn đại lượng của chúng thì dao động ngẫu nhiên và không thể đo được. Nguyên nhân trực tiếp của các sai số ngẫu nhiên là sự phân tán các kết quả riêng biệt gần giá trị trung bình (Hình 1.1). Hiệu giữa giá trị trung bình

và các giá trị thực nhận được bởi các người phân tích 3 và 4 ($\bar{x}_i - x_i$), ngược lại, gây ra bởi một hay một vài sai số hệ thống.

### 1.3.1. Các dạng của sai số hệ thống

Không thể liệt kê được hết tất cả các nguồn gốc sai số có thể có của các sai số hệ thống. Có thể cho rằng các sai số hệ thống gồm các sai số chủ quan của người làm thực nghiệm, các sai số của các máy đo, các sai số của phương pháp phân tích và cả các tổ hợp của các sai số này.

*a) Các sai số chủ quan* : Những sai số này xuất hiện do kết quả của sự không hiểu biết, sự không thận trọng gây ra hay do các nhược điểm về vật lí của người làm thực nghiệm : Ví dụ, các sai số này có thể xuất hiện khi có sự chuyển mẫu không đúng, do sự bỏ qua các hiệu chỉnh về nhiệt độ đối với các máy đo, do sự rửa các kết tủa hay do sự ghi không đúng các chỉ số của máy đo.

Sai số chủ quan thường gặp có liên quan đến nhược điểm vật lí ở những người mù màu đỏ với các mức độ khác nhau nên có khó khăn trong việc phát hiện những biến đổi về màu mà điều này lại rất quan trọng trong phép phân tích.

Nguồn đáng kể các sai số cần phải luôn luôn đề phòng là sự định kiến hay thành kiến. Người làm thực nghiệm cố gắng lấy một cách vô ý thức các chỉ số của máy đo sao cho cải thiện được độ lặp lại của dãy các kết quả hay nhận được kết quả gần với một giá trị nào đó của đại lượng thực của phép đo. Để tránh được loại sai số hệ thống này cần phải nhớ về những nhược điểm của cơ thể con người và cố gắng tiến hành quan sát khách quan hơn.

*b) Các sai số dụng cụ* : Các sai số dụng cụ gây ra bởi sự không hoàn thiện về máy mà người phân tích đã sử dụng hay bởi ảnh hưởng của các yếu tố bên ngoài lên các sai số này. Ví dụ thể tích của bình đo (buret, pipet hay các bình định mức) thường khác một ít với thể tích đã thiết lập khi chuẩn hóa nó,

đặc biệt nếu nhiệt độ mà dụng cụ này đã được dùng khác đáng kể với nhiệt độ khi chuẩn hóa. Sai số hệ thống của loại này có thể được loại trừ nếu chuẩn hóa bình đo ở nhiệt độ tương ứng.

*c) Các sai số của phương pháp :* Các sai số hệ thống thường xuất hiện do sự khác nhau về bản chất các thuốc thử hay phản ứng làm cơ sở cho phép phân tích so với trường hợp lí tưởng. Các nguyên nhân của các độ lệch này có thể là tốc độ của phản ứng nhỏ, tính không đặc trưng của phần lớn các thuốc thử và sự xảy ra các phản ứng phụ làm cản trở quá trình xác định. Ví dụ, trong phép phân tích khối lượng một nhiệm vụ được đặt ra trước một nhà hóa học là tách được nguyên tố cần xác định ở dạng kết tủa sạch hơn có thể được. Nếu như kết tủa không được rửa tốt thì nó sẽ bị nhiễm bẩn bởi các chất lạ và khối lượng của nó sẽ cao hơn khối lượng đáng có của nó. Mặt khác việc rửa cần để loại bỏ sự nhiễm bẩn có thể dẫn đến sự mất đi của một lượng kết tủa đáng kể do độ tan của nó, kết quả làm xuất hiện sai số hệ thống âm. Trong bất cứ trường hợp nào thì sự thận trọng trong việc tiến hành thao tác sẽ dẫn đến loại bỏ được sai số hệ thống gây ra bởi phương pháp phân tích.

Trong phép phân tích chuẩn độ người ta thường gặp sai số hệ thống có liên quan đến sự thêm một lượng thừa thuốc thử so với lượng lí thuyết cần để làm thay đổi màu của chất chỉ thị, dựa vào đó để phán đoán điểm cuối chuẩn độ. Cuối cùng độ đúng của cả phép phân tích được xác định bởi độ độc đáo của chính hiện tượng làm cơ sở cho phép xác định.

Các sai số phương pháp cũng được minh họa trên hình 1. Việc xác định nitơ trong các hợp chất hữu cơ theo phương pháp Keldal dựa trên sự oxi hóa mẫu bằng axit sunfuric đặc, nitơ thường được chuyển thành amoni sunfat. Hợp chất chứa vòng piriđin ví dụ như axit picotinic có thể không hoàn toàn bị phá hủy trong các điều kiện của phép phân tích. Sai số âm trong các kết quả của các người phân tích 3 và 4 liên quan đến sự oxi hóa không hoàn toàn.

Các sai số phương pháp là nhóm nghiêm trọng nhất của các sai số hệ thống vì chúng thường vẫn không được phát hiện.

### 1.3.2. Ảnh hưởng của sai số hệ thống lên các kết quả phân tích

Các sai số hệ thống thường được chia thành hai loại : sai số hệ thống cố định và sai số hệ thống biến đổi. Đại lượng của sai số cố định không phụ thuộc vào lượng đo được. Sai số biến đổi tuyến tính thì ngược lại bị giảm đi hay tăng lên về đại lượng tuyệt đối tỉ lệ với kích thước mẫu được lấy để phân tích.

– *Các sai số cố định* : Trong bất kì một phép phân tích cụ thể nào thì sai số hằng định sẽ gây ảnh hưởng càng mạnh nếu như lượng chất cần đo càng nhỏ. Ví dụ sự mất khối lượng khi rửa kết tủa do độ tan của nó.

Ví dụ : Giả thiết rằng trong phương pháp cần rửa kết tủa bằng 200ml nước và ở đây mất đi 0,5mg kết tủa. Nếu khối lượng của kết tủa là 500mg thì sai số tương đối do độ tan của kết tủa chiếm – (0,50 × 100/500) = –0,1%. Sự mất một lượng chất khi rửa 50mg kết tủa cho sai số tương đối là –1,0%.

Một ví dụ khác của sai số hằng định là thể tích thừa của thuốc thử cần để thay đổi màu trong phép phân tích chuẩn độ. Thể tích này thường nhỏ và không phụ thuộc vào thể tích chung của thuốc thử đã tiêu tốn cho phép chuẩn độ. Và một lần nữa ta thấy sai số tương đối càng cao khi thể tích chung càng nhỏ. Tất nhiên là một trong các cách để giảm sai số cố định sẽ là việc chọn một lượng hợp lí của mẫu phù hợp với phương pháp phân tích.

– *Các sai số biến đổi* : Các lượng vết mà ảnh hưởng của chúng không được loại trừ bởi một phương pháp nào đó thì sẽ dẫn đến một trong các dạng của các sai số biến đổi tuyến tính. Ví dụ một phương pháp được dùng rộng rãi để xác định đồng là phản ứng của ion đồng (II) với kali iođua, đo lượng iot tách ra. Nếu ở đây có mặt Fe (III), nó sẽ đẩy iot từ KI. Nếu như

không có biện pháp ngăn ngừa ảnh hưởng của Fe (III) thì sẽ làm cho kết quả về hàm lượng phần trăm của đồng cao hơn vì iot tách ra do tổng hàm lượng của đồng và sắt trong mẫu. Đại lượng của sai số này được xác định bởi mức độ nhiễm bẩn mẫu bởi sắt và hiệu ứng tương đối không phụ thuộc vào kích thước của mẫu phân tích. Ví dụ nếu tăng kích thước mẫu lên hai lần thì lượng iot bị đẩy ra bởi đồng và cả lượng vết của sắt sẽ tăng gấp đôi. Sai số tuyệt đối ở đấy sẽ tăng lên hai lần, trong lúc đó thì sai số tương đối vẫn giữ nguyên.

## 1.4. SỰ XUẤT HIỆN SAI SỐ HỆ THỐNG

Các sai số hệ thống thường lớn. Mặt khác khó phát hiện được chúng vì không có một phương pháp đơn giản, tin cậy cho phép làm rõ sự có hay không có loại sai số này.

### 1.4.1. Phát hiện các sai số dụng cụ và chủ quan

Người ta thường phát hiện và điều chỉnh các sai số dụng cụ khi chuẩn hóa máy đo. Nên tiến hành chuẩn hóa định kì thiết bị đo vì các chỉ số của nhiều máy bị sai lệch do hao mòn, do bị rỉ hay do giữ gìn không cẩn thận.

Nhiều sai số chủ quan có thể hạn chế đến giá trị tối thiểu bằng sự cẩn thận trong công việc và tự kiểm tra. Ví dụ, nhiều người nghiên cứu rèn luyện thói quen kiểm tra lại các chỉ số máy đo, các giá trị đo được trong nhật kí đo và tính toán. Có thể tránh được sai số liên quan đến các nhược điểm vật lí của người làm thực nghiệm bằng cách chọn đúng phương pháp, tất nhiên ở điều kiện là biết được nhược điểm này.

### 1.4.2. Phát hiện sai số của phương pháp

Việc phát hiện các sai số của phương pháp đặc biệt khó khăn, ngoài ra sự triệt tiêu ảnh hưởng của chúng thường rất khó. Có thể phát hiện sai số hệ thống nhờ các phương pháp có mô tả ở dưới đây.

– *Phân tích các mẫu chuẩn* : Để làm rõ sai số hệ thống của phương pháp người ta phân tích các mẫu nhân tạo mà thành phần của chúng đã biết và gần với thành phần của vật liệu cần phân tích. Các mẫu chuẩn cần được chuẩn bị rất cẩn thận sao cho nồng độ của cấu tử cần xác định được biết với độ tin cậy cao. Đáng tiếc là việc chuẩn bị mẫu mà thành phần của nó phản ánh đúng thành phần một chất thiên nhiên phức tạp thường khó khăn hay nhìn chung là không thể làm được. Ở đây cần thiết phải làm sao cho phương pháp đảm bảo giá trị chính xác nồng độ của cấu tử chúng ta quan tâm. Những khó khăn này thường làm cho cách giải quyết vấn đề không thể thực hiện được.

Viện chuẩn quốc gia của Mĩ nghiên cứu nhiều chất đã biết phân tích kĩ hàm lượng của một hay một vài cấu tử. Các chất chuẩn này đóng vai trò quan trọng khi kiểm tra độ đúng của các phương pháp phân tích.

– *Phân tích bằng các phương pháp độc lập* : Việc thực hiện phép phân tích bằng một phương pháp độc lập với độ chính xác đã biết cùng với phương pháp đã dùng trong nghiên cứu, đặc biệt quan trọng nếu như không có các mẫu với độ sạch đã biết. Phương pháp độc lập không cần phải giống kiểu phương pháp đã dùng để giảm được xác suất của ảnh hưởng giống nhau của một yếu tố nào đó lên cả hai phương pháp.

– *Thí nghiệm trắng* : Các sai số cố định trong các phép đo vật lí thường có thể được loại trừ nếu tiến hành thí nghiệm trắng trong đó tất cả các giai đoạn phân tích được thực hiện khi không có chất nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm dùng làm giá trị hiệu chỉnh cho phép đo thực. Các thí nghiệm trắng đặc biệt bổ ích khi đánh giá các sai số có liên quan đến độ nhiễm bẩn mẫu nghiên cứu bởi các vết cản trở của thuốc thử và bình, lọ.

– *Điều chỉnh kích thước mẫu* : Có thể phát hiện sự có mặt sai số hằng định bằng cách phân tích các lượng chất khác nhau. Trong bảng 1.2 có dẫn ra các kết quả giả định của phép phân

tích các mẫu hợp kim có kích thước mẫu khác nhau chứa đúng 20% bạc. Mỗi phép xác định có kèm theo một sai số cố định bằng 2,0mg làm cho kết quả thấp hơn. Ảnh hưởng của sai số này bị giảm đi khi tăng kích thước của mẫu. Trong thực tế, như thấy ở hình 1.2 khi kích thước mẫu càng lớn thì các kết quả càng gần với đại lượng hằng định.

Ngược lại việc điều chỉnh kích thước mẫu không cho phép phát hiện sai số thay đổi tuyến tính. Hình 1.2 minh họa các kết quả phân tích của các mẫu khác nhau của cùng hợp kim này bằng phương pháp với sai số biến đổi tuyến tính chiếm 0,5%. Các số liệu này cũng được dẫn ra trong bảng 1.3. Đồ thị sai số hàm lượng Ag là một đường thẳng, tất nhiên nếu như không biết hàm lượng thực của bạc trong hợp kim thì có thể không lưu ý đến sự có mặt của sai số này.

***Bảng 1.2.*** ẢNH HƯỞNG CỦA SAI SỐ HẰNG ĐỊNH BẰNG 2mg LÊN KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH BẠC TRONG HỢP KIM

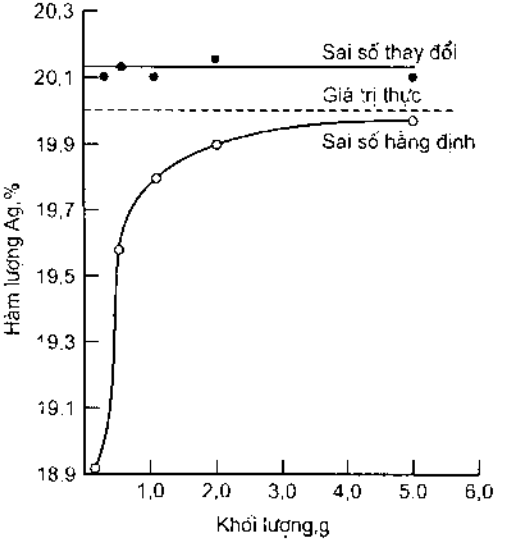
| *Khối lượng, g* | *Lượng bạc tìm được* | |
|---|---|---|
| | *g* | *%* |
| 0.2000 | 0.0378 | 18,90 |
| 0.5000 | 0,0979 | 19.58 |
| 1.0000 | 0.1981 | 19.81 |
| 2.0000 | 0.3982 | 19.91 |
| 5.0000 | 0,9980 | 19.96 |

***Bảng 1.3.*** ẢNH HƯỞNG CỦA SAI SỐ BIẾN ĐỔI TUYẾN TÍNH BẰNG 0,5% LÊN CÁC KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH BẠC TRONG HỢP KIM

| *Khối lượng, g* | *Bạc tìm được* | |
|---|---|---|
| | *g* | *%* |
| 0.2000 | 0.0402 | 20.10 |
| 0.5000 | 0.1006 | 20.12 |
| 1.0000 | 0.2009 | 20.09 |
| 2.0000 | 0.4021 | 20.11 |
| 5.0000 | 1.0051 | 20.10 |

## 1.5. ẢNH HƯỞNG CỦA SAI SỐ NGẪU NHIÊN

Như đã thấy từ tên gọi thì sai số ngẫu nhiên tăng lên do các sai số của phép đo không biết trước và không kiểm tra được. Sự phân tán các kết quả trong các phép đo lặp lại như đã chỉ ra ở hình 1.1. (mô tả ví dụ của bốn dãy thực nghiệm) là hậu quả của các sai số này.




HÌNH 1.2. Ảnh hưởng của các sai số hằng định và biến đổi tuyến tính lên các kết quả xác định bạc (xem các bảng 1.2 và 1.3)

Trong bảng 1.4 minh họa ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên lên một động tác tương đối đơn giản của việc chuẩn hóa pipet mà thực chất là việc xác định khối lượng nước (với độ chính xác đến miligam) chảy ra từ pipet. Ở đây cần phải đo nhiệt độ của nước sao cho xác định được khối lượng riêng của nó. Người ta tính khối lượng thể tích của nước chảy ra từ pipet (xác định được bằng thực nghiệm).

*Bảng 1.4.* CÁC KẾT QUẢ CỦA CÁC PHÉP ĐO SONG SONG KHI CHUẨN HÓA PIPET CÓ DUNG TÍCH 10ml.

| *Số thứ tự của thí nghiệm* | *Thể tích của nước chảy ra, ml* | *Số thứ tự của thí nghiệm* | *Thể tích của nước chảy ra, ml* | *Số thứ tự của thí nghiệm* | *Thể tích của nước chảy ra, ml* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9,990 | 9 | 9,988 | 17 | 9,978 |
| 2 | 9,986 | 10 | 9,976 | 18 | 9,980 |
| 3 | 9,973 | 11 | 9,980 | 19 | 9,976 |
| 4 | 9,983 | 12 | 9,973 | 20 | 9,986 |
| 5 | 9,980 | 13 | 9,970[b] | 21 | 9,986 |
| 6 | 9,988 | 14 | 9,988 | 22 | 9,983 |
| 7 | 9,993[a] | 15 | 9,980 | 23 | 9,978 |
| 8 | 9,970[b] | 16 | 9,986 | 24 | 9,988 |

Thể tích trung bình = 9,9816 ≈ 9,982 ml
Độ lệch trung bình so với đại lượng trung bình = 0,0054 ml
Khoảng biến đổi = 9,993 - 9,970 = 0,023 ml
Độ lệch chuẩn = 0,0065 ml
a : Giá trị cực đại
b : Giá trị cực tiểu

Nếu được làm rõ và triệt tiêu các sai số hệ thống thì các kết quả đo nhận được của các phép đo trên các cân phân tích đã được chuẩn hóa với độ nhạy 1 mg (tương ứng gần 0,001 ml) được đưa ra trong bảng 1.4. Độ lệch trung bình so với giá trị trung bình đại số từ 24 phép đo là ± 0,0054 ml, khoảng biến đổi 0,023 ml. Độ phân tán của các số liệu là do các sai số ngẫu nhiên.

Sự không trùng lặp các kết quả của các phép đo lặp lại (bảng 1.4) có thể được giải thích nếu giả thiết rằng mỗi phép đo có kèm theo nhiều sai số không lớn, không nhận thấy gây ra bởi sự không trùng các điều kiện không được khống chế của người làm thực nghiệm. Hiệu ứng tổng của các sai số này cũng là đại lượng ngẫu nhiên. Thường thì các sai số triệt tiêu lẫn nhau sao cho sự thể hiện của chúng là nhỏ nhất. Tuy nhiên cũng có khi chúng được cộng vào nhau và cho một sai số dương hoặc âm tương đối lớn. Các nguồn sai số khi chuẩn hóa pipet

có thể là các sai số có liên quan đến sự kiểm tra bằng mắt mức chất lỏng trên vạch, mức thủy ngân trong nhiệt kế, các chỉ số của cân. Những nguồn sai số khác có cả các dao động theo thời gian của sự chảy hết của pipet, sự thay đổi góc lệch khi nước chảy và các dao động của nhiệt độ phụ thuộc vào cách giữ pipet. Ngoài ra còn có thể có nhiều sai số khác. Ta thấy rằng ngay cả động tác đơn giản như chuẩn hóa pipet cũng được kèm theo nhiều sự thay đổi không lớn, không kiểm tra được. Mặc dầu chúng ta không thể làm rõ ảnh hưởng của mỗi một sai số này, ta có thể biểu diễn hiệu ứng tổng cộng ở dạng sai số ngẫu nhiên phản ánh sự phân tán các số liệu quanh giá trị trung bình.

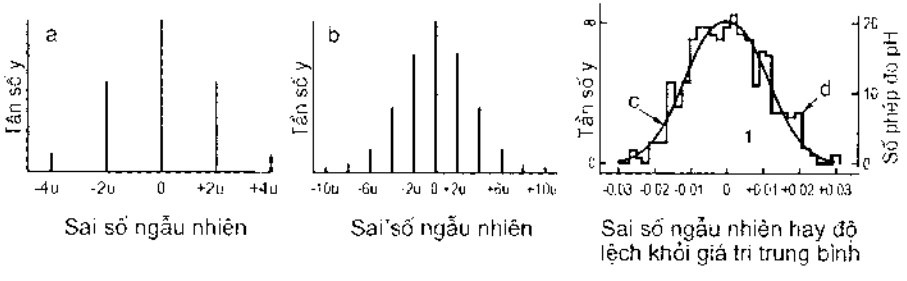
### 1.5.1. Sự phân bố các số liệu của các phép đo song song

Khác với các sai số hệ thống, không thể loại trừ các sai số ngẫu nhiên từ các phép đo. Mặt khác người nghiên cứu không có quyền bỏ qua các sai số này và cho rằng chúng rất nhỏ. Tất nhiên có thể giả thiết rằng giá trị trung bình của 24 phép đo thể tích đưa ra trong bảng 1.4 gần với thể tích thực được chảy ra từ pipet so với từng giá trị riêng lẻ bất kì. Tuy nhiên giả thiết rằng : nếu tiến hành chuẩn hóa chỉ hai lần và các phép đo trùng ngẫu nhiên với các kết quả của các thí nghiệm 1 và 7, trung bình của hai giá trị này bằng 9,992 khác với giá trị trung bình của 24 phép đo là 0,010 ml. Ta cũng lưu ý rằng độ lệch trung bình của hai phép đo này so với giá trị trung bình riêng của chúng chỉ là 0,0015 ml. Trên cơ sở của đại lượng nhỏ như thế của độ lệch so với giá trị trung bình mới có thể lạc quan về sai số ngẫu nhiên. Kết quả nếu thể tích nước chảy từ pipet có độ chính xác, ví dụ ± 0,002 ml thì có thể bỏ qua các sự không chính xác nghiêm trọng. Trong trường hợp này không biết đại lượng thực của sai số ngẫu nhiên sẽ tạo ra một cảm giác bị đánh lừa về độ tin cậy vào chất lượng tốt của pipet. Trên thực tế có thể chỉ ra rằng nếu dùng pipet 1000 lần thì có lẽ có 2 → 3 trường hợp thể tích chất lỏng chảy ra sẽ

khác với giá trị trung bình bằng 9,982 ml là 0,002 ml và hơn 100 lần là 0,01 ml và nhiều hơn nữa mặc dầu người phân tích có để phòng cẩn thận.

Để hiểu rõ làm thế nào mà các sai số không lớn lại ảnh hưởng lên kết quả của các phép đo song song ta xét một tình huống tưởng tượng mà sai số ngẫu nhiên được cộng từ bốn sai số như vậy. Ta đặt điều kiện là mỗi một trong các sai số này được đặc trưng bằng một xác suất như nhau của việc xuất hiện và có thể ảnh hưởng lên kết quả cuối cùng gây ra sai số dương hay âm của đại lượng xác định U. Tiếp theo ta nêu điều kiện rằng U giống nhau cho tất cả bốn sai số.

Trong bảng 1.5 có chỉ ra tất cả các tổ hợp của bốn sai số có thể dẫn đến sai số ngẫu nhiên. Ta lưu ý rằng chỉ có một tổ hợp có thể dẫn đến sai số dương cực đại 4U, bốn tổ hợp dẫn đến sai số dương 2U và sáu tổ hợp dẫn đến sai số không. Mối quan hệ tương tự tồn tại cho các sai số ngẫu nhiên âm. Đây là tỉ số 6 : 4 : 1, tỉ số này phản ánh xác suất sai số của mỗi một tổ hợp ; Khi phép đo đủ lớn thì sự phân bố tần số xuất hiện sai số như ở hình 1.3a. Trên hình 1.3b chỉ ra sự phân bố của 10 sai số có đại lượng như nhau.




HÌNH 1.3. Sự phân bố lí thuyết các sai số ngẫu nhiên xuất hiện do :
a) 4 sai số ; b) 10 sai số ; c) một số lượng lớn các sai số.
Đường cong c là đường cong phân bố chuẩn hay phân bố Gauss. Đường cong d là đường cong phân bố thực nghiệm nhận được bằng các độ lệch khỏi giá trị trung bình của gần 250 phép đo pH song song ở trục hoành và số các phép đo pH ở đấy quan sát được mỗi độ lệch ở trục tung.

*Bảng 1.5.* CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔ HỢP CÓ THỂ CÓ CỦA BỐN SAI SỐ BẰNG NHAU U1, U2, U3, U4

| *Tổ hợp các sai số* | *Đại lượng của sai số ngẫu nhiên* | *Tần số tương đối của sai số* |
|---|---|---|
| $+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ | + 4U | 1 |
| $-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$<br>$+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$<br>$+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$<br>$+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ | + 2U | 4 |
| $-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$<br>$+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$<br>$+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$<br>$-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$<br>$-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$<br>$+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ | 0 | 6 |
| $+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$<br>$-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$<br>$-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$<br>$-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ | - 2U | 4 |
| $-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$ | - 4U | 1 |

Một lần nữa ta thấy rằng sự xuất hiện sai số không phải là xác suất cao nhất, trong lúc đó thì sai số cực đại bằng 10U xuất hiện rất ít (gần 1 lần trong 500 phép đo).

Nếu như xét một số lớn các sai số có giá trị nhỏ hơn thì nhận được đường cong phân bố chỉ ra ở hình 1.3c. Đường cong có cấu tạo hình chuông này được gọi là phân bố Gauss hay phân bố chuẩn các sai số. (Trong khi xây dựng đường cong Gauss không cần phải đưa ra giả thiết về tính tương tự giống nhau của các sai số riêng). Đường cong được đặc trưng bởi :

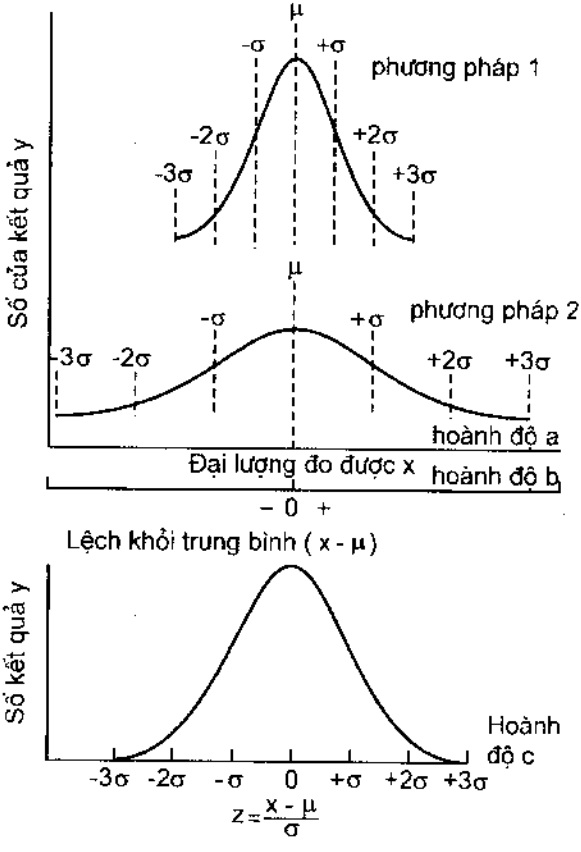
1) Tần số cực đại của việc xuất hiện sai số ngẫu nhiên bằng không.

2) Đối xứng so với cực đại, có nghĩa xác suất xuất hiện sai số âm và sai số dương như nhau.

3) Có sự giảm theo hàm mũ xác suất xuất hiện sai số với sự tăng của xác suất.

Nhiều quan sát thực nghiệm cho thấy rằng sự phân bố các sai số ngẫu nhiên của phép phân tích hóa học gần nhất với đường cong phân bố Gauss.

Ví dụ, đồ thị phụ thuộc tần số xuất hiện của mỗi độ lệch khỏi giá trị trung bình của 100 phép đo pH của cùng một mẫu là được một đường cong gần với đường biểu diễn trên hình 1.3d.




HÌNH 1.4. Các đường cong phân bố chuẩn các sai số đối với cùng một đại lượng được đo bằng hai phương pháp. Phương pháp 1 tin cậy hơn do vậy mà đại lượng $\sigma$ nhỏ hơn. Chú ý 3 dạng hoành độ :
a) Đại lượng đo được x với cực đại ở $\mu$.
b) Độ lệch khỏi giá trị trung bình với cực đại ở 0.
c) Đại lượng z trong phương trình (1.2). Hoành độ c đưa cả hai đường cong thành một đường cong (các phương pháp 1 và 2 cho các đường cong như nhau khi dùng z làm hoành độ).

Các quan sát thực nghiệm xác nhận rằng có thể biểu diễn sai số ngẫu nhiên của phép đo phân tích ở dạng tập trung một số lớn các sai số không kiểm tra được, độc lập và không lớn. Sự phân bố của phần lớn các số liệu phân tích theo đường cong Gauss cho phép ứng dụng các phương pháp toán học thống kê để đánh giá các giới hạn của sai số ngẫu nhiên theo độ lặp.

### 1.5.2. Các khái niệm cơ bản của thống kê cổ điển

Thống kê cho ta sự mô tả toán học các quá trình ngẫu nhiên, ví dụ ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên lên kết quả của phép phân tích hóa học. Tuy nhiên điều quan trọng là việc mô tả chính xác bằng các phương pháp thống kê cổ điển chỉ có thể thực hiện khi có một số lớn các phép quan sát. Nếu sử dụng các phương pháp này, đối với từ hai đến năm phép phân tích song song thì các kết luận về sai số ngẫu nhiên có thể là sai số thô và quá lạc quan. Trong các trường hợp này phải cải tiến các phương pháp cổ điển. Trước khi xét các phương pháp thống kê này ta xét một cách ngắn gọn các định luật quan trọng của thống kê cổ điển.

– *Tính chất của đường cong phân bố chuẩn.* Hai đường cong phía trên của hình 1.4 là các đường cong phân bố chuẩn các sai số của hai phương pháp phân tích khác nhau. Đường cong phía trên phản ánh các số liệu của một phương pháp chính xác hơn vì các kết quả được tập trung gần với giá trị trung tâm.

Như đã chỉ ra ở hình 1.4 có thể hình dung đường cong phân bố chuẩn bằng ba phương pháp khác nhau. Trong mỗi phương pháp này tần số xuất hiện y của mỗi giá trị ở trên trục hoành được đặt trên trục tung. Các kết quả tìm được bằng thực nghiệm của các phép đo x được đặt trên trục hoành a. Trong trường hợp này giá trị trung tâm là giá trị trung bình $\mu$. Trên trục hoành b đặt các độ lệch riêng biệt so với giá trị trung bình $(x - \mu)$ ; ta thấy rằng xác suất lớn nhất của việc xuất hiện có độ lệch bằng không. Dạng thứ ba của cách biểu diễn vẽ ở trục hoành độ c.

Điều quan trọng cần nhấn mạnh là các đường cong được xét là lí tưởng vì chúng là sự phân bố được chờ đợi về mặt lí thuyết của các kết quả thực nghiệm với số phép phân tích gần đến vô tận. Thực tế thì xác suất phân bố gián đoạn và được biểu diễn như ở hình 1.3d.

Sự phân bố các số liệu vẽ ở hình 1.4 có thể được mô tả về mặt toán học nhờ ba tham số ở biểu thức sau :

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad (1.2)$$

Trong phương trình này thì x là một phép đo riêng biệt còn $\mu$ là giá trị trung bình đại số của một số vô tận các phép đo. Đại lượng $(x - \mu)$ là độ lệch khỏi giá trị trung bình ; y là tần số xuất hiện của mỗi giá trị $(x - \mu)$ ; $\pi$ có giá trị = 3,14, e - cơ số logarit tự nhiên = 2,718... Tham số $\sigma$ gọi là độ lệch chuẩn và là một hằng số đặc trưng cho một dãy đã cho của một số lớn các phép đo. Bề rộng của đường cong phân bố chuẩn các sai số liên hệ trực tiếp với $\sigma$. Có thể đơn giản hóa chỉ số của phương trình 1.2 bằng cách đưa ra biến số :

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \qquad (1.3),$$

biến số này cho phép biểu diễn độ lệch khỏi giá trị trung bình trong các đơn vị của độ lệch chuẩn. Như đã chỉ ra trên hình 1.4 nếu trên trục hoành c đặt giá trị z ta nhận được một đường cong duy nhất đối với tất cả các giá trị $\sigma$.

- *Độ lệch chuẩn* : Từ phương trình (1.2) ta rút ra rằng mỗi một giá trị độ lệch chuẩn tương ứng với một đường cong phân bố chuẩn. Tuy nhiên có thể chỉ ra rằng độc lập với đại lượng $\sigma$ thì 68,3% diện tích dưới đường cong nằm trong giới hạn của một độ lệch chuẩn ($\pm 1\sigma$) so với giá trị trung bình $\mu$. Thực vậy 68,3% tất cả các giá trị nằm trong các giới hạn này. Gần 95,5% tất cả các giá trị sẽ bằng hay bé hơn $\pm 2\sigma$ ; 99,7% bằng hay bé hơn $\pm 3\sigma$. Các giá trị $(x - \mu)$ tương ứng $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$

và ± 3$\sigma$ được chỉ ra bằng các đường thẳng đứng trên các đường cong phía trên của hình 1.4. Trên đường cong phía dưới có đặt các giá trị z ở đơn vị ± $\sigma$.

Các tính chất này của đường cong phân bố chuẩn rất quý vì chúng cho phép đưa ra các kết luận về giá trị xác suất sai số chuẩn của phép đo đã cho nếu đã biết độ lệch chuẩn của phương pháp đo. Ví dụ, nếu đại lượng $\sigma$ đã biết thì có thể khẳng định rằng : trong bất kì phép đo riêng rẽ nào đều có 68,3 trường hợp trong số 100 trường hợp có sai số ngẫu nhiên bé hơn ± 1$\sigma$, 95,5 trường hợp trong số 100 trường hợp bé hơn ± 2$\sigma$ v.v... Rõ ràng rằng độ lệch chuẩn của phương pháp đo là một tham số quý để đánh giá và biểu diễn giá trị có thể có của các sai số ngẫu nhiên.

Độ lệch chuẩn của một tập rất lớn được biểu diễn như sau :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{N} (x_i - \mu)^2}{n}} \qquad (1.4)$$

Khi lấy căn bậc hai của phân số tổng các bình phương của các độ lệch riêng rẽ so với giá trị trung bình ($x_i - \mu$) chia cho số phép đo trong tập n, ta nhận được $\sigma$.

Một đặc trưng của độ lặp được dùng rộng rãi trong thống kê là độ phân tán, nó là đại lượng $\sigma^2$. Phần lớn các nhà nghiên cứu thích dùng đại lượng $\sigma$ chứ không phải là $\sigma^2$ vì độ lệch chuẩn được biểu diễn trong các đơn vị như đại lượng cần đo.

### 1.5.3. Áp dụng các phương pháp thống kê cho tập nhỏ

Người ta tìm thấy rằng việc ứng dụng trực tiếp các phương pháp thống kê cổ điển đối với một số không lớn các phép đo song song (từ 2 đến 20) thường dẫn đến các kết luận sai lầm về đại lượng có thể có của sai số ngẫu nhiên. Rất may là các phương pháp đã nghiên cứu cho phép đưa ra các kết luận đúng về sai số ngẫu nhiên chỉ của hai hay ba phép đo.

Đối với một số không lớn các phép đo lặp lại thì các phương trình (1.2) và (1.4) không được dùng trực tiếp vì giá trị trung bình của một số vô tận các phép đo $\mu$ (nó chính là giá trị thực khi không có sai số hệ thống) không bao giờ biết được. Thay cho giá trị này ta cần phải dùng giá trị trung bình của một tập nhỏ các phép đo $\bar{x}$. Trong nhiều trường hợp thì $\bar{x}$ khác với $\mu$. Chính hiệu này tất nhiên là sai số ngẫu nhiên mà đại lượng của nó ta cần xác định. Bất cứ một sai số nào trong khi xác định $\bar{x}$ cũng gây ra một sai số tương ứng trong đại lượng $\sigma$ (phương trình 1.4). Chính vì vậy đối với một tập nhỏ thì không những giá trị trung bình khác với $\mu$ mà việc đánh giá độ lệch chuẩn cũng có thể là không đúng. Như vậy chúng ta có hai sai số, một trong chúng là của giá trị trung bình còn sai số thứ hai là của giá trị độ lệch chuẩn.

– *Sai số trong đánh giá* $\sigma$

Việc giảm số số hạng của tập gây ảnh hưởng hai mặt lên độ lệch chuẩn. Thứ nhất là số các giá trị $\sigma$ rất cao và rất thấp tăng lên, có nghĩa độ lặp lại bị xấu đi. Thứ hai là độ lệch chuẩn bị chuyển về phía âm của độ lặp. Sự chuyển này được biểu thị ở tần số lớn hơn của sự xuất hiện các đại lượng nhỏ $\sigma$ so với các đại lượng lớn và ở sự giảm đi giá trị trung bình $\sigma$ khi giảm đi số các phép đo lặp lại.

Việc xuất hiện sự chuyển âm trong giá trị $\sigma$ đối với mỗi tập nhỏ được giải thích bằng một sự kiện rằng độ lệch trung bình và độ lệch chuẩn cần phải có trong cùng một dãy không lớn các số liệu. Sự chuyển này ở một mức độ đáng kể bị triệt tiêu bằng cách đưa vào phương trình (1.4) giá trị (n – 1) số bậc tự do thay cho n. Như vậy, đối với tập nhỏ thì độ lệch chuẩn được xác định theo công thức :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (1.5)$$

Ta lưu ý về hai sự khác nhau của phương trình (1.5) so với phương trình (1.4). Thứ nhất, trong mẫu số là giá trị (n − 1). Thứ hai thay cho giá trị thực $\mu$ (chưa biết) là giá trị trung bình $\bar{x}$ của tập nhỏ các phép đo. Để nhấn mạnh rằng độ lệch chuẩn nhận được chỉ là một đại lượng gần đúng so với giá trị thực người ta chấp nhận viết chữ S chứ không phải chữ $\sigma$.

Ví dụ : Tính độ lệch chuẩn S đối với tập bao gồm từ năm giá trị đầu tiên ở bảng 1.6

***Bảng 1.6.*** DÁNH GIÁ ĐỘ TIN CẬY CỦA CÁC SỐ LIỆU PHÂN TÍCH

| *STT* | $x_i$ | $\lvert x_i - \bar{x}\rvert$ | $(x_i - \bar{x})^2$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 9,990 | $7,6.10^{-3}$ | $57,8.10^{-6}$ |
| 2 | 9,986 | $3,6.10^{-3}$ | $13,0.10^{-6}$ |
| 3 | 9,973 | $9,4.10^{-3}$ | $88,4.10^{-6}$ |
| 4 | 9,983 | $0,6.10^{-3}$ | $0,4.10^{-6}$ |
| 5 | 9,980 | $2,4.10^{-3}$ | $5,8.10^{-6}$ |
| | $\sum$ = 49,912 | | |
| | 9,9824 = $\bar{x}$ | | $\sum_{i=1}^{5} (x_i - \bar{x})^2 = 165,4.10^{-6}$ |

Từ phương trình (1.5) ta có :

$$S = \sqrt{\frac{165,4.10^{-6}}{5-1}} = \pm\ 6,4.10^{-3} = \pm\ 0,006$$

Cần lưu ý rằng các số liệu không được làm tròn cho đến cuối các phép tính. Tính hợp lí của việc thay giá trị (n − 1) vào phương trình (1.5) được giải thích như sau : Nếu $\mu$ không biết thì chúng ta dùng tập có hạn để nhận được hai đại lượng $\bar{x}$ và S. Sự cần thiết của việc xác định giá trị trung bình $\bar{x}$ loại bỏ một bậc tự do, có nghĩa khi giữ các dấu thì tổng các độ lệch riêng rẽ khỏi giá trị $\bar{x}$ cần phải bằng không ; nếu xác định được giá trị (n − 1) các độ lệch thì độ lệch cuối cùng

cũng được biết. Vì vậy khi đánh giá độ lặp lại thì các tập chỉ (n – 1) độ lệch là các đại lượng độc lập.

- *Đánh giá các đại lượng S và ω :* Đối với một tập nhỏ các kết quả (đến 15) thì có thể tính S xuất phát từ khoảng biến đổi $\omega$ nhờ biểu thức :

$$S = \frac{\omega}{d} \qquad (1.6)$$

ở đây d là hệ số thống kê phụ thuộc vào số phép đo (xem bảng 1.7). Việc đánh giá S theo phương trình (1.6) đơn giản hơn nhưng lại ít tin cậy so với phương trình (1.5).

Cần lưu ý rằng đại lượng d trong bảng 1.7 gần bằng căn bậc hai của n. Do vậy ở sự gần đúng bậc nhất thì :

$$S \simeq \frac{\omega}{\sqrt{n}} \qquad (1.7)$$

Ở đây n là số phép đo.

***Bảng 1.7.*** CÁC HỆ SỐ ĐỂ TÍNH ĐỘ LỆCH CHUẨN S THEO ĐẠI LƯỢNG KHOẢNG BIẾN ĐỔI $\omega$, DÙNG HỆ THỨC $S = \omega/d$.

| *Số mẫu n* | *d* | *Số mẫu n* | *d* | *Số mẫu n* | *d* |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1,128 | 7 | 2,704 | 12 | 3,258 |
| 3 | 1,693 | 8 | 2,847 | 13 | 3,336 |
| 4 | 2,059 | 9 | 2,970 | 14 | 3,407 |
| 5 | 2,326 | 10 | 3,078 | 15 | 3,472 |
| 6 | 2,534 | 11 | 3,173 | | |

### 1.5.4. Cách dùng các phương pháp thống kê

Người thực nghiệm sử dụng các tính toán thống kê để làm cho tốt hơn việc đánh giá ảnh hưởng của các sai số ngẫu nhiên. Sự đánh giá như vậy bao gồm :

1) Khoảng xung quanh tập trung bình trong đó với một xác suất xác định giá trị trung bình thực đã rơi vào.

2) Số các phép đo song song của giá trị trung bình thực cần để rơi vào khoảng đã dự đoán quanh giá trị trung bình thực với một xác suất xác định.

3) Giải quyết vấn đề là cần giữ lại hay loại bỏ giá trị rơi ra ngoài của dãy các kết quả song song khi tính tập trung bình.

4) Xác suất của sự kiện : hai mẫu được phân tích bằng phương pháp tương tự khác nhau về thành phần, có nghĩa là có phải sự khác nhau trong các kết quả thực nghiệm gây ra bởi sai số ngẫu nhiên hay là có sự khác nhau thực tế về thành phần.

5) Xác suất của sự kiện : giữa các kết quả nhận được bằng hai phương pháp phân tích có tồn tại những sự khác nhau về độ lặp hay không.

Trong phần tiếp theo ta sẽ xét bốn điểm đầu tiên.

– *Khoảng (cận) tin cậy*

Giá trị trung bình thực $\mu$ là hằng định và giá trị của nó luôn luôn không biết được. Tuy nhiên nhờ thống kê có thể tìm được các giới hạn của vùng quanh giá trị thực nghiệm trung bình $\bar{x}$, trong đó cần chờ đợi với mức độ đã cho của xác suất tìm thấy giá trị trung bình thực. Các giới hạn tìm được như vậy được gọi là các cận tin cậy. Khoảng được giới hạn bởi các giới hạn này được gọi là khoảng tin cậy.

Cần lưu ý một số tính chất của khoảng tin cậy. Đối với một tập đã cho thì đại lượng của khoảng được xác định một phần bởi mức độ tin cậy đã cho. Tất nhiên đối với sự dự đoán tuyệt đối đúng chúng ta cần phải chọn khoảng đủ rộng và kể đến tất cả các giá trị có nghĩa mà $x_i$ có thể nhận được. Tất nhiên khoảng này không có giá trị. Ngược lại nếu chúng ta chấp nhận rằng xác suất rơi vào khoảng chiếm 99 các kết quả đúng trong 100 kết quả thì nó không cần phải lớn ; có thể lấy nó nhỏ hơn nếu cho xác suất 95% là được chấp nhận. Nói ngắn gọn xác suất của sự dự đoán đúng càng nhỏ thì khoảng bị giới hạn bởi các ranh giới tin cậy sẽ càng nhỏ.

Đại lượng của khoảng tin cậy là đạo hàm của độ lệch chuẩn S của phương pháp đo, phụ thuộc vào độ tin cậy mà đại lượng S đã được xác định. Thường thì một nhà hóa học có quyền khẳng định rằng giá trị S mà nó tìm được bằng thực nghiệm

là gần đúng tốt với đại lượng $\sigma$. Tuy nhiên trong một số trường hợp thì đại lượng S có thể chứa sai số đáng kể. Trong các trường hợp này thì khoảng tin cậy cần phải được mở rộng.

– *Các phương pháp nhận được sự gần đúng tốt đối với giá trị* $\sigma$

Sự thăng giáng khi tính đại lượng S theo phương trình (1.5) bị giảm đi với sự tăng số phép đo n ; Thực vậy, có thể cho rằng đối với các mục đích thực tiễn thì S và $\sigma$ là tương tự nếu $n > 20$. Điều này cho phép nhà hóa học nhận được sự gần đúng tốt đối với S nếu phương pháp đo không quá khó khăn và có một số mẫu phù hợp. Ví dụ, nếu trong quá trình nghiên cứu có xuất hiện sự cần thiết phải đo pH của một số rất lớn các dung dịch thì việc xác định S trong dãy các thực nghiệm sơ bộ được xem là hợp lí. Kĩ thuật tiến hành phép đo như vậy rất đơn giản và chính là nhúng một đôi điện cực đã rửa và làm khô vào dung dịch nghiên cứu ; hiệu thế giữa các điện cực là số đo cho pH. Để xác định S có thể đo pH trong 20 → 30 phần dung dịch với giá trị định sẵn của pH, tuân theo một cách chính xác thứ tự của các thao tác. Thường có thể giả thiết rằng sai số ngẫu nhiên của dãy này sẽ giống như trong các phép đo tiếp theo và đại lượng S tính được theo phương trình (1.5) sẽ đúng và là số đo chính xác của đại lượng lí thuyết $\sigma$.

Đối với các phép phân tích khó khăn thì trên thực tế thường không dùng phương pháp đã mô tả. Tuy nhiên trong trường hợp này thì có thể tập hợp các số liệu của các tập khác nhau để nhận được đại lượng tin tưởng hơn so với đại lượng S của tập riêng. Và một lần nữa phải giả thiết rằng các nguyên nhân của sai số ngẫu nhiên khi phân tích tất cả các mẫu là như nhau. Các giả thiết này thường là đúng trong điều kiện các mẫu gần nhau về thành phần và mỗi mẫu được phân tích trong các điều kiện tương tự. Để nhận được sự đánh giá tổng hợp đại lượng S người ta đưa các độ lệch khỏi giá trị trung bình của mỗi tập vào bình phương ; các bình phương của các độ lệch của tất cả các tập sau đó được cộng lại và chia cho số tương ứng của bậc tự do. Người ta nhận được đại lượng tổ

hợp S bằng cách lấy căn bậc hai từng phần riêng. Trong mỗi tập bị mất đi một bậc tự do. Thực vậy số bậc tự do để tính đại lượng tổ hợp S bằng số chung các phép đo trừ đi số tập. Tiếp theo ta tính qua một ví dụ.

*Ví dụ :* Trong các mẫu của bảy con cá được đánh trong hồ Fri, người ta xác định thủy ngân bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Các kết quả được dẫn ra dưới đây. Hãy tính độ lệch chuẩn của phương pháp theo các kết quả tổ hợp.

| *Số TT của mẫu* | *Số các phép đo song song* | *Các kết quả (hàm lượng Hg), $n.10^{-4}\%$* | *Giá trị trung bình $n.10^{-4}\%$* | *Tổng bình phương các độ lệch khỏi giá trị trung bình* |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | 1,80 ; 1,58 ; 1,64 | 1,673 | 0,0259 |
| 2 | 4 | 0,96 ; 0,98 ; 1,02 ; 1,10 | 1,015 | 0,0115 |
| 3 | 2 | 3,13 ; 3,35 | 3,240 | 0,0242 |
| 4 | 6 | 2,06 ; 1,93 ; 2,12 ; 2,16 ; 1,89 ; 1,95 | 2,018 | 0,0611 |
| 5 | 4 | 0,57 ; 0,58 ; 0,64 ; 0,49 | 0,570 | 0,0114 |
| 6 | 5 | 2,35 ; 2,44 ; 2,70 ; 2,48 ; 2,44 | 2,482 | 0,0685 |
| 7 | 4 | 1,11 ; 1,15 ; 1,22 ; 1,04 | 1,130 | 0,0170 |
| Số phép đo | 28 | Tổng các bình phương = 0,2196 | | |

Giá trị đối với mẫu 1 dẫn ra ở cột thứ 5 nhận được bằng cách như sau : $(x_i)$

| $(x_i)$ | $\lvert x_i - x_1 \rvert$ | $(x_i - \bar{x}_1)^2$ |
|---|---|---|
| 1,80 | 0,127 | 0,0161 |
| 1,58 | 0,093 | 0,0087 |
| 1,64 | 0,033 | 0,0011 |
| $\sum$ = 5,02 | | Tổng các bình phương = 0,0259 |
| $\bar{x}_1$ = 5,02 : 3 = 1,673 | | |

Tương tự ta nhận được các số liệu còn lại dẫn ra trong cột 5

Do đó

$$S=\sqrt{\frac{0,0259+0,0115+0,0242+0,0611+0,0114+0,0685+0,0170}{28-7}}$$

$= 0,10.10^{-4}\%Hg.$

Ở số bậc tự do lớn hơn 20 thì việc đánh giá S có thể được xem là sự gần đúng tốt với giá trị $\sigma$.

– *Khoảng tin cậy khi có sự gần đúng tốt của S và $\sigma$*

Như đã chỉ ra trước đây thì độ rộng của đường cong phân bố chuẩn các sai số được xác định bằng đại lượng $\sigma$. Điều này cũng liên quan đến đại lượng Z trong các phương trình (1.2) và (1.3). Theo phương trình (1.2) có thể tính được diện tích dưới đường cong phân bố chuẩn, các sai số liên quan đến diện tích chung đối với mỗi giá trị Z.

***Bảng 1.8.*** CÁC XÁC SUẤT TIN CẬY ĐỐI VỚI CÁC GIÁ TRỊ Z KHÁC NHAU

| *Xác suất tin cậy, %* | *Z* | *Xác suất tin cậy, %* | *Z* |
|---|---|---|---|
| 50 | ± 0,67 | 96 | ± 2,00 |
| 68 | ± 1,00 | 99 | ± 2,58 |
| 80 | ± 1,29 | 99,7 | ± 3,00 |
| 90 | ± 1,64 | 99,9 | ± 3,29 |
| 95 | ± 1,96 | | |

Tỉ số này (thường được biểu thị bằng %) được gọi là xác suất tin cậy và là số đo xác suất $Z\sigma$ bé hơn độ lệch tuyệt đối $(x - \mu)$. Ví dụ diện tích dưới đường cong ở $Z = \pm 1,96\sigma$ chiếm 95% diện tích chung. Trong trường hợp này xác suất tin cậy bằng 95% và chúng ta có thể khẳng định rằng đối với một số lớn các phép đo thì giá trị tính được $(x - \mu)$ sẽ bằng hay bé hơn $\pm 1,96\sigma$ trong 95 trường hợp từ 100 trường hợp. Trong bảng 1.8 có đưa ra các khoảng tin cậy đối với các giá trị z khác nhau. Có thể nhận được các ranh giới tin cậy đối với phép

đo riêng bằng cách cấu tạo lại phương trình (1.3) và hãy nhớ rằng Z có thể có dấu dương hay âm. Như vậy các khoảng tin cậy đối với $\mu = x \pm Z\sigma$ (1.8)

Dưới đây có đưa ra ví dụ sử dụng phương trình (1.8).

*Ví dụ :* Hãy tính các ranh giới tin cậy ở xác suất tin cậy 50 và 95% đối với kết quả đầu tiên ($1,80.10^{-4}$%Hg) trong ví dụ trước đây.

Chúng ta đã biết rằng S = $0,10.10^{-4}$%Hg và các số liệu để giả thiết S ≃ $\sigma$ là đủ. Từ bảng 1.8 ta thấy rằng Z = ± 0,67 và ± 1,96 ở hai xác suất tin cậy. Thực vậy theo phương trình (1.8) :

Các giới hạn tin cậy với xác suất tin cậy 50% đối với

$$\mu = 1,80 \pm 0,67.0,10 = (1,80 \pm 0,07).10^{-4}\%$$

Các giới hạn tin cậy với xác suất tin cậy 95% đối với

$$\mu = 1,80 \pm 1,96.0,10 = (1,80 \pm 0,20).10^{-4}\%$$

Trong 100 trường hợp có 50 trường hợp giá trị thực (hay giá trị thực và không có sai số hệ thống) $\mu$ nằm trong khoảng $(1,73 - 1,87).10^{-4}$%Hg ; trong 100 trường hợp có 95 trường hợp rơi vào khoảng $(1,60 - 2,00).10^{-4}$%Hg. Phương trình (1.8) được áp dụng để đánh giá kết quả đo riêng lẻ. Có thể nói rằng khoảng tin cậy bị giảm đi $\sqrt{n}$ lần đối với n phép đo song song. Như vậy trong trường hợp chung nhất phương trình (1.8) có dạng :

$$\text{Các giới hạn tin cậy đối với } \mu = \bar{x} \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (1.9)$$

*Ví dụ :* Hãy tính các giới hạn tin cậy của giá trị trung bình ($1,67.10^{-4}$Hg) của mẫu 1 trong ví dụ thứ nhất của phần này với xác suất tin cậy 50 và 95%. Một lần nữa S ≃ 0,10.

Đối với ba phép đo

Các biên giới tin cậy với xác suất 50% =

$$= 1,67 \pm \frac{0,67 \cdot 0,10}{\sqrt{3}} = (1,67 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}\%$$

Các biên giới tin cậy với xác suất 95% =

$$= 1,67 \pm \frac{1,96 . 0,10}{\sqrt{3}} = (1,67 \pm 0,11) . 10^{-4}\%$$

Như vậy trong 100 trường hợp có 50 trường hợp giá trị trung bình sẽ nằm trong khoảng $(1,63 - 1,71).10^{-4}$%Hg và trong 100 trường hợp có 95 trường hợp trong khoảng $(1,56 - 1,78).10^{-4}$%.

*Ví dụ :* Hãy tính số các phép đo song song cần để giảm khoảng tin cậy với xác suất tin cậy 95% đến 0,005ml khi chuẩn hóa pipet có dung tích 10ml. Ta chấp nhận rằng kĩ thuật chuẩn hóa tương tự như kĩ thuật đã mô tả khi nhận được bảng 1.4.

Độ lệch chuẩn các phép đo bằng 0,0065ml. Vì giá trị S đã nhận được từ 24 phép đo, ta có thể giả thiết rằng $S \simeq \sigma = 0,0065$. Khoảng tin cậy được tính như sau :

$$\text{Khoảng tin cậy} = \pm \frac{Z\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$0,005\,\text{ml} = \pm \frac{1,96 . 0,0065}{\sqrt{n}}$$

$$n = 6,5$$

Như vậy bằng cách dùng trung bình từ bảy phép đo chúng ta có thể nhận được thể tích trung bình thực chảy ra từ pipet với độ chính xác đến ±0,005ml với xác suất 95%.

Phương trình (1.9) cho thấy rằng để giảm khoảng tin cậy hai lần cần phải làm qua bốn phép đo. Để co hẹp giới hạn của nó hai lần nữa cần mười sáu phép đo. Tất nhiên khi nhận được các số liệu bổ sung thì khoảng tin cậy sẽ bị thu hẹp. Do vậy người phân tích thường thực hiện trung bình từ hai đến bốn phép đo, ở đây đạt được một sự lợi thế tương đối lớn.

*- Các ranh giới tin cậy khi không biết $\sigma$*

Nhà hóa học thường phải dùng các phương pháp phân tích không có những nghiên cứu trước. Ngoài ra do không đủ thời

gian và một lượng hạn chế mẫu kiểm được gây khó khăn cho việc xác định chính xác đại lượng $\sigma$. Trong trường hợp này từ một dãy các phép đo song song cần phải xác định không chỉ giá trị trung bình mà còn đánh giá cả độ lặp lại. Như đã chỉ ra trước đây việc tính S dựa theo một số hạn chế các số liệu có thể dẫn đến sai số đáng kể ; trong trường hợp này các giới hạn tin cậy sẽ rộng hơn.

Để tính các giá trị có thể có của S người ta đưa ra chuẩn t, chuẩn này được xác định như sau :

$$t = \frac{x - \mu}{S} \qquad (1.10)$$

***Bảng 1.9.*** CÁC GIÁ TRỊ t Ở CÁC XÁC SUẤT TIN CẬY KHÁC NHAU

| *Số bậc tự do* | *Chuẩn t ở xác suất tin cậy, %* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *80* | *90* | *95* | *99* | *99,9* |
| 1 | 3,08 | 6,31 | 12,7 | 63,7 | 637 |
| 2 | 1,89 | 2,92 | 4,30 | 9,92 | 31,6 |
| 3 | 1,64 | 2,35 | 3,18 | 5,84 | 12,9 |
| 4 | 1,53 | 2,13 | 2,78 | 4,60 | 8,60 |
| 5 | 1,48 | 2,02 | 2,57 | 4,03 | 6,86 |
| 6 | 1,44 | 1,94 | 2,45 | 3,71 | 5,96 |
| 7 | 1,42 | 1,90 | 2,36 | 3,50 | 5,40 |
| 8 | 1,40 | 1,86 | 2,31 | 3,36 | 5,04 |
| 9 | 1,38 | 1,83 | 2,26 | 3,25 | 4,78 |
| 10 | 1,37 | 1,81 | 2,23 | 3,17 | 4,59 |
| 11 | 1,36 | 1,80 | 2,20 | 3,11 | 4,44 |
| 12 | 1,36 | 1,78 | 2,18 | 3,06 | 4,32 |
| 13 | 1,35 | 1,77 | 2,16 | 3,01 | 4,22 |
| 14 | 1,34 | 1,76 | 2,14 | 2,98 | 4,14 |
| $\infty$ | 1,29 | 1,64 | 1,96 | 2,58 | 3,29 |

Khác với Z trong phương trình (1.3), t phụ thuộc không chỉ vào xác suất tin cậy đã cho mà còn vào số bậc tự do dùng để tính S. Trong bảng 1.9 có dẫn ra các giá trị t đối với các trường hợp khác nhau. Ta chú ý rằng ở số bậc tự do vô cùng ($\infty$) thì t tiến đến các giá trị Z dẫn ra trong bảng 1.8.

Các ranh giới tin cậy có thể được tính theo giá trị t bằng cách dùng phương trình tương tự phương trình (1.9). Như vậy :

$$\text{Các giới hạn tin cậy với} \quad \mu = \bar{x} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}} \qquad (1.11)$$

*Ví dụ :* Một người phân tích nhận được các số liệu sau đây về hàm lượng rượu trong máu : etanol (trong %) = 0,084 ; 0,089 ; 0,079. Hãy tính khoảng tin cậy đối với giá trị trung bình ở xác suất tin cậy 95% giả thiết rằng :

1) Chưa biết gì về độ lặp lại của phương pháp.

2) Trên cơ sở của các thí nghiệm sơ bộ đã biết đại lượng

$$S \simeq \sigma = 0{,}005\% \text{ của etanol.}$$

*Giải*

1) $\bar{x} = \dfrac{0{,}084 + 0{,}089 + 0{,}079}{3} = 0{,}0840$

$$S = \sqrt{\frac{(0{,}00)^2 + (0{,}0050)^2 + (0{,}0050)^2}{3-1}} = 0{,}0050$$

Từ bảng 1.9 ta thấy rằng ở hai bậc tự do thì t = ±4,30 với xác suất tin cậy 95%. Thực vậy :

$$\text{Khoảng tin cậy ở xác suất 95\%} = 0{,}084 \pm \frac{4{,}30 \cdot 0{,}0050}{\sqrt{3}}$$

$$= 0{,}084 \pm 0{,}012$$

2) $\text{Khoảng tin cậy ở xác suất 95\%} = 0{,}084 \pm \dfrac{Z\sigma}{\sqrt{n}} =$

$$= 0{,}084 \pm \frac{1{,}96 \cdot 0{,}0050}{\sqrt{3}} =$$

$$= 0{,}084 \pm 0{,}006$$

Lưu ý rằng đại lượng $\sigma$ làm giảm giới hạn tin cậy đi hai lần.

*– Các phương pháp thống kê để kiểm tra các giả thiết*

Nhiều công trình nghiên cứu về khoa học và kĩ thuật dựa trên việc kiểm tra các giả thiết. Để giải thích phép quan sát

người ta tạo ra một mô hình giả thiết, trên cơ sở mô hình này người ta xây dựng các thực nghiệm để kiểm tra tính đúng đắn của mô hình đặt ra. Nếu như các thực nghiệm không xác nhận mô hình thì người ta bỏ nó đi và lại tìm kiếm mô hình mới. Ngược lại, nếu như tìm thấy có sự phù hợp giữa các kết quả thực nghiệm và kết quả cần chờ đợi thì mô hình giả định có thể làm cơ sở cho các thực nghiệm tiếp tục. Nếu giả thiết được xác nhận bằng một số lượng lớn các số liệu thực nghiệm thì người ta công nhận giả định này là lí thuyết cho đến khi những dữ kiện thực nghiệm khác không bác bỏ lí thuyết này.

Các số liệu thực nghiệm thường ít khi phù hợp chính xác với các số liệu của mô hình lí thuyết. Do vậy nhà bác học hay kĩ sư thường đi sâu vào việc giải quyết vấn đề : sự không phù hợp này có phải là dấu hiệu sai lầm của giả thuyết hay nó là kết quả của các sai số ngẫu nhiên không thể tránh khỏi của các phép đo. Ở đây kiểm tra thống kê là cần thiết.

Sau đó người ta đánh giá xác suất xuất hiện của sự sai khác quan sát được trong kết quả các sai số ngẫu nhiên theo các định luật của thống kê. Thường thì nếu như sự sai khác bằng hay lớn hơn sự sai khác trong xác suất tin cậy 95%, thì giả thiết không được chấp nhận và sự sai khác được xem là đáng kể. Có thể chọn xác suất tin cậy khác, ví dụ một trong 100 lần hay 10 trong 100 lần phụ thuộc vào độ tin cậy cần đòi hỏi của việc xem xét.

Các nhà hóa học thường phải gặp các phép kiểm tra như : so sánh hai giá trị trung bình của hai tập ($\bar{x}_1$ và $\bar{x}_2$) , giá trị trung bình của phép phân tích $\bar{x}_1$ và đại lượng $\mu$ được chấp nhận là thực, các độ lệch chuẩn $S_1$ và $S_2$ hay $\sigma_1$ và $\sigma_2$ của hai dãy phép đo và cả độ lệch chuẩn S của một tập nhỏ và độ lệch chuẩn $\sigma$ của tập lớn. Trong các phần tiếp theo ta sẽ xét các phương pháp tiến hành các phép so sánh như vậy.

*– So sánh giá trị trung bình tìm được bằng thực nghiệm với giá trị thực*

Người ta thường dùng phương pháp này để làm rõ các sai số ngẫu nhiên của phép phân tích cho mẫu mà thành phần của nó được biết chính xác. Thường thì giá trị trung bình tìm được bằng thực nghiệm $\bar{x}$ sẽ khác với giá trị thực $\mu$ ; cần phải giải quyết xem là sự sai khác này là do sai số ngẫu nhiên của phép đo hay do sai số hệ thống của phương pháp. Giải quyết thống kê của nhiệm vụ này chính là so sánh hiệu $(\bar{x} - \mu)$ với hiệu ta cần chờ đợi trong các điều kiện thường do sai số ngẫu nhiên. Nếu hiệu quan sát được nhỏ hơn hiệu tính được ở một xác suất tin cậy đã chọn thì người ta cho rằng giả thiết không ($\bar{x}$ và $\mu$ không khác nhau) được xác nhận, lúc đó có thể đưa ra kết luận : không có sai số hệ thống trong thực nghiệm. Ngược lại, nếu $(\bar{x} - \mu)$ lớn hơn đáng kể so với giá trị giới hạn hay giá trị chờ đợi thì có thể giả thiết rằng hiệu là đáng kể và đã gặp sai số hệ thống.

Giá trị giới hạn để phủ nhận giả thiết không có thể nhận được bằng cách viết lại phương trình (1.11) ở dạng :

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \qquad (1.12)$$

Ở đây n là số các phép đo song song được thực hiện để kiểm tra. Nếu có được một sự đánh giá tin tưởng $\sigma$ thì có thể thay đổi dạng của phương trình (1.12) bằng cách thay t và S cho Z và $\sigma$ tương ứng.

*Ví dụ :* Phương pháp mới của việc xác định nhanh lưu huỳnh trong dầu hỏa được tiến hành bằng phép phân tích mẫu với hàm lượng lưu huỳnh được biết dựa theo phương pháp chuẩn bằng 0,123%, đã nhận được các kết quả xác định lưu huỳnh (trong %) : 0,112 ; 0,118 ; 0,115 ; 0,119. Các số hiệu này có chỉ ra sai số hệ thống âm của phương pháp hay không ?

$$\bar{x} = \frac{0{,}112 + 0{,}118 + 0{,}115 + 0{,}119}{4} = 0{,}116$$

$$\bar{x} - \mu = 0{,}116 - 0{,}123 = -0{,}007$$

$$S = \sqrt{\frac{(0,0040)^2 + (0,0020)^2 + (0,0010)^2 + (0,0030)^2}{4-1}} = 0,0032$$

Từ bảng 1.9 ta tìm thấy rằng ở xác suất tin cậy 95% của ba bậc tự do t có giá trị 3,18. Thực vậy :

$$\frac{tS}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 0,0032}{\sqrt{3}} = \pm 0,0059$$

Nhưng $\bar{x} - \mu = -0,007$

Có thể chờ đợi trong 100 lần có 5 lần giá trị trung bình tìm được bằng thực nghiệm sẽ bị lệch một đại lượng $\pm 0,0059$ hay lớn hơn. Như vậy nếu kết luận rằng $-0,007$ là *hiệu đáng kể* thì ở mức trung bình điều khẳng định này đúng trong 95 trường hợp còn sai trong 5 trường hợp.

- *So sánh hai giá trị thực nghiệm trung bình*

Nhà hóa học thường dùng các số liệu phân tích để tìm xem liệu hai vật liệu có giống nhau không. Trong trường hợp này cần phải biết sự khác nhau của các kết quả phân tích là các sai số ngẫu nhiên của hai phép đo hay là sự khác nhau thực của hai vật liệu. Để khách quan ta giả thiết rằng đã làm $n_1$ phép phân tích song song của vật liệu 1 và $n_2$ phép phân tích vật liệu 2. Dùng phương trình (1.11) ta có thể viết :

$$\mu_1 = \bar{x}_1 \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n_1}}$$

và

$$\mu_2 = \bar{x}_2 \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n_2}}$$

Ở đây $\bar{x}_1$ và $\bar{x}_2$ là các giá trị trung bình tìm được bằng thực nghiệm. Để tìm xem có tồn tại sự khác nhau giữa $\bar{x}_1$ và $\bar{x}_2$ , ta đưa ra giả thiết không cho rằng $\mu_1$ và $\mu_2$ như nhau. Sau đó cho hai biểu thức bằng nhau, ta có :

$$\bar{x}_1 \pm \frac{tS}{\sqrt{n_1}} = \bar{x}_2 \pm \frac{tS}{\sqrt{n_2}}$$

Đẳng thức này dễ dàng được cấu tạo lại :

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm t.S\sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} \qquad (1.13)$$

Giá trị số của biểu thức bên phải được tính bằng cách dùng đại lượng t với xác suất tin cậy đã cho. (Số bậc tự do để tìm t bằng $(n_1 + n_2 - 2)$. Nếu hiệu tìm được bằng thực nghiệm $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ nhỏ hơn đại lượng đã tính thì giả thiết không được xác nhận và có thể giả thiết rằng không có sự khác nhau đáng kể giữa các giá trị trung bình. Ngược lại nếu hiệu tìm được bằng thực nghiệm lớn hơn đại lượng tính được khi dùng phân bố t thì sự khác nhau là đáng kể.

Nếu có sự đánh giá tin cậy $\sigma$ thì có thể thay đổi dạng phương trình (1.13), thay Z và $\sigma$ bằng t và S.

*Ví dụ 1 :* Người ta so sánh thành phần màu in trên quần áo của một người bị tai nạn ôtô với thành phần màu của một chiếc ôtô mà người lái chiếc ôtô này bị nghi ngờ là người gây ra tai nạn trên. Các số liệu dưới đây của phép xác định quang phổ hàm lượng titan trong vết màu có nói lên được sự khác nhau trong thành phần của hai vật liệu hay không ? Theo các số liệu ban đầu thì độ lệch chuẩn của phép phân tích đã biết và bằng 0,35% Ti, có nghĩa $S \rightarrow \sigma = 0{,}35\%$ Ti.

Hàm lượng Ti, %

Màu từ quần áo : 4,0 ; 4,6

Màu từ ôtô : 4,5 ; 5,3 ; 5,5 ; 5,0 ; 4,9

*Giải*

$$\bar{x}_1 = \frac{4{,}6 + 4{,}0}{2} = 4{,}30$$

$$\bar{x}_2 = \frac{4{,}5 + 5{,}3 + 5{,}0 + 4{,}9 + 5{,}5}{5} = 5{,}04$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 4{,}30 - 5{,}04 = -0{,}74 \ (\%\text{Ti}).$$

Lưu ý rằng $S \rightarrow \sigma$ và ta có thể thay đổi dạng phương trình 1.13 ta tính với xác suất tin cậy 95 và 99% :

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = \pm Z\sigma\sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 . n_2}} = \pm 1,96 . 0,35\sqrt{\frac{2+5}{25}} = \pm 0,57$$

$$= 2,58.0,35\sqrt{\frac{2+5}{2.5}} = \pm 0,76$$

Chúng ta thấy rằng chỉ có 5 trong số 100 trường hợp cho các kết quả khác nhau từ 0,57% Ti trở lên và chỉ có 1 trong 100 trường hợp thì hiệu $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ lớn hơn 0,76%Ti. Như vậy hoàn toàn có xác suất rằng sự khác nhau quan sát được - -0,74% không phải là kết quả của sai số ngẫu nhiên và được gây ra do sự khác nhau thực về thành phần của hai mẫu màu. Vậy không đủ chứng cớ để kết luận là người lái xe ôtô tham gia vào việc gây ra tai nạn.

*Ví dụ 2 :* Người ta phân tích rượu vang từ hai thùng rượu về hàm lượng rượu để tìm xem các mẫu rượu mang ra phân tích có phải từ một nguồn rượu ban đầu hay không ? Hàm lượng trung bình của etylic trong thùng thứ nhất bằng 12,61% và được tìm ra trên cơ sở sáu phép phân tích. Giá trị trung bình của bốn phép phân tích hàm lượng rượu trong thùng thứ hai bằng 12,53% rượu.

Giá trị tổ hợp S đối với 10 phép phân tích bằng 0,070%. Các số liệu này có chỉ ra được nguồn rượu là khác nhau hay không ?

*Giải*

Trong trường hợp này ta dùng phương trình (1.13), dùng giá trị t đối với 8 bậc tự do (10 - 2). Ở xác suất tin cậy bằng 95%

$$\pm t . S\sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 . n_2}} = 2,31 . 0,070\sqrt{\frac{6+4}{6.4}} = 0,10\%$$

Hiệu quan sát được :

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 12,61 - 12,53 = 0,08\%$$

Có 5 trong số 100 trường hợp hiệu bằng 0,10% được gây ra do sai số ngẫu nhiên. Thực vậy ở xác suất tin cậy này sự khác nhau không được tìm thấy.

Trong ví dụ cuối ở xác suất tin cậy 95% không quan sát được sự khác nhau đáng kể các kết quả. Cần lưu ý rằng điều này không có nghĩa có sự bằng nhau của $\bar{x}_1$ và $\bar{x}_2$ ; còn cần phải có các chứng minh khác về sự tương tự của các loại rượu ; trong thực tế có thể là một loại rượu đỏ, loại khác trắng. Để có thể thiết lập được với một xác suất chấp nhận được rằng cả hai loại rượu nhận được có từ cùng một nguồn hay không cần dùng nhiều sự kiểm tra khác nữa. Ví dụ vị, mùi, chỉ số khúc xạ, hàm lượng axit axetic, đường và vết các nguyên tố. Nếu như trong kết quả của tất cả các thử nghiệm này và các thử nghiệm khác không phát hiện được sự khác nhau đáng kể, có thể khẳng định rằng cả hai loại rượu có nguồn gốc chung. Ngược lại, nếu như tìm được một sự khác nhau đáng kể nào đấy thì rõ ràng rằng các loại rượu có nguồn gốc khác nhau. Như vậy việc thiết lập sự khác nhau đáng kể trong một thử nghiệm duy nhất là điều đáng được thuyết phục hơn so với sự vắng mặt của sự khác nhau.

– *Loại trừ các số liệu*

Nếu một dãy số liệu có chứa kết quả quá phân tán, kết quả này khác đáng kể giá trị trung bình (hay giá trị giữa), ta cần phải giải quyết vấn đề là nên giữ lại nó hay loại bỏ. Việc chọn tiêu chuẩn để loại bỏ kết quả đáng nghi ngờ có nhiều khó khăn. Nếu dùng tiêu chuẩn nghiêm ngặt để loại bỏ kết quả quá phân tán làm khó khăn cho việc vứt bỏ phép đo đáng nghi ngờ thì sẽ xuất hiện tình trạng là các kết quả không thật có thể vẫn còn lại trong dãy số liệu và sẽ gây ảnh hưởng rất lớn lên giá trị trung bình của dãy. Mặt khác ở những đòi hỏi ít nghiêm khắc hơn đối với độ lặp và ở cách xử lí không nghiêm ngặt, để loại bỏ kết quả có thể loại các phép đo về bản chất thuộc tập đo và như vậy có sự loại nhầm các giá trị trong dãy đo. Đáng tiếc là không có một nguyên tắc chung hướng dẫn trong việc giải quyết vấn đề loại bỏ kết quả.

Trong nhiều tiêu chuẩn thống kê đưa ra nhằm loại bỏ số liệu thô có thể dùng nhiều nhất là tiêu chuẩn Q [2]. Ở đây người ta chia hiệu giữa kết quả đáng nghi ngờ và kết quả gần với nó cho khoảng biến đổi của toàn tập. Thương số Q nhận được này được so sánh với giá trị của bảng ở xác suất tin cậy tương ứng. Trong bảng 1.10 có đưa ra các giá trị tiêu chuẩn Q ở xác suất tin cậy 90%.

***Bảng 1.10.*** CÁC GIÁ TRỊ TIÊU CHUẨN CỦA CHUẨN Q (a)

| *Số phép quan sát* | $Q_{TC}$ *(xác suất 90%). Các số liệu bị loại nếu* $Q_{TN} > Q_{TC}$ | *Số phép quan sát* | $Q_{TC}$ *(xác suất 90%). Các số liệu bị loại nếu* $Q_{TN} > Q_{TC}$ |
|---|---|---|---|
| 2 | - | 7 | 0,51 |
| 3 | 0,94 | 8 | 0,47 |
| 4 | 0,76 | 9 | 0,44 |
| 5 | 0,64 | 10 | 0,41 |
| 6 | 0,56 | | |

(a) được dùng với sự cho phép của Hội Hóa học Mĩ [2].

*Ví dụ :* Trong phép phân tích một mẫu Canxit người ta nhận được hàm lượng CaO (%) : 55,95 ; 56,00 ; 56,04 ; 56,08 ; 56,23. Giá trị cuối cùng hình như không bình thường, cần phải giữ lại nó hay cần phải loại bỏ ?

Hiệu giữa 56,23 và 56,08 bằng 0,15%. Khoảng biến đổi của tập đo (56,23 – 56,95) bằng 0,28%. Thực vậy :

$$Q_{TN} = \frac{0,15}{0,28} = 0,54$$

Đối với 5 phép đo $Q_{TC} = 0,64$. Vì $Q_{TN}$ (0,54) < $Q_{TC}$ (0,64) do đó cần phải giữ lại kết quả 56,23.

Mặc dầu chuẩn Q có ưu thế hơn so với các chuẩn khác thì việc dùng nó cần phải thận trọng. Ví dụ, có tình trạng là khi sự phân tán khối lượng cơ bản của tập là đại lượng nhỏ ngẫu

nhiên và việc dùng chuẩn Q không có sự phê phán sẽ dẫn đến sự loại bỏ các giá trị trong thực tế cần được giữ lại. Thực vậy trong một tập đo từ ba số hạng có chứa hai giá trị như nhau thì đại lượng thực nghiệm Q trở nên lớn không xác định. Trong lúc đó thì có những chỉ dẫn [2] cho thấy khi dùng các giá trị bảng của chuẩn Q đối với tập nhỏ có thể còn giữ lại các số liệu sai lầm.

Việc áp dụng một cách mù quáng các tiêu chuẩn thống kê để giải quyết vấn đề loại bỏ phép đo nghi ngờ đối với tập đo nhỏ chỉ tốt hơn một ít so với việc giải quyết tùy tiện ; cách giải quyết nghiêm túc hơn dựa trên việc đánh giá độ lặp cần chờ đợi, đặc biệt nếu sự đánh giá này dựa trên sự thể nghiệm toàn diện phương pháp phân tích là cách hợp lí. Cuối cùng việc loại bỏ kết quả thực nghiệm từ tập nhỏ cần được dựa trên sự tin chắc chắn rằng việc dùng kết quả này sẽ dẫn đến sai lầm. Nếu như không có sự tin chắc như vậy thì cần thận trọng khi loại bỏ kết quả.

Ta đưa ra đây một số yêu cầu dùng khi xử lí tập nhỏ chứa kết quả quá phân tán :

1. Hãy kiểm tra cẩn thận tất cả các số liệu có liên quan đến kết quả nghi ngờ để xét xem có sai số thô làm ảnh hưởng lên đại lượng của nó hay không ? Khi ghi nhật kí thực nghiệm, ghi tỉ mỉ tất cả các phép quan sát thì yêu cầu này rất bổ ích.

2. Theo khả năng đánh giá có cơ sở độ lặp cần chờ đợi của phương pháp để nhận thấy rằng kết quả bị loại quả thật đáng ngờ.

3. Nếu có thời gian và một lượng mẫu đủ thì hãy lặp lại phép phân tích. Sự phù hợp một lần nữa của kết quả nhận được với các kết quả được cho là đúng sẽ củng cố dự định loại trừ kết quả quá phân tán. Ngoài ra kết quả đáng ngờ sẽ gây ảnh hưởng nhỏ hơn lên giá trị trung bình của tập lớn hơn nếu như buộc phải giữ lại kết quả này.

4. Nếu như không có khả năng nhận được các số liệu bổ sung thì hãy dùng chuẩn Q đối với tập đã có và trên cơ sở này hãy giải quyết việc loại bỏ kết quả đáng ngờ.

5. Nếu như theo chuẩn Q có thể giữ lại kết quả, khi xử lí các số liệu hãy dùng trung vị chứ không phải giá trị trung bình. Trung vị có một ưu thế lớn hơn về việc giữ lại giá trị phân tán trong tập không gây ảnh hưởng đáng kể trong việc xử lí. Ngoài ra có thể chỉ ra rằng trung vị của tập với sự phân bố chuẩn gồm từ ba phép đo sẽ cho sự đánh giá kết quả tin cậy hơn so với giá trị trung bình của tập sau khi có sự loại bỏ tùy ý giá trị phân tán [3,4].

## 1.6. MỞ RỘNG SAI SỐ CHO CÁC PHÉP TÍNH

Người nghiên cứu thường phải đánh giá sai số của kết quả nhận được khi tính hai hay nhiều kết quả, mỗi kết quả được đặc trưng bởi sai số riêng. Phương pháp lấy tổng các sai số riêng phụ thuộc vào cách cộng đại số với các đại lượng gây ra sai số và đại lượng cần tính. Ngoài ra ảnh hưởng của các sai số hệ thống và ngẫu nhiên lên đại lượng cần tính là khác nhau.

### 1.6.1. Cộng các sai số hệ thống

Phương pháp đánh giá các sai số hệ thống đối với tổng hay hiệu khác với phương pháp đánh giá đối với tích số hay thương số.

+ *Đánh giá tổng hay hiệu*

Ta xét hệ thức : $y = a + b - c$

Ở đây a, b, c là các giá trị của ba đại lượng được đo. Nếu $\Delta a$, $\Delta b$ và $\Delta c$ là các sai số hệ thống tuyệt đối liên quan đến phép đo các đại lượng này thì các kết quả thực của các phép đo bằng $(a + \Delta a)$, $(b + \Delta b)$ và $(c + \Delta c)$. Sai số tổng cộng trong khi xác định y lúc đó sẽ bằng $\Delta y$ và :

$$y + \Delta y = (a + \Delta a) + (b + \Delta b) - (c + \Delta c)$$

Trừ phương trình thứ hai cho phương trình thứ nhất ta nhận được sai số khi tính kết quả, có nghĩa là :

$$\Delta y = \Delta a + \Delta b - \Delta c \qquad (1.14)$$

Rõ ràng khi cộng hay trừ thì sai số tuyệt đối của tổng hay hiệu được xác định bằng sai số tuyệt đối của các số hạng.

Ví dụ : Hãy tính sai số khi trừ kết quả

| | |
|---|---|
| + 0,50 | (+ 0,02) |
| + 4,10 | (− 0,03) |
| − 1,97 | (− 0,05) |
| 2,63 | |

Ở đây con số trong ngoặc chỉ ra các sai số hệ thống tuyệt đối. Sai số tổng cộng bằng :

$$\Delta y = 0,02 + (-0,03) - (-0,05) = +0,04$$

+ *Sai số của tích hay thương*

Đầu tiên ta xét tích số : $y = a.b$

Một lần nữa ta giả thiết rằng sai số $\Delta y$ nhận được do kết quả các sai số hệ thống $\Delta a$ và $\Delta b$. Như vậy :

$$y + \Delta y = (a + \Delta a)(b + \Delta b) = ab + a\Delta b + b\Delta a + \Delta a \,.\, \Delta b$$

Lấy phương trình thứ hai trừ cho phương trình thứ nhất ta được :

$$\Delta y = b.\Delta a + a.\Delta b + \Delta a.\Delta b$$

Bây giờ ta chia biểu thức này cho phương trình $y = a.b$, ta có :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta a \,.\, \Delta b}{ab} \qquad (1.15)$$

Số hạng thứ ba trong vế phải của phương trình thường nhỏ hơn nhiều hai đại lượng còn lại vì tử số là tích số của hai đại lượng nhỏ còn mẫu số là tích số của hai số rất lớn. Do vậy, nếu $\Delta a.\Delta b/ab \ll (\Delta a/a + \Delta b/b)$ thì :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$$

Ta lưu ý rằng cả ba số hạng đều là các sai số hệ thống tương đối chứ không phải là sai số tuyệt đối như khi tính sai số tổng hay hiệu.

Biểu thức tương tự có thể nhận được đối với sai số của thương :

$$y = \frac{a}{b}$$

Lúc đó :

$$y + \Delta y = \frac{(a + \Delta a)}{(b + \Delta b)}$$

Hai biểu thức này được để ở dạng cho thuận tiện :

$$yb = a$$

$$yb + b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = a + \Delta a$$

Tổ hợp hai phương trình cuối cho ta :

$$b\Delta y + y\Delta b + \Delta y\Delta b = \Delta a$$

chia cho $yb = a$ và cấu tạo lại, ta có :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta y \cdot \Delta b}{yb},$$

một lần nữa ta giả thiết : $\Delta y \cdot \Delta b/yb \ll (\Delta a/a - \Delta b/b)$

Lúc đó :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b}$$

Đối với trường hợp chung hơn :

$$y = \frac{ab}{c}$$

Bằng cách xét tương tự có thể chỉ ra rằng :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} - \frac{\Delta c}{c}$$

Như vậy khi nhân hay chia thì sai số tương đối của tích hay thương được xác định bằng sai số tương đối của các số hạng tham gia vào kết quả cần tính.

*Ví dụ* : Hãy tính sai số của kết quả các phép tính sau (trong ngoặc là các đại lượng của các sai số hệ thống tuyệt đối) :

$$y = \frac{4,10(-0,02) \cdot 0,0050(+0,0001)}{1,97(-0,04)} = 0,010406$$

Trong trường hợp này khi tính cần phải tính đến sai số tương đối. Như vậy $\frac{\Delta y}{y} = \frac{-0,02}{4,10} + \frac{0,0001}{0,0050} - \frac{(-0,04)}{1,97} = -0,0049 + 0,020 + 0,020 = 0,035$. Để nhận được sai số tuyệt đối $\Delta y$ trong khi tính y, ta viết :

$$\Delta y = 0,035.y = 0,035.0,010406 = 0,0004$$

$$y = 0,0104 \ (+ 0,0004).$$

### 1.6.2. Cộng các sai số ngẫu nhiên

Như chúng ta đã lưu ý trước đây, phương pháp thuận tiện nhất để đánh giá các sai số ngẫu nhiên các kết quả thực nghiệm là độ lệch tuyệt đối hay độ lệch chuẩn tương đối. Khác với sai số hệ thống, không thể mô tả dấu cho độ lệch chuẩn vì độ lệch chuẩn có thể là dương và âm với xác suất bằng nhau. Do vậy độ lệch chuẩn của kết quả cần tính nằm trong một vùng nào đó. Ví dụ xét phép cộng :

$$\begin{array}{r} +\ 0,50 \quad (\pm\ 0,02) \\ +\ 4,10 \quad (\pm\ 0,03) \\ -\ 1,97 \quad (\pm\ 0,05) \\ \hline 2,63 \end{array}$$

(trong ngoặc chỉ ra độ lệch chuẩn). Ta lưu ý rằng nếu hai sai số thứ nhất là dương còn sai số thứ ba là âm thì độ lệch chuẩn của kết quả cần phải là :

$$S_y = +0,02 + 0,03 - (-0,05) = 0,10$$

Mặt khác, trong các tình huống ngẫu nhiên sai số tổng có thể bằng không. Ví dụ nếu cả ba đại lượng là dương :

$$S_y = +0,02 + 0,03 - (+0,05) = 0,00$$

Không bao giờ có thể chấp nhận sai số là một sự tổ hợp bất kì nào của các độ lệch dẫn đến một giá trị nào đấy giữa các cực trị này.

Thống kê chỉ ra rằng giá trị xác suất tối nhất hay tốt nhất của độ lệch chuẩn tuyệt đối $S_y$ của tổng hay hiệu được xác định bằng biểu thức :

$$S_y = \sqrt{S_a^2 + S_b^2 + S_c^2 \ldots} \qquad (1.16)$$

Ở đây $S_a$, $S_b$, $S_c$ là các độ lệch chuẩn tuyệt đối của các số tham gia vào tổng hay hiệu. Ta lưu ý rằng độ phân tán tuyệt đối của kết quả là tổng các độ phân tán tuyệt đối riêng rẽ, phương trình (1.16) cũng có thể viết ở dạng :

$$S_y^2 = S_a^2 + S_b^2 + S_c^2$$

Tương tự khi nhân hay chia thì các độ lệch chuẩn tương đối cũng được tổ hợp lại. Ví dụ độ lệch chuẩn đối với y trong biểu thức :

$$y = \frac{ab}{c}$$

có thể viết :

$$\frac{S_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2} \qquad (1.17)$$

*Ví dụ* : Hãy tính độ lệch chuẩn của tổng được dẫn ra trong ví dụ được xem xét trên đây. Vì cần tiến hành các phép tính về tổng thì các độ lệch chuẩn tuyệt đối được tổ hợp lại :

$$S_y = \sqrt{(\pm 0{,}02)^2 + (\pm 0{,}03)^2 + (\pm 0{,}05)^2} = \pm 0{,}06$$

Từ đó : $y = 2{,}63\ (\pm\ 0{,}06)$

Trong trường hợp này sai số xác suất nhỏ hơn đáng kể so với sai số cực đại (0,02 + 0,03 + 0,05 = 0,10) nhưng lớn hơn so với sai số tối thiểu (0,02 + 0,03 - 0,05) = 0,00.

*Ví dụ* : Hãy tính độ lệch chuẩn xác suất đối với kết quả của phép tính :

$$y = \frac{(4,10 \pm 0,02)(0,0050 \pm 0,0001)}{1,97 \pm 0,04} = 0,01041\pm$$

Trong trường hợp này chúng ta cần dùng các độ lệch chuẩn tương đối. Như vậy :

$$(S_y)_r = \sqrt{\left(\frac{\pm 0,02}{4,10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,0001}{0,0050}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,04}{1,97}\right)^2} =$$

$$= \sqrt{(\pm 0,0049)^2 + (\pm 0,020)^2 + (\pm 0,020)^2} = 0,029$$

Độ lệch chuẩn tuyệt đối được biểu thị như sau :

$$S_y = y.(S_y)_r = 0,0104.0,029 = 0,0003$$

Thực vậy :

$$y = 0,0104\ (\pm 0,0003)$$

*Ví dụ* : Hãy tính độ lệch chuẩn của kết quả các phép tính :

$$y = \frac{[14,3(\pm 0,02) - 11,6(\pm 0,2)] \,.\, 50,0(\pm 0,1)}{42,3\,(\pm 0,4)} = 3,191 \pm\ ?$$

Đầu tiên cần phải tính độ lệch chuẩn đối với hiệu trong tử số :

$$S_1 = \sqrt{(\pm 0,2)^2 + (\pm 0,2)^2} = \pm 0,28$$

Lúc đó viết lại phương trình :

$$y = \frac{2,7(\pm 0,28) \,.\, 50,0(\pm 0,1)}{42,3\,(\pm 0,4)} = 3,191$$

Sau đó tính độ lệch chuẩn tương đối của thương :

$$(S_y)_r = \sqrt{\left(\frac{\pm 0,28}{2,7}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,1}{50,0}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0,4}{42,3}\right)^2} = 0,10$$

Độ lệch chuẩn tuyệt đối của kết quả bằng :

$$S_y = 3,191 \,.\, 0,10 = 0,32$$

trả lời : $y = 3,2\ (\pm\ 0,3)$

Cần lưu ý rằng trong giai đoạn tính toán trong tử số xảy ra sự tăng sai số.

*+ Mở rộng sai số cho việc tính hàm mũ :*

Để chỉ ra cách mở rộng các sai số cho trường hợp khi cần đưa đại lượng của kết quả thực nghiệm lên hàm mũ hay lấy căn, ta viết :

$$y = a^x$$

Ở đây x – chỉ số hay căn, con số không chứa sai số. Đạo hàm của biểu thức này :

$$dy = xa^{(x-1)}.da$$

Chia nó cho biểu thức ban đầu ta nhận được ;

$$\frac{dy}{y} = \frac{xa^{(x-1)}.da}{a^x}$$

nhưng $$\frac{a^{(x-1)}}{a^x} = \frac{1}{a}$$

Thực vậy :

$$\frac{dy}{y} = x \cdot \frac{da}{a}$$

hay đối với gia số vô cùng nhỏ :

$$\frac{\Delta y}{y} = x \cdot \frac{\Delta a}{a} \qquad (1.18)$$

Ở đây $\Delta y$ – sai số tuyệt đối của phép xác định y, sai số này nhận được do kết quả của sai số $\Delta a$ trong phép xác định a. Rõ ràng sai số tương đối $\Delta y/y$ của kết quả tính toán là sai số tương đối đơn giản của đại lượng thực nghiệm $\Delta a/a$ nhân với chỉ số hàm mũ x. Ví dụ, sai số tương đối của bình phương số lớn hơn hai lần sai số phép xác định của chính số, còn sai số tương đối của số đứng dưới căn bậc ba bằng một phần ba của sai số phép xác định số.

Điều quan trọng cần lưu ý là định luật mở rộng sai số ngẫu nhiên khi tăng chỉ số hàm mũ khác với định luật mở rộng sai số khi nhân vì trong trường hợp này không tồn tại khả năng giản ước lẫn nhau. Cần nhớ lại rằng độ lệch chuẩn tương đối của tích a.b nằm giữa tổng và hiệu các độ lệch chuẩn của hai số và giá trị xác suất có thể nhận được bằng cách lấy căn bậc hai của tổng bình phương các sai số. Phương pháp này không được áp dụng cho phép nhân số cho chính nó (a.a) ; ở đây các dấu không tránh khỏi giống nhau, vì rằng chính những đại lượng này giống nhau. Do vậy sai số tương đối của phép xác định $a^2$ cần phải gấp đôi sai số của phép xác định a. Phương trình (1.18) cũng được áp dụng để tính sai số ngẫu nhiên, lúc đó $\Delta y$ và $\Delta a$ được thay cho $S_y$ và $S_a$.

*Ví dụ :* Độ lệch chuẩn khi đo đường kính d của quả cầu bằng ± 0,2cm. Dùng độ lệch chuẩn nào khi tính thể tích của quả cầu nếu d = 10,0cm ?

$$V = \frac{3}{4}\pi \left(\frac{10,0}{2}\right)^3 = 523,6\ (cm^3)$$

Có thể viết :

$$(S_y)_r = \frac{S_V}{V} = 3\frac{S_d}{d} = 3 \cdot \frac{0,2}{10} = 0,06$$

Lúc đó độ lệch chuẩn tuyệt đối của thể tích :

$$S_y = 523,6 \cdot 0,06 = 31$$

Thực vậy :

$$V = 524\ (\pm\ 31)\ (cm^3)$$

*Ví dụ :* Tích số tan (Tt) của muối bạc AgX bằng $4,0\ (\pm\ 0,4).10^{-8}$. Sai số tính độ tan AgX trong nước là bao nhiêu ?

Trong trường hợp này :

Độ tan $= (4,0 \cdot 10^{-8})^{1/2} = 2,0.10^{-4}$

$$(S_x)_r = \frac{0,4 \cdot 10^{-8}}{4,0 \cdot 10^{-8}}$$

$$(S_y)_r = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,4}{4,0} = 0,05$$

$$S_y = 2,0 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 = 0,1.10^{-4}$$

Độ tan : $2,0\ (\pm\ 0,1) \cdot 10^{-4}$ mol/l.

*+ Mở rộng sai số cho việc tính logarit và antilogarit*

Để mở rộng các sai số cho phép tính logarit và antilogarit ta lấy đạo hàm biểu thức :

$$y = \lg a = 0,434 \ln a.$$

Ở đây lg chỉ ra logarit tự nhiên. Như vậy :

$$dy = 0,434 \cdot \frac{da}{a}$$

Chuyển đến gia số cuối cùng ta có :

$$\Delta y = 0,434 \cdot \frac{\Delta a}{a} \qquad (1.19)$$

Chú ý rằng sai số tuyệt đối của đại lượng y được xác định bằng sai số tương đối của đại lượng a và ngược lại. Cũng như trước đây, phương trình (1.19) có thể sử dụng bằng cách thay $\frac{\Delta a}{a}$ cho độ lệch chuẩn tương đối còn thay $\Delta y$ cho độ lệch chuẩn tuyệt đối của đại lượng y.

*Ví dụ :* Hãy tính các độ lệch chuẩn tuyệt đối các kết quả của các phép tính sau đây. Các độ lệch chuẩn của từng đại lượng có ghi ở trong ngoặc.

a) $y = \lg [2,00\ (\pm\ 0,02) \cdot 10^{-3}] = -2,6990\ \pm$

b) $a = \text{antlg}\ [1,200\ (\pm\ 0,003)] = 15,849\ \pm$

c) $a = \text{antlg}\ [45,4\ (\pm\ 0,3)] = 2,5119 \cdot 10^{45}\ \pm$

*Giải*

a) Hãy chú ý phương trình (1.19), ta thấy rằng cần phải nhân độ lệch chuẩn tương đối cho giá trị 0,434, có nghĩa là :

$$\Delta y = \pm 0,434 . \frac{0,02 . 10^{-3}}{2,00 . 10^{-3}} = \pm 0,004 = S_y$$

Như vậy :

$$\lg[2{,}00\ (\pm\ 0{,}002)\ .\ 10^{-3}] = -2{,}699\ \pm\ 0{,}004$$

b) Cấu tạo lại phương trình (1.19) và thay $\Delta a$ và $\Delta y$ bởi các độ lệch chuẩn tương ứng :

$$\frac{S_a}{a} = \frac{S_y}{0{,}434} = \pm\frac{0{,}003}{0{,}434} = \pm\ 0{,}0069$$

$$S_a = \pm 0{,}0069.a = \pm\ 0{,}0069\ .\ 15{,}849 = 0{,}11$$

Như vậy : antlg [1,200 (± 0,002)] = 15,8 ± 1

c) $\frac{S_a}{a} = \frac{\pm\ 0{,}3}{0{,}434} = 0{,}69,$

$$S_a = 0{,}69.a = 0{,}69.2{,}5119.10^{45} = 1{,}7.10^{45}$$

thực vậy

$$\text{antlg}\ [45{,}4\ (\pm\ 0{,}3)] = 2{,}5\ (\pm\ 1{,}7)\ .\ 10^{45}$$

Hãy lưu ý về đại lượng lớn của sai số tuyệt đối trong antilogarit của số trong số lượng nhỏ các con số sau dấu phẩy. Trong trường hợp này sai số lớn được giải thích rằng các con số bên trái dấu phẩy (các đặc tính) chỉ dùng để chỉ vị trí dấu phẩy. Trong ví dụ cuối cùng thì sai số lớn trong antilogarit nhận được như là một hệ quả của sai số lớn trong phần định trị của số (có nghĩa 0,4 ± 0,3).

## 1.7. DIỀU KIỆN CÓ NGHĨA CỦA CÁC CON SỐ

Trong khi ghi chép các phép đo đạc người làm thực nghiệm không những cần phải ghi giá trị nào mà anh ta cho là tốt nhất, hoặc là giá trị trung bình hay giá trị trung vị mà còn phải đưa ra sự đánh giá độ tin cậy của giá trị đó. Tốt nhất là biểu diễn sự đánh giá này bằng độ lệch chuẩn của kết quả ; cũng có khi dùng độ lệch khỏi giá trị trung bình, độ lệch khỏi trung vị hay khoảng biến đổi vì các tham số này của độ lặp lại được tính một cách dễ dàng. Nguyên tắc chung là làm tròn kết quả thực nghiệm sao cho còn lại chỉ các giá trị đã biết chính xác cộng thêm một số còn nghi ngờ. Nguyên tắc này được biết như là *điều kiện có nghĩa của các con số.*

Ví dụ giá trị trung bình của các đại lượng thực nghiệm 61,60 ; 61,46 ; 61,55 ; 61,61 bằng 61,555. Độ lệch chuẩn của tổng là ±0,069. Tất nhiên con số thứ hai sau dấu phẩy trong phần thập phân là đáng ngờ. Trong trường hợp này không cần phải viết tất cả các con số, chúng ta cần phải làm tròn giá trị trung bình. Ta cần xét vấn đề có lấy giá trị 61,55 hay giá trị 61,56 vì giá trị 61,555 nằm giữa các giá trị này. Có một nguyên tắc : làm tròn số 5 đến số chẵn gần nhất ; ở đây loại trừ xu thế làm tròn theo hướng định sẵn vì số chẵn gần nhất có thể có giá trị lớn hay nhỏ là có xác suất bằng nhau. Như vậy có thể cho kết quả sơ bộ là : 61,56 ± 0,07. Nếu như có cơ sở để nghi ngờ rằng ±0,07 là sự đánh giá tin cậy độ lặp lại thì có thể biểu diễn kết quả ở dạng 61,6 ± 0,1.

Thường thì điều kiện có nghĩa của các con số thay cho sự đánh giá đặc biệt về độ lặp lại của kết quả. Như vậy nếu thông báo rằng trong ví dụ đã cho, kết quả bằng 61,6 thì về bản chất chúng ta đã nói rằng chúng ta đã đảm bảo cho các số 6 và 1, nhưng giá trị thứ hai (6) bị nghi ngờ. Nhược điểm của cách làm này là hiển nhiên vì có thể giả thiết rằng khoảng tin cậy nằm từ ±0,05 cho đến ±0,5.

Khi dùng điều kiện có nghĩa của các con số, điều quan trọng là cần phải hiểu rằng con số không có giá trị không chỉ như là con số mà nó còn dùng để chỉ vị trí của dấu phẩy trong các số rất nhỏ và rất lớn. Ví dụ số Avogadro. Ba con số đầu 6,0 và 2 được biết một cách tin cậy ; số tiếp đó là nghi ngờ, nhưng xác suất nhiều hơn cả là số 3. Vì các số tiếp theo sau 6023 không được biết, sau số 3 chúng ta đặt 19 số không.

Ở đây các số không (0) chỉ chỉ ra thứ tự của số chứ không có ý nghĩa khác. Rõ ràng cần phải phân biệt các con số có ý nghĩa vật lí (có nghĩa là các con số có nghĩa) và các con số hoặc là do chưa được biết hoặc là không có nghĩa do phép đo không tin cậy.

Các con số không nằm cạnh các con số đứng về phía trái có thể là có nghĩa hay không có nghĩa. Ví dụ, khối lượng 20mg thường là 20,0 mg, nếu khối lượng này được biểu diễn là 0,0200g thì các số các con số có nghĩa không bị thay đổi. Nếu ta muốn biểu diễn dung tích một cốc 2 lít ở dạng 2000ml thì số này sẽ chỉ chứa các con số có nghĩa. Các số không chỉ đơn giản chỉ ra bậc của đại lượng. Tuy nhiên có thể dung tích đã được xác định bằng thực nghiệm bằng 2,0l. Trong trường hợp này con số không sau dấu phẩy là có nghĩa và nó chỉ ra rằng thể tích được biết đến độ chính xác ít nhất là ±0,5l và có thể là ±0,05l. Nếu như thể tích này được biểu diễn ở dạng mililit thì số không đứng sau số 2 là có nghĩa và hai con số khác không có nghĩa. Viết dạng lũy thừa thì sẽ loại trừ được khó khăn này. Lúc đó ta có thể chỉ thể tích ở dạng $2,0.10^3$ ml.

Cần phải tuân theo nguyên tắc nhất định khi xác định số các con số có nghĩa của kết quả nhận được bằng cách cộng đại số với hai hay nhiều con số. Trong khi cộng và trừ thì số các con số có nghĩa có thể xác định ngay. Ví dụ :

$$3,4 + 0,02 + 1,31 = 4,7$$

Rõ ràng rằng con số thứ hai sau dấu phẩy không thể là con số có nghĩa vì sai số chung được xác định bởi sai số trong con số thứ nhất sau dấu phẩy của số hạng 3,4.

Khi nhân hay chia các số liệu thường giả thiết rằng số các con số có nghĩa của kết quả bằng số các con số có nghĩa của đại lượng chứa ít nhất các con số này. Ví dụ :

$$\frac{24 . 0,452}{100,0} = 0,108 = 0,11$$

Trong trường hợp này số 24 có hai con số có nghĩa và ta làm tròn kết quả cho phù hợp với hai con số có nghĩa này.

Đáng tiếc là nguyên tắc này không phải lúc nào cũng dùng được. Giả thiết rằng sai số của số 24 có thể là nhỏ, ví dụ là

0,5 hay lớn, ví dụ là 5. Sai số của thương số đối với hai giới hạn này được xác định như sau :

| *Sai số tuyệt đối giả thiết của số 24* | *Sai số tương đối* | *Sai số tuyệt đối của số 0,108* | *Làm tròn đến* |
|---|---|---|---|
| >0.5 | 0,5/24 = 0.02 | 0.108.0,02 = 0,002 | 0,108 |
| < 5 | 5/24 = 0,2 | 0.108.0.2 = 0.02 | 0,11 |

Những tính toán tương tự chỉ ra tình huống khó xử lí trước người nghiên cứu khi đánh giá sai số ngẫu nhiên mà anh ta chỉ có số liệu của các con số có nghĩa.

Cần tuân thủ một cách thận trọng khi làm tròn các logarit và antilogarit đến một số thích hợp các con số có nghĩa. Cần lưu ý đến ví dụ đã dẫn ra về mở rộng sai số cho phép tính logarit và antilogarit ; Sự làm tròn tương ứng của đại lượng lg $2{,}00.10^{-3}$ dẫn đến kết quả -2,699. Hình như thao tác toán học cho ta sự tăng lên số các con số có nghĩa. Tuy nhiên, trong thực tế thì số ban đầu 3 trong kết quả chỉ chỉ ra vị trí của dấu phẩy trong con số ban đầu, thông báo về số 2,00 được cho bằng ba con số : 0,699. Như vậy có sự phù hợp giữa số các con số có nghĩa của phần này của kết quả và số ban đầu.

Như đã chỉ ra trong ví dụ trước đây khi tính antilogarit ta quan sát được sự giảm đi số các con số có nghĩa. Nguyên nhân của sự bất bình thường hình thức này là ở chính chức năng phần định tính của logarit.

## BÀI TẬP [1]

*1. Để kiểm tra phương pháp xác định canxi người ta hòa tan một khối lượng $CaCO_3$ tinh khiết trong axit HCl. Sau khi thêm nhiều cấu phần để nhận được sự tương tự với mẫu, người ta hòa tan hỗn hợp nhận được vào thể tích chính xác là 500ml. Khi phân tích một số phần riêng 50,0 ml của thể

tích này, mỗi phần riêng chứa chính xác 400mg Ca thì người ta đã nhận được các kết quả sau :

| *Số thứ tự của mẫu* | *Ca tìm được (mg)* | *Số thứ tự của mẫu* | *Ca tìm được, (mg)* |
|---|---|---|---|
| 1 | 398 | 4 | 392 |
| 2 | 396 | 5 | 393 |
| 3 | 398 | 6 | 401 |

Đối với tập này hãy tính :

a) Giá trị trung bình.

b) Giá trị trung vị.

c) Độ lặp lại được thể hiện bằng đại lượng khoảng biến đổi.

d) Độ lặp lại được thể hiện bằng đại lượng các độ lệch tương đối và tuyệt đối trung bình so với giá trị trung bình.

đ) Các sai số tuyệt đối và tương đối của mẫu 1.

e) Các sai số tuyệt đối và tương đối của giá trị trung bình.

**2.** Để kiểm tra phương pháp xác định $SO_2$ trong không khí người ta chuẩn bị một mẫu chuẩn bằng cách pha loãng một lượng đã định $SO_2$ bằng một thể tích tương ứng của không khí. Dùng một phương pháp người ta đã phân tích một vài phần riêng (mỗi phần 100ml), mỗi phần này có nồng độ $SO_2$ là $9,8.10^{-4}$%. Người ta đã nhận được các kết quả sau :

| *Số thứ tự của mẫu* | *$SO_2$ n.$10^{-4}$%* | *Số thứ tự của mẫu* | *$SO_2$ n.$10^{-4}$%* |
|---|---|---|---|
| 1 | 9,9 | 5 | 8,8 |
| 2 | 9,1 | 6 | 8,8 |
| 3 | 9,2 | 7 | 9,0 |
| 4 | 10,0 | | |

Đối với tập này hãy tính :

a) Giá trị trung bình.

b) Giá trị trung vị.

c) Độ lặp lại được biểu thị bằng đại lượng khoảng biến đổi.

d) Độ lặp lại được biểu diễn bằng đại lượng của các độ lệch tuyệt đối và tương đối (trong %) so với giá trị trung bình.

đ) Các sai số tuyệt đối và tương đối của mẫu 1.

e) Các sai số tuyệt đối và tương đối của giá trị trung bình.

*3. Một mẫu chuẩn chứa 1,31% $H_2O$ đã được phân tích bởi sinh viên A và nhận được 1,28 ; 1,26, 1,29% $H_2O$. Một sinh viên B đã phân tích một mẫu chuẩn khác với hàm lượng nước 8,67%, các kết quả của sinh viên này là 8,48 ; 8,55 ; 8,53% $H_2O$. Hãy so sánh :

a) Các độ lệch tuyệt đối và tương đối so với hai tập trung bình.

b) Các sai số tuyệt đối và tương đối của giá trị trung bình của hai tập.

4. Khi phân tích mẫu chuẩn chứa 10,3% axeton người ta đã nhận được các kết quả sau : 10,2 ; 9,9 ; 10,3% axeton. Phép phân tích một mẫu chuẩn khác với hàm lượng 0,40% axeton cho kết quả : 0,38 ; 0,34 ; 0,35% axeton.

a) Hãy so sánh độ lặp lại của hai phép phân tích về đại lượng các độ lệch tương đối và tuyệt đối so với các giá trị trung bình.

b) Hãy so sánh các sai số của hai phép phân tích về các giá trị tuyệt đối và tương đối.

*5. Người ta đã tìm thấy rằng phương pháp xác định Br trong các hợp chất hữu cơ có sai số hằng định 0,20 mg Br. Hãy tính sai số tương đối (trong %) của kết quả phân tích mẫu chứa gần 10% Br nếu đã lấy các khối lượng sau : a) 10 mg ; b) 50 mg ; c) 100 mg ; d) 500 mg đ) 1000 mg.

6. Người ta đã tìm thấy rằng trong phép xác định khối lượng Se mất do hòa tan là 2,5 mg. Hãy tính sai số tương đối (trong %) của phép phân tích mẫu chứa gần 16% Se nếu cân các mẫu đầu với các khối lượng :

a) 1,00 g ; b) 0,500 g ; c) 0,250 g ; d) 0,100 g.

*7. Hãy tính các độ lệch chuẩn tuyệt đối và tương đối của tập (bài 1) xuất phát từ :

a) Các độ lệch khỏi giá trị trung bình từ các số liệu

b) Khoảng biến đổi các số liệu.

8. Hãy tính các độ lệch chuẩn tuyệt đối và tương đối của tập các số liệu (bài tập 2), dùng :

a) Các độ lệch khỏi giá trị trung bình từ các số liệu

b) Khoảng biến đổi các số liệu.

*9. Hãy so sánh các độ lệch chuẩn tuyệt đối và tương đối của hai tập dẫn ra trong bài 3, dùng :

a) Các độ lệch khỏi giá trị trung bình.

b) Khoảng biến đổi của các số liệu.

10. Hãy so sánh các độ lệch chuẩn tuyệt đối và tương đối của hai tập số liệu được dẫn ra trong bài tập 4, dùng :

a) Các độ lệch khỏi giá trị trung bình.

b) Khoảng biến đổi các số liệu.

*11. Chín mẫu heroin bị cấm dùng được phân tích bằng phương pháp sắc kí khí. Nếu là hai phép đo song song đối với mỗi mẫu, hãy tìm độ lệch chuẩn tuyệt đối của phép phân tích theo các số liệu tổ hợp sau.

| *Số mẫu* | *Heroin, %* | *Số mẫu* | *Heroin, %* | *Số mẫu* | *Heroin, %* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2,24 ; 2,27 | 4 | 11,9 ; 12,6 | 7 | 14,4 ; 14,8 |
| 2 | 8,4 ; 8,7 | 5 | 4,3 ; 4,2 | 8 | 21,9 ; 21,1 |
| 3 | 7,6 ; 7,5 | 6 | 1,07 ; 1,02 | 9 | 8,8 ; 8,4 |

12. Khi xác định lưu huỳnh trong dầu mazut bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử người ta đã nhận được các số liệu sau :

Hãy tổ hợp các số liệu cho phép xác định độ lệch chuẩn của phép phân tích.

| Số mẫu | S, %(m/m) |
|---|---|
| 1 | 0,50 ; 0,46 ; 0,52 |
| 2 | 1,96 ; 1,92 ; 2,01 |
| 3 | 2,65 ; 2,67 ; 2,71 |
| 4 | 1,25 ; 1,31 ; 1,26 |

*13. Hãy tính S dựa theo các số liệu tổ hợp của phép xác định phổ trắc quang của axit nitrilotriaxetic (NTA) trong các mẫu nước từ con sông Ôhaiô.

| Số mẫu | NTA, $\mu$g/ml |
|---|---|
| 1 | 13 ; 17 ; 14,9 |
| 2 | 38 ; 37 ; 38 |
| 3 | 25 ; 29 ; 23 ; 29 ; 26 |

14. Khi xác định nồng độ Ca trong huyết thanh của máu bò đực bằng phương pháp pha loãng đồng vị đã nhận được các số liệu sau. Hãy tổ hợp các số liệu để tính S của phép phân tích.

| Số mẫu | Ca, miliđlg/l |
|---|---|
| 1 | 3,569 ; 3,573 ; 3,569 |
| 2 | 4,294 ; 4,293 |
| 3 | 5,015 ; 5,032 ; 5,023 ; 5,020. |

*15. Khi xác định Fe trong nhiên liệu đã thải hồi bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử đã tìm thấy độ lệch chuẩn $S \rightarrow \sigma = 2,4$ $\mu$g/ml theo các số liệu tổ hợp của 30 phép phân tích (trong mỗi phép phân tích có 3 phép đo song song). Hãy tính khoảng tin cậy đối với kết quả 18,5 $\mu$g/ml Fe với một xác suất tin cậy 80 và 95% bằng cách sử dụng :

a) Phép xác định riêng.

b) Giá trị trung bình từ hai phép xác định.

c) Giá trị trung bình từ bốn phép xác định.

16. Bằng phương pháp đã mô tả trong bài tập 15 đã tìm được độ lệch chuẩn đối với các số liệu tổ hợp của phép xác định Cu ($S \rightarrow \sigma = 0,62$ $\mu$g/ml). Phép phân tích nhiên liệu máy

bay chỉ ra rằng hàm lượng Cu bằng 8,53 $\mu$g/ml. Hãy tính khoảng tin cậy với xác suất tin cậy 90 và 99% nếu kết quả nhận được trên cơ sở :

a) Phép đo riêng lẻ.

b) Giá trị trung bình từ 4 phép xác định.

c) Giá trị trung bình từ 16 phép xác định.

*17. Cần phải hoàn thành bao nhiêu phép xác định song song để thu hẹp các giới hạn tin cậy đến ± 2,0 $\mu$g/ml Fe (bài tập 15) với xác suất tin cậy là 95 và 99%.

18. Cần phải thực hiện bao nhiêu phép đo song song để thu hẹp các cận tin cậy đến ± 0,5$\mu$g/ml Cu (bài tập 16) với xác suất tin cậy 95 và 99%.

*19. Một nhà hóa học đã nhận được các kết quả sau của ba phép xác định song song hàm lượng linđan trong mẫu hóa chất thuốc trừ sâu : 7,47 ; 6,98 ; 7,27. Hãy tính khoảng tin cậy đối với giá trị trung bình từ ba số liệu với xác suất tin cậy 90%, giả thiết rằng :

a) Các số liệu của ba phép đo là thông báo duy nhất để đánh giá độ lặp lại của phương pháp.

b) Trên cơ sở các thực nghiệm sơ bộ, nhà hóa học giả thiết rằng S $\rightarrow \sigma$ = 0,28% linđan.

20. Một người phân tích đã nhận được các kết quả sau của các phép phân tích song song của mẫu không khí : Hàm lượng $SO_2$, n.$10^{-40}$% = 10,8 ; 9,2. Hãy tính khoảng tin cậy đối với giá trị trung bình từ các số liệu này với độ tin cậy 95 và 80%. Giả thiết rằng :

a) Hai kết quả này là thông báo duy nhất để đánh giá độ lặp lại của phương pháp.

b) Trên cơ sở các thực nghiệm chung đã tìm được : S $\rightarrow \sigma$ = 1,1.$10^{-4}$% $SO_2$.

*21. Một nhà hóa học đã nhận được các kết quả sau của phép xác định lưu huỳnh trong mẫu dầu hỏa nhiễm bẩn : 0,724 ;

0,693 ; 0,755% S. Hãy tính các cận tin cậy đối với giá trị trung bình của phép phân tích này với xác suất tin cậy 95%.

**22.** Người ta đã nhận được các kết quả sau đây của các phép xác định song song hàm lượng Florua trong nước nguồn : 0,89 ; 0,96 ; 0,87 ; 0,94 $\mu$g/ml F. Xác định các cận tin cậy đối với giá trị trung bình của phép xác định này với xác suất tin cậy 95 và 99%.

***23.** Người ta nhận được các kết quả sau của ba phép xác định chuẩn độ canxi trong huyết thanh máu của một bệnh nhân với sự chẩn đoán dự kiến – tăng sắt tuyến giáp trạng : hàm lượng canxi, mili đlg/l 3,15 ; 3,25 ; 3,26. Xác định cận tin cậy đối với giá trị trung bình của các số liệu này với xác suất tin cậy 95% nếu giả thiết rằng :

a) Thông báo sơ bộ về độ lặp lại của phép phân tích không có.

b) S $\rightarrow \sigma$ = 0,05 miliđlg/l.

***24.** Một nhà sinh lí học nghiên cứu vai trò của $K^+$ trong sự chuyển các xung thần kinh đã tìm ra phương pháp điện thế để xác định ion này trong máu. Để đánh giá độ lặp lại của phương pháp ông ta đã tổ hợp các số liệu của nhiều phép phân tích các mẫu có chứa từ 3 – 6 miliđlg/l $K^+$ thực hiện trong vòng vài tuần lễ.

| *Số mẫu* | *Hàm lượng trung bình tìm được của $K^+$, miliđlg/l* | *Số phép đo* | *Độ lệch các kết quả riêng lẻ khỏi giá trị trung bình, miliđlg/l $K^+$* |
|---|---|---|---|
| 1 | 4,63 | 5 | 0,12 ; 0,0 ; 0,22 ; 0,10 ; 0,00 |
| 2 | 5,02 | 2 | 0,13 ; 0,13 |
| 3 | 4,01 | 4 | 0,31 ; 0,10 ; 0,11 ; 0,10 |
| 4 | 6,26 | 9 | 0,03 ; 0,13 ; 0,09 ; 0,20 ; 0,27 ; 0,03 ; 0,15 ; 0,07 ; 0,12 |
| 5 | 3,97 | 5 | 0,12 ; 0,08 ; 0,01 ; 0,04 ; 0,17 |

a) Xác định độ lệch chuẩn cho từng tập.

b) Xác định độ lệch chuẩn của phương pháp khi tổ hợp các kết quả.

c) Giá trị S nhận được trong phần b) là sự gần đúng tốt đối với $\sigma$ của phương pháp này.

d) Hãy tính cận tin cậy đối với giá trị trung bình của mẫu 4 với xác suất tin cậy 95%, đầu tiên dùng độ lệch chuẩn nhận được trong phần a, và sau đó độ lệch chuẩn tổ hợp nhận được trong phần b.

đ) Hãy làm các phép tính tương tự đối với mẫu 2.

**25.** Một nhà hóa học phân tích đã quan tâm về sự đánh giá sai số ngẫu nhiên của phương pháp xác định khối lượng hàm lượng hocmon progesteron trong các hóa chất. Khi dùng phương pháp nhiều lần người ta đã nhận được các số liệu sau :

| *Số mẫu* | *Số các phép phân tích song song* | *Hàm lượng trung bình của progesteron, %* | *Các độ lệch riêng rẽ so với giá trị trung bình* |
|---|---|---|---|
| 1 | 5 | 3,66 | 0,04 ; 0,01 ; 0,03 ; 0,05 ; 0,05 |
| 2 | 3 | 3,45 | 0,06 ; 0,03 ; 0,03 ; |
| 3 | 8 | 3,55 | 0,00 ; 0,07 ; 0,04 ; 0,03 ; 0,02 ; 0,02 ; 0,01 ; 0,01 |
| 4 | 2 | 3,86 | 0,03 ; 0,03 |
| 5 | 3 | 3,12 | 0,01 ; 0,00 ; 0,01 |
| 6 | 6 | 3,97 | 0,06 ; 0,00 ; 0,04 ; 0,01 ; 0,01 ; 0,02 ; |

a) Hãy tính độ lệch chuẩn đối với mỗi tập.

b) Hãy tính độ lệch chuẩn của phương pháp bằng cách tổ hợp các số liệu của phép phân tích tất cả sáu mẫu.

c) Giá trị S tìm được trong phần b có phải là giá trị gần đúng của $\sigma$ hay không ?

d) Hãy tính cận tin cậy đối với phép phân tích mẫu 3 với xác suất tin cậy 95%, đầu tiên dùng giá trị S nhận được trong phần a và sau đó giá trị tổ hợp S từ phần b.

đ) Hãy thử lặp lại các phép tính tương tự đối với mẫu 4.

**26.** Để kiểm tra công việc của một máy quang học mới người ta thực hiện 50 phép đo song song độ truyền quang của một dung dịch xác định. Độ lệch chuẩn của các số liệu này bằng 0,15% T. Cần phải ghi chỉ số của máy là bao nhiêu đối với mỗi phép đo nếu như sai số dụng cụ của giá trị trung bình như dưới đây :

*a) ± 0,2% T với xác suất 99%.

b) ± 0,1% T với xác suất 99%.

c) ± 0,2% T với xác suất 95%.

d) ± 0,1% T với xác suất 95%.

***27.** Các cận tin cậy nào với xác suất 90 và 95% đối với một phép đo riêng biệt trên máy được mô tả trong bài tập 26 ?

**28.** Người ta biết rằng độ lệch chuẩn của một phương pháp chuẩn của phép xác định chất chì tetraetyl (CTE) trong dầu xăng là 0,020 ml cho một bình 3,78l. Nếu $S \rightarrow \sigma = 0,020$ thì cần phải thực hiện bao nhiêu phép xác định song song để giá trị trung bình của phép phân tích mẫu rơi vào trong khoảng :

a) ± 0,03 ml/bình đối với giá trị trung bình thực với xác suất tin cậy 99% ?

b) ± 0,03 ml/bình đối với giá trị trung bình thực với xác suất 95% ?

c) ± 0,015 ml/bình đối với giá trị trung bình thực với xác suất 90% ?

**29.** Cận tin cậy nào đối với phép phân tích được thực hiện bằng phương pháp mô tả trong bài tập 28 với xác suất tin cậy 99,9 ; 99 và 80% nhận được trên cơ sở :

a) của kết quả phép đo riêng rẽ ?

b) giá trị trung bình của ba phép đo song song ?

***30.** Để kiểm tra phương pháp phổ khối tia lửa điện của phép xác định các nguyên tố khác nhau trong thép người ta đã

phân tích một số mẫu chuẩn của Viện Tiêu chuẩn Quốc Gia (VTQG). Dưới đây có dẫn ra các kết quả của ba phép phân tích. Chấp nhận các kết quả phân tích của VTQG làm các giá trị thực, hãy xác định xem có bỏ qua được sai số hệ thống ở bất kì phép phân tích nào với xác suất tin cậy 95% không?

| *Nguyên tố* | *Số phép xác định* | *Giá trị trung bình % (m/m)* | *Độ lệch chuẩn tương đối, %* | *Kết quả của VTQG % (m/m)* |
|---|---|---|---|---|
| a) V | 8 | 0.090 | 0.57 | 0.10 |
| b) Ni | 5 | 0.36 | 0.38 | 0.39 |
| c) Cu | 7 | 0.55 | 0.42 | 0.47 |

**31.** Để kiểm tra một phương pháp phổ trắc quang của phép xác định bo trong các mô động vật người ta đã thêm một số lượng đã biết B ở dạng một phức manitborat vào các mẫu ligan của chuột đồng, sau đó người ta xác định sự tăng lên của nồng độ B. Kết quả trung bình từ 8 phép xác định song song đã chỉ ra rằng nồng độ B tăng lên 1,490 $\mu$g/g với độ lệch chuẩn 0,064 $\mu$g/g khi đã thêm 1,60 $\mu$g/gB. Các số liệu nhận được có chỉ ra sai số hệ thống âm ở xác suất tin cậy 95% ?

***32.** Để kiểm tra một phương pháp chuẩn độ của phép xác định Ca trong đá vôi người ta đã phân tích các mẫu chuẩn của đá vôi do VTQG cung cấp chứa 30,15% CaO. Kết quả trung bình của 4 phép phân tích bằng 30,26% CaO với độ lệch chuẩn 0,085% CaO. Bằng cách tổ hợp các số liệu của một số phép phân tích người ta đã tìm ra rằng S $\rightarrow \sigma$ = 0,094% CaO.

a) Các số liệu có chỉ ra được sự có mặt của sai số hệ thống ở xác suất tin cậy 95% hay không ?

b) Hãy lặp lại các phép tính nếu giả thiết rằng giá trị tổ hợp $\sigma$ không có.

**33.** Bằng cách tổ hợp các số liệu phân tích của nhiều mẫu đã tìm thấy rằng độ lặp lại của phương pháp xác định P trong các quặng photphat được đặc trưng bằng đại lượng

(S/r → $\sigma_r$ = 0,57% sai số tương đối. Để làm rõ sai số hệ thống người ta đã phân tích một mẫu chuẩn với hàm lượng đã biết của $P_2O_5$ (44,71%). Giá trị trung bình của 5 phép xác định bằng 44,93% $P_2O_5$.

a) Tìm các số liệu có chỉ ra được sự có mặt của sai số hệ thống ở xác suất tin cậy 95% ?

b) Hãy tiến hành các phép tính tương tự, giả thiết rằng giá trị tổ hợp không có và S/r = 0,57% tìm được đối với 5 phép xác định.

**34.** Hãy xác định xem có sự tồn tại khác nhau có nghĩa với xác suất 95% giữa các kết quả trung bình và các giá trị đã biết dẫn ra dưới đây hay không ?

| *Giá trị đã biết* | *Giá trị trung bình* | *Độ lệch chuẩn* | *Số phép đo* |
|---|---|---|---|
| *a) 1,26% Cu | 1,32% Cu | S → $\sigma$ = 0,04% Cu | 4 |
| *b) 5,0 $\mu$g/ml $CH_3OH$ | 4,4 $\mu$g/ml $CH_3OH$ | S = 0,070 $\mu$g/ml $CH_3OH$ | 5 |
| c) 55,5% Fe | 55,2% Fe | S = 0,2% | 3 |
| d) pH = 10,07 | pH = 10,04 | S → $\sigma$ = 0,02 | 5 |

**35.** Để kiểm tra chất lượng công việc của một phòng thí nghiệm nhà máy người ta đã đề nghị thực hiện hai phép phân tích song song của axit benzoic sạch (% C = 68,74 ; % H= 4,953). Giả thiết rằng độ lệch chuẩn tương đối của phương pháp đã dùng là $S_r \rightarrow \sigma_r$ = 0,4% đối với cacbon và 0,6% đối với hiđro. Các giá trị trung bình của các kết quả nhận được là : % C = 68,5 và %H = 4,88. Các số liệu nhận được có chỉ ra được sự có mặt của sai số hệ thống trong bất kì phép xác định nào ở xác suất tin cậy 95% ?

*__36.__ Sự khác nhau ở xác suất tin cậy 95% giữa các giá trị trung bình thực nghiệm $x_1$ và $x_2$ dẫn ra trong các trường hợp dưới đây có nghĩa không ? Độ lệch tổ hợp được kí hiệu là S, độ lệch chuẩn đã biết được kí hiệu là $\sigma$.

| | $x_1$ | $\bar{x}_2$ | $n_1$ | $n_2$ | *Độ lệch chuẩn* |
|---|---|---|---|---|---|
| a) | 14,1 | 14,5 | 2 | 3 | S = 0,2 |
| b) | 14,1 | 14,5 | 6 | 8 | S = 0,2 |
| c) | 14,1 | 14,5 | 2 | 3 | $\sigma$ = 0,2 |

**37.** Hiệu (ở xác suất tin cậy 95%) giữa các giá trị trung bình thực nghiệm $\bar{x}_1$ và $\bar{x}_2$ dẫn ra trong các trường hợp dưới đây có nghĩa không ? Độ lệch chuẩn tổ hợp được kí hiệu là S, độ lệch chuẩn đã biết là $\sigma$.

| | $\bar{x}_1$ | $\bar{x}_2$ | $n_1$ | $n_2$ | **Độ lệch chuẩn** |
|---|---|---|---|---|---|
| a) | 1,078 | 1,063 | 2 | 2 | S = 0,010 |
| b) | 1,078 | 1,063 | 9 | 7 | S = 0,010 |
| b) | 1,078 | 1,063 | 2 | 2 | $\sigma$ = 0,010 |

***38.** Công tố viên đã dùng các mảnh kính vỡ nhỏ để sót lại trên quần áo của bị cáo mà thành phần của chúng giống thành phần của kính một tủ bày hàng quý hiếm bị vỡ trong thời gian phạm tội để làm bằng chứng chính. Dưới đây có dẫn ra các giá trị trung bình của ba phép xác định song song của năm nguyên tố. Trên cơ sở các số liệu này liệu bị cáo có thể phản đối về sự giống nhau đáng ngờ của hai vật liệu và thực vậy về sự nghi ngờ tội của nó ? Để làm tiêu chuẩn hãy dùng xác suất tin cậy 95%.

| *Nguyên tố* | *Nồng độ, n.$10^{-4}$%* : | | *Độ lệch chuẩn* $S \rightarrow \sigma$ |
|---|---|---|---|
| | *Trên quần áo* | *Từ tủ kính vỡ* | |
| As | 1290 | 1090 | 95 |
| Co | 0,45 | 0,60 | 0,17 |
| La | 3,92 | 3,61 | 0,09 |
| Sb | 2,75 | 1,50 | 1,46 |
| Th | 0,61 | 0,81 | 0,08 |

**39.** Để kiểm tra độ đồng nhất một mẫu chuẩn clorua người ta đã phân tích các phần vật liệu ở phía trên và ở đáy của côngtenơ và đã nhận được các kết quả sau :

CLORUA, %

| Trên | Dưới |
|---|---|
| 26,32 | 26,28 |
| 26,33 | 26,25 |
| 26,38 | 26,38 |
| 26,39 | |

a) Các kết quả có chỉ ra tính không đồng nhất ở xác suất tin cậy 95% hay không ?

b) Hãy tiến hành các phép tính tương tự, giả thiết rằng $S \rightarrow \sigma = 0,03\%$.

***40.** Có bao nhiêu con số có nghĩa chứa trong :

a) 0,0607 ? d) 7357027 ?

b) 9966 ? đ) 9004 ?

c) 0,0003644 ? e) 31814 ?

**41.** Có bao nhiêu con số có nghĩa chứa trong :

a) 0,008614 ? d) 83,96 ?

b) 684,5 ? đ) 12,30 ?

c) 5,647 ? e) $4,175.10^{-6}$ ?

***42.** Hãy đánh giá độ lệch chuẩn tuyệt đối của các kết quả được dẫn ra dưới đây. Hãy làm tròn kết quả cho đến con số thích hợp các con số có nghĩa. Trong ngoặc có chỉ ra các độ lệch chuẩn tuyệt đối.

a) $y = 6,75\ (\pm\ 0,03) + 0,834\ (\pm\ 0,001) - 7,021\ (\pm\ 0,001) = 0,572$

b) $y = 19,97\ (\pm\ 0,04) + 0,0030\ (\pm\ 0,0001) + 1,29\ (\pm\ 0,08) = 21,263$

c) $y = 67,1\ (\pm\ 0,3)\ .\ 1,03\ (\pm\ 0,02).10^{-17} = 6,9113.10^{-16}$

d) $y = 243(\pm\ 1)\ \dfrac{760(\pm 2)}{1,006(\pm\ 0,006)} = 183578,5$

đ) $y = \dfrac{143(\pm\ 6) - 64(\pm\ 3)}{1249(\pm\ 1) + 77(\pm\ 8)} = 5,9578.10^{-2}$

e) $y = \dfrac{1,97(\pm\ 0,01)}{243(\pm\ 3)} = 8,106996.10^{-3}$

g) $y = [9,6\ (\pm\ 0,2)]^3 = 884,736$

h) $y = [1,03\ (\pm\ 0,04).10^{-16}]^{1/3} = 4,6875.10^{-6}$

**43.** Hãy đánh giá độ lệch chuẩn tuyệt đối các kết quả của các phép tính có dẫn ra dưới đây. Hãy làm tròn kết quả đến các con số có nghĩa. Trong ngoặc có chỉ ra các độ lệch chuẩn tuyệt đối.

a) $y = -\ 1,02\ (\pm\ 0,02).10^{-7} - 3,54\ (\pm\ 0,2).10^{-8} = -1,374.10^{-7}$

b) $y = 100,20\ (\pm\ 0,08) - 99,62\ (\pm\ 0,06) + 0,200\ (\pm\ 0,004) = 0,780.$

c) $y = 0,0010\ (\pm\ 0,0005).18,10\ (\pm\ 0,02).200\ (\pm\ 1) = 3,62$

d) $y = [33,33\ (\pm\ 0,03)]^3 = 37025,927$

đ) $y = \dfrac{1,73(\pm\ 0,03).10^{-14}}{1,63(\pm\ 0,04).10^{-16}} = 106,1349693$

e) $y = \dfrac{100(\pm\ 1)}{2(\pm\ 1)} = 50$

g) $y = \dfrac{1,43(\pm\ 0,02).10^{-2} - 4,76(\pm\ 0,06).10^{-3}}{24,3(\pm\ 0,7) + 8,06(\pm\ 0,08)} = 2,948.10^{-4}$

h) $y = [17,2\ (\pm\ 0,6)]^{1/4} = 2,036489$

***44.** Hãy đánh giá độ lệch chuẩn tuyệt đối của các kết quả các phép tính có dẫn ra dưới đây. Hãy làm tròn kết quả đến các con số có nghĩa. Trong ngoặc có chỉ ra các độ lệch chuẩn tuyệt đối.

a) $y = \lg [1,73\ (\pm\ 0,030)] = 0,238046$

b) $y = \lg [0,0432\ (\pm\ 0,004)] = -\ 1,36452$

c) $y = \lg [6,02\ (\pm\ 0,02).10^{23}] = 23,77960$

d) $y = \text{antlg}\ [-\ 3,47\ (\pm\ 0,05)] = 3,38844.10^{-4}$

đ) $y = \text{antlg}\ [5,7\ (\pm\ 0,5) = 5,01187.10^{5}$

e) $y = \text{antlg}\ [0,99\ (\pm\ 0,05)] = 9,77237$

**45.** Hãy đánh giá độ lệch chuẩn tuyệt đối các kết quả của các phép tính có dẫn ra dưới đây. Hãy làm tròn kết quả đến các con số có nghĩa. Trong ngoặc có chỉ ra độ lệch chuẩn tuyệt đối.

a) $y = \lg [6,54\ (\pm\ 0,06)] = 0,8155777$

b) $y = \lg [0,0022\ (\pm\ 0,0001)] = -\ 2,657577$

c) $y = \lg [96494\ (\pm\ 2)] = 4,984500$

d) $y = \text{antlg}\ [-\ 6,02\ (\pm\ 0,02)] = 9,549926.10^{-7}$

đ) $y = \text{antlg}\ [9,83\ (\pm\ 0,07)] = 6,7608297.10^{-9}$

e) $y = \text{antlg}\ [0,863\ (\pm\ 0,008) = 7,294575$

***46.** Để giải quyết vấn đề : lấy hay loại bỏ kết quả ra khỏi các tập dẫn ra dưới đây, hãy dùng chuẩn Q :

a) 41,37 ; 41,61 ; 41,84 ; 41,70.

b) 7,300 ; 7,284 ; 7,388 ; 7,292.

**47.** Để giải quyết vấn đề : lấy hay loại bỏ kết quả ra khỏi các tập có dẫn ra dưới đây, hãy dùng chuẩn Q :

a) 85,10 ; 84,62 ; 84,70.

b) 85,10 ; 84,62 ; 84,65 ; 84,70.

## ĐÁP SỐ

**1.** a) $\bar{x} = 396$ mg ; b) giá trị trung vị = 397 mg ; c) $\omega$ = 9mg ; d) sai số tuyệt đối so với giá trị trung bình = 2,7mg,

sai số tương đối = 0,7% ; đ) sai số tuyệt đối = - 2mg ; sai số tương đối = - 0,5% ; e) Sai số tuyệt đối = - 4mg ; sai số tương đối = - 0,9%.

**3.**

| | Sinh viên A | Sinh viên B |
|---|---|---|
| a) Độ lệch tuyệt đối khỏi giá trị trung bình | 0,01% $H_2O$ | 0,03%$H_2O$ |
| Độ lệch tương đối khỏi giá trị trung bình | 0,9% | 0,3% |
| b) Sai số tuyệt đối | -0,03%$H_2O$ | -0,15%$H_2O$ |
| Sai số tương đối | -2,5% | -1,7% |

**5.** a) -20,0% ; b) -4,0% ; c) -2,0% ; d) -0,4% ; đ) -0,2%.

**7.** a) S = 3mg Ca ; $S_r$ = 0, 9% ; b) S = 4mg Ca ; $S_2$ = 0,9%.

**9.**

| Sinh viên A | Sinh viên B |
|---|---|
| a) S0,015% $H_2O$<br>Sr 1,2% | 0,036% $H_2O$<br>0,42% |
| b) S 0,018% $H_2O$<br>Sr 1,4% | 0,041% $H_2O$<br>0,48% |

**11.** S = 0,29%

**13.** S = $2{,}6.10^{-7}$%

**15.**

| | P = 80% | P = 95% |
|---|---|---|
| a) | 18,5 ± 3,1 | 18,5 ± 4,7 |
| b) | 18,5 ± 2,2 | 18,5 ± 3,3 |
| c) | 18,5 ± 1,5 | 18,5 ± 2,4 |

**17.** n = 6 ở xác suất tin cậy 95%, n = 10 ở xác suất tin cậy 99%.

**19.** a) S = 0,25 (p = 90%), 7,24 ± 0,42 b) 7,24 ± 0,26 (p = 90%)

**21.** S = 0,031 (p = 95%), 0,72 ± 0,077

**23.** a) S = 0,061 (p = 95%), 3,22 ± 0,15 ; b) 3,22 ± 0,06 (p = 95%)

**24.** a) S = 0,13 ; 0,18 ; 0,21 ; 0,15 ; 0,11 tương ứng. b) S tổ hợp = 0,15 milidlg $K^+$/ml. c) có ; d) 6,26 ± 0,12 và 6,26 ± 0,10, đ) 5,0 ± 1,6 và 5,02 ± 0,21.

**26.** a) 4 ; b) 3.

**27.** Các cận tin cậy = ± 0,25 (p = 90%) và ± 0,29 (p = 95%)

**28.** a) 3

**30.**

| $\bar{x} - \mu$ | $tS\sqrt{n}$ | Sai số |
|---|---|---|
| a) - 0,01% V | 0,004% | có |
| b) - 0,03% Ni | 0,017% | có |
| c) - 0,08% Cu | 0,021% | có |

**32.** a) $\bar{x} - \mu$ = 0,11% CaO ; $Z\sigma/\sqrt{n}$ = 0,092, sai số hệ thống được bỏ qua.

b) $\bar{x} - \mu$ = 0,11%CaO ; $ts\sqrt{n}$ = 0,14% sai số hệ thống không hiện rõ.

**34.** a) $\bar{a} - \mu$ = 0,06% Cu, $Z\sigma/\sqrt{n}$ = 0,039%, hiệu có nghĩa.

b) $\bar{x} - \mu = 6.10^{-5}$%, $tS\sqrt{n} = 8,7.10^{-6}$%, sự khác nhau không được phát hiện.

**36.** a) Không phát hiện sự khác nhau có nghĩa.

b) Sự khác nhau có nghĩa.

c) Sự khác nhau có nghĩa.

**38.** Sự khác nhau trong các kết quả xác định La và Th là có nghĩa, thực vậy là cơ sở để nghi ngờ về sự giống nhau của hai mẫu.

**40.** a) 3 ; b) 4 ; c) 4 ; d) 7 ; đ) 4 ; e) 5

**42.**

| Sy | y |
|---|---|
| a) 0,03 | 0,57 (± 0,03) |
| b) 0,09 | 21,26 (± 0,09) |
| c) $0,1.10^{-16}$ | $6,9\ (\pm\ 0,1).10^{-16}$ |
| d) $0,01.10^{5}$ | $1,84\ (\pm\ 0,01).10^{5}$ |
| đ) 0,5 | 6,0 (± 0,5) |
| e) $0,1.10^{-3}$ | $8,1\ (\pm\ 0,1).10^{-3}$ |
| g) 55 | $8,8(\pm\ 0,6).10^{2}$ |
| h) $0,06.10^{-6}$ | $4,69\ (\pm\ 0,06).10^{-6}$ |

**44.**

| $S_y$ | y |
|---|---|
| a) 0,008 | 0,238 (± 0,008) |
| b) 0,04 | −1,36 (± 0,04) |
| c) 0,001 | 23,800 (± 0,001) |
| d) $0,4.10^{-4}$ | $3,4\ (\pm\ 0,4)\ .\ 10^{-4}$ |
| đ) $6.10^{5}$ | $5\ (\pm\ 6)\ .\ 10^{5}$ |
| e) 1 | 10 ± 1 |

**46.** a) Lấy ; b) Loại bỏ

* Dấu sao là bài tập khó, có đáp số

*Chương 2*

# CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG HỌC

## 2.1. MỞ ĐẦU VỀ PHỔ HẤP THỤ

Tất cả các hợp chất hóa học đều tương tác với bức xạ điện từ (BXĐT) làm giảm cường độ của chùm bức xạ. Phổ hấp thụ dựa trên việc đo sự giảm đi (hay yếu đi) cường độ bức xạ đi qua chất cần phân tích là một lĩnh vực quan trọng của hóa học phân tích.

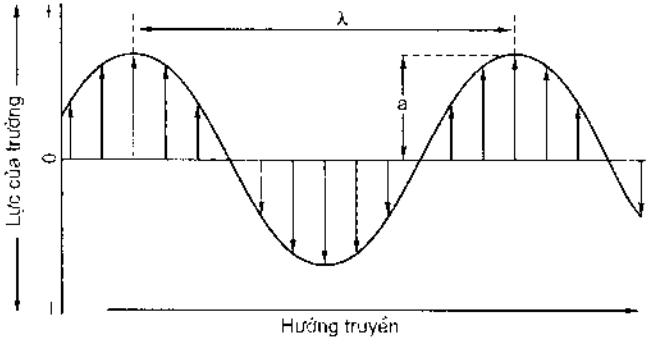
Các phương pháp phổ hấp thụ được phân loại một cách thuận lợi theo dạng bức xạ điện từ đã dùng : Rơnghen, tử ngoại, khả kiến, hồng ngoại, vi sóng và tần số radio. Ở đây sẽ xét chủ yếu sự hấp thụ ánh sáng tử ngoại và khả kiến và có đề cập đến các dạng bức xạ khác. Trong phần này sẽ xét một số khái niệm cơ bản về bản chất và các tính chất của bức xạ điện từ.

### 2.1.1. Các tính chất BXĐT

Bức xạ điện từ là một dạng năng lượng được truyền với tốc độ lớn. Năng lượng này tồn tại trong nhiều dạng, trong đó, dễ xác định nhất là ánh sáng và bức xạ nhiệt. Tất nhiên khó biểu thị hơn là bức xạ Rơnghen, bức xạ tử ngoại, bức xạ vi sóng và bức xạ tần số radio.

Tiện hơn cả nên biểu diễn sự truyền BXĐT ở dạng quá trình sóng đặc trưng bằng các tham số như tốc độ, tần số, độ dài sóng và biên độ của sóng. Khác với các quá trình sóng khác, ví dụ như âm thanh, để truyền BXĐT không cần môi trường dẫn, ví dụ nó dễ dàng được truyền trong chân không.

Để giải thích các hiện tượng có liên quan đến sự hấp thụ hay phát xạ năng lượng bức xạ thì dùng môđel sóng vẫn chưa đủ mà cần phải biểu diễn BXĐT ở dạng một chùm các hạt gián đoạn về năng lượng là các photon. Năng lượng của photon tỉ lệ thuận với tần số của bức xạ. Việc mô tả hai mặt của bức xạ - như là một chùm các hạt và như sóng - nói chung không phải là một sự ngoại lệ. Tính hai mặt biểu kiến này được giải thích bởi các định luật của cơ học sóng và được áp dụng cho các hiện tượng khác như chùm electron hay các phần tử cơ sở khác.




HÌNH 2.1. Biểu diễn chùm bức xạ đơn sắc với bước sóng $\lambda$ và biên độ a. Các mũi tên là các vectơ điện của bức xạ.

### *1. Các tính chất sóng*

Do nhiều nguyên nhân, tiện hơn cả nên biểu diễn sóng điện từ ở dạng trường lực điện vuông góc với hướng truyền sóng. Lực của trường điện là một đại lượng vectơ được biểu diễn bằng một mũi tên mà độ dài của nó trong mỗi thời điểm tỉ lệ thuận với giá trị của trường còn hướng thì trùng với hướng của lực trường. Như thấy từ hình 2.1, đồ thị phụ thuộc của vectơ này vào khoảng cách dọc theo trục hoành chỉ ra hướng

[1] Hình 2.1 cho một hình ảnh hai chiều của bức xạ đơn sắc, có nghĩa bức xạ với một độ dài sóng. Sự biểu diễn ba chiều với tiết diện thẳng, tròn mà bán kính của nó được thay đổi từ không đến biên độ cực đại a.

truyền sóng mang đặc tính hình sin*. Lực của trường điện gây ra những hiện tượng như truyền quang, phản xạ, khúc xạ và hấp thụ bức xạ bởi chất.

Các biến số của sóng : thời gian cần thiết cho sự đi qua của mỗi cực đại tiếp theo của sóng qua một điểm cố định của không gian được gọi là tần số $\nu$, $\nu$ bằng 1/p*. Điều quan trọng phải hiểu rằng tần số được xác định bởi nguồn không đổi độc lập vào môi trường mà bức xạ đã đi qua. Ngược lại, tốc độ truyền $S_i$, có nghĩa tốc độ mà mặt trận sóng chuyển động qua một môi trường cụ thể phụ thuộc vào môi trường và cả vào tần số (kí hiệu i biểu diễn sự phụ thuộc tốc độ vào tần số). Một tham số nữa là độ dài sóng $\lambda_i$, là khoảng cách giữa hai cực đại hay cực tiểu của sóng**. Tích số của tần số (héc) nhân cho độ dài sóng (cm) là tốc độ bức xạ (cm/giây), có nghĩa :

$$S_i = \nu_i \lambda_i \qquad (2.1)$$

Trong chân không tốc độ bức xạ không phụ thuộc vào tần số và đạt được giá trị cực đại. Tốc độ này được kí hiệu : c, chính xác được xác định bằng $2{,}99792.10^{10}$cm/giây. Thực vậy, trong chân không :

$$c = \nu\lambda \approx 3.10^{10}\text{cm/giây} \qquad (2.2)$$

Trong bất kì một môi trường nào khác thì tốc độ truyền bị giảm đi do tương tác của trường điện từ của bức xạ với các electron của môi trường, vì tần số của bức xạ không thay đổi và được xác định bởi nguồn nên độ dài sóng cần phải bị giảm đi khi chuyển bức xạ từ chân không vào môi trường khác. (phương trình (2.1)). Cần lưu ý rằng tốc độ bức xạ trong không khí chỉ khác không đáng kể với c (gần 0,03% nhỏ hơn), vì vậy phương trình (2.2) thường được áp dụng cho chân không và cả cho môi trường không khí.

---

* Thường Hz là đơn vị tần số bằng một dao động trong 1 giây.

** Phụ thuộc vào vùng phổ người ta biểu diễn độ dài sóng bằng các đơn vị khác nhau, ví dụ do độ dài sóng của bức xạ Rơnghen tử ngoại xa trong đơn vị Amstrong Å ($10^{-10}$m) đối với các vùng khả kiến và tử ngoại người ta dùng nanomet (nm), hay milimicromet, mμm ($10^{-9}$m) ; đối với vùng hồng ngoại – micromet, μm ($10^{-6}$M).

Một đặc trưng khác của bức xạ điện từ là số sóng $\sigma$, nó là số sóng đi qua trên 1cm. Nếu độ dài sóng được biểu diễn ở cm, số sóng bằng $1/\lambda$.

*Công suất bức xạ và cường độ :* Công suất bức xạ P - đây là năng lượng của chùm chiếu qua một bề mặt trong 1 giây ; Cường độ I - công suất đi qua một đơn vị góc. Những đại lượng này tỉ lệ thuận với bình phương biên độ (Hình 2.1). Thường thì người ta không phân biệt giữa công suất và cường độ mặc dầu điều này không hoàn toàn đúng.

### *2. Các tính chất gián đoạn của bức xạ*

*- Năng lượng bức xạ điện từ :* Nếu như bức xạ tác dụng bằng một cách nào đó với chất thì cần xét nó như là một chùm các hạt năng lượng được gọi là các photon hay các lượng tử. Năng lượng của photon phụ thuộc vào tần số bức xạ và được biểu diễn như sau :

$$E = h\nu \qquad (2.3)$$

Ở đây h - Hằng số Plăng ($6{,}63.10^{-27}$ ec.giây). Biểu diễn $\nu$ qua độ dài sóng và số sóng, ta có :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h \,.\, c \,.\, \sigma \qquad (2.4)$$

Cần lưu ý rằng số sóng cũng như tần số tỉ lệ thuận với năng lượng.

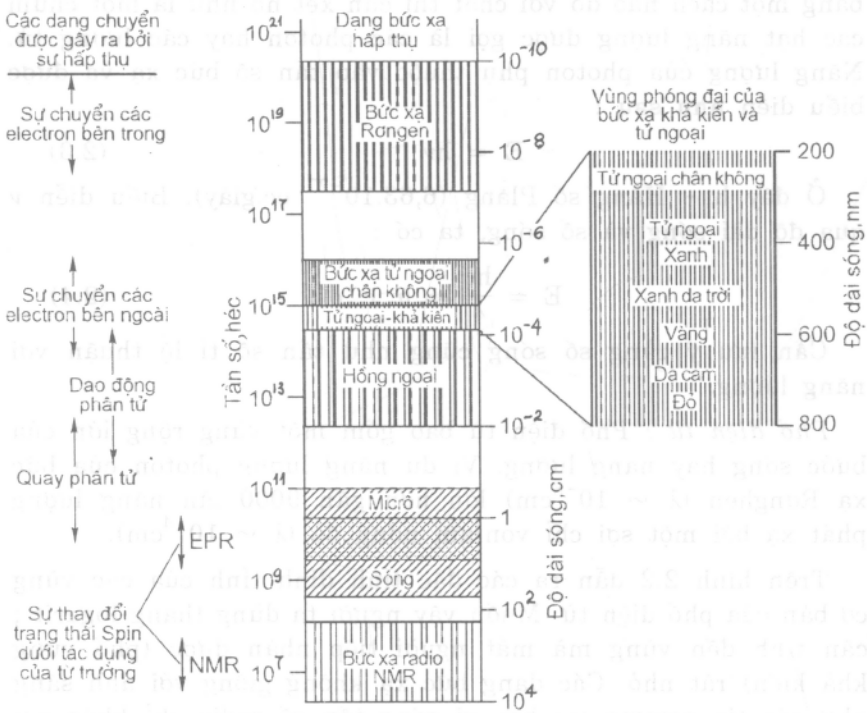
*Phổ điện từ :* Phổ điện từ bao gồm một vùng rộng lớn của bước sóng hay năng lượng. Ví dụ năng lượng photon của bức xạ Rơnghen ($\lambda \backsim 10^{-8}$cm) lớn hơn gần 9000 lần năng lượng phát xạ bởi một sợi chỉ vonfam nóng đỏ ($\lambda \backsim 10^{-4}$cm).

Trên hình 2.2 dẫn ra các đặc tính định tính của các vùng cơ bản của phổ điện từ. Muốn vậy người ta dùng thang logarit ; cần tính đến vùng mà mắt người tiếp nhận được (phổ vùng khả kiến) rất nhỏ. Các dạng bức xạ không giống với ánh sáng như các tia gamma ($\gamma$) hay vi sóng tần số radio chỉ khác với ánh sáng (về bản chất) bởi tần số và thực vậy, bởi năng lượng.

Trên hình 2.2 có chỉ ra các vùng phổ được dùng trong các mục đích phân tích và cả các sự chuyển trạng thái năng lượng của phân tử và nguyên tử gây ra sự hấp thụ bức xạ trong từng vùng.

### 2.1.2. Nguồn gốc của BXĐT

Các nguyên tử hay phân tử có một số giới hạn các mức năng lượng gián đoạn hay lượng tử, mức thấp nhất trong số này là trạng thái cơ bản. Nếu cung cấp cho hệ một năng lượng đủ lớn do nung nóng trong các phần hồ quang hay ngọn lửa giàu năng lượng, trong sự phóng điện bằng tia lửa điện có dòng điện, trong khi bắn phá bằng các hạt cơ bản, ví dụ các electron




HÌNH 2.2. Các vùng phổ điện từ được dùng trong phép đo phổ trắc quang

hay bằng cách hấp thụ bức xạ điện từ thì các nguyên tử hay phân tử bị kích thích, có nghĩa chúng được chuyển lên mức năng lượng cao hơn. Thời gian sống trong trạng thái kích thích về nguyên tắc là nhỏ ($10^{-8}$ giây) ; sự trở về mức năng lượng thấp hơn hay trở về trạng thái cơ bản có kèm theo sự tách ra năng lượng ở dạng nhiệt hay BXĐT hay có thể đồng thời một dạng bức xạ khác. Nếu bức xạ tách ra thì năng lượng của mỗi một photon ($h\nu$) bức xạ bằng hiệu tương ứng các năng lượng của các mức bị kích thích và mức thấp hơn.

Các phần tử bức xạ ở tương đối xa nhau tương tự như các phân tử ở trong trạng thái hơi, xử sự độc lập với nhau và thường phát ra tương đối ít đường quang phổ đặc trưng. Kết quả ta nhận được một phổ gián đoạn gọi là phổ tuyến tính. Ngược lại, phổ liền (liên tục) là tổ hợp của tất cả các bước sóng trong vùng phổ đã xét ; trong trường hợp này các đường riêng được phân bố gần nhau và việc phân giải chúng bằng các phương pháp thường không thể thực hiện được.

Các chất rắn và chất lỏng, thứ nhất là phát ra các phổ liên tục, trong đó các nguyên tử sắp xếp chặt đến mức không thể độc lập với nhau và thứ hai là các phân tử phức tạp với một số lượng lớn các mức năng lượng gần. Các phổ liên tục cũng quan sát được trong trường hợp nếu sự biến đổi năng lượng được gây ra bởi các phần tử với sự dự trữ năng lượng động học không lượng tử.

Các phổ tuyến tính liên tục đóng vai trò quan trọng trong hóa học phân tích. Các chất phát xạ các phổ liên tục là các nguồn bức xạ trong các phương pháp dựa trên sự tương tác của bức xạ với chất, ví dụ : phép đo phổ trắc quang. Ngược lại các phổ tuyến tính được dùng để phát hiện và xác định các hợp chất phát xạ bức xạ.

### 2.1.3. Hấp thụ bức xạ

Khi bức xạ đi qua một lớp trong suốt chất rắn, chất lỏng hay chất khí thì xảy ra một sự hấp thụ chọn lọc bức xạ với

các tần số xác định. Năng lượng bức xạ trong trường hợp này được chuyển cho các nguyên tử hay các phân tử chất và chuyển các phần tử hấp thụ từ trạng thái cơ bản hay bình thường vào trạng thái kích thích.

Sự hấp thụ bức xạ điện từ bởi chất M có thể được hình dung như một quá trình hai giai đoạn, giai đoạn thứ nhất của nó được biểu diễn như sau :

$$M + h\nu = M^*$$

Ở đây M - nguyên tử hay phân tử trong trạng thái kích thích gây ra bởi sự hấp thụ của photon $h\nu$. Thời gian có mặt trong trạng thái kích thích không lớn ($10^{-8}$ - $10^{-9}$ giây) ; các phần tử được trở về trạng thái ban đầu do kết quả một quá trình giải tỏa nào đó. Một dạng được biết nhiều nhất của sự giải tỏa là sự biến đổi năng lượng kích thích thành nhiệt, có nghĩa là :

$$M^* \rightarrow M + \text{nhiệt}$$

Sự giải tỏa có thể diễn ra do kết quả phá vỡ $M^*$ để tạo ra các chất mới ; quá trình như vậy gọi là phản ứng quang hóa. Sự giải tỏa có thể được kèm theo sự phát huỳnh quang hay lân quang. Điều quan trọng cần lưu ý là thời gian sống của các phần tử $M^*$ thường nhỏ đến mức mà nồng độ của chúng trong bất cứ thời điểm nào ở các điều kiện bình thường rất nhỏ. Ngoài ra, lượng nhiệt tách ra không đáng kể. Do vậy sự chiếu hệ ở bức xạ của nó được kèm theo một sự phá vỡ tối thiểu, điều này là ưu thế của các phương pháp hấp thụ.

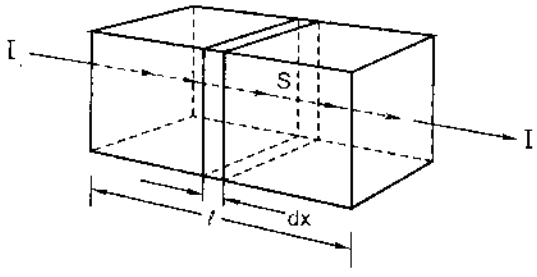
### 2.1.4. Các định luật định lượng của phương pháp hấp thụ

Các luận điểm cơ bản và các định luật hấp thụ bức xạ đúng đối với tất cả các vùng phổ - từ bức xạ Rơnghen đến bức xạ vi sóng. Phương pháp đo hấp thụ là ở chỗ xác định sự yếu đi công suất (hay cường độ) của chùm bức xạ khi nó đi qua môi trường hấp thụ có bề dày đã biết.

*I. Định luật Bia (Beer)*

Khi bức xạ điện từ đơn sắc đi qua dung dịch chứa chất hấp thụ thì dòng bức xạ bị yếu đi càng nhiều nếu các phân tử của chất hấp thụ năng lượng càng mạnh.

Sự giảm đi cường độ phụ thuộc vào nồng độ chất hấp thụ và độ dài đoạn đường mà chùm sáng đã đi qua. Sự phụ thuộc này được biểu diễn bằng định luật Bia.




HÌNH 2.3. Sự yếu đi bức xạ (cường độ ban đầu $I_o$) bởi một dung dịch với nồng độ C mol/l của chất hấp thụ và bề dày của lớp $l$ cm.
$I < I_o$

$I_o$ là cường độ chùm bức xạ chiếu đến phần dung dịch chứa C mol chất hấp thụ trong 1$l$. I là chùm bức xạ sau khi đi qua $l$ (cm) của dung dịch (Hình 2.3). Do có sự hấp thụ mà $I < I_o$. Định luật Bia liên hệ hai đại lượng như sau :

$$\lg \frac{I_o}{I} = \varepsilon . l . c = A \qquad (2.5)$$

Trong phương trình này $\varepsilon$ là một hằng số và được gọi là hệ số hấp thụ phân tử (nếu l (cm) và c (mol/l)). Logarit thập phân của tỉ số cường độ chùm bức xạ đến và cường độ của chùm bức xạ ra khỏi dung dịch được gọi là mật độ quang ; người ta thường kí hiệu là A. Hiển nhiên rằng mật độ quang tăng tỉ lệ thuận với nồng độ chất hấp thụ và bề dày của lớp dung dịch mà chùm bức xạ đi qua.

Định luật Bia được thiết lập như sau [1]. Ta xét một chất hấp thụ (thể rắn, lỏng hay khí) (Hình 2.3). Bức xạ điện từ đơn sắc song song có cường độ $I_o$ hướng vuông góc với bề mặt chất ; sau khi đi qua một lớp chất có bề dày $l$ thì cường độ bức xạ giảm đi đến giá trị I do có sự hấp thụ. Bây giờ ta hãy hình dung một lớp chất có tiết diện S có bề dày một lớp vô cùng

mỏng dx. Giữa lớp này có dn phần tử hấp thụ (các nguyên tử, phân tử hay ion) ; có thể hình dung bề mặt của phần tử trên đó có thể bị chiếm bởi photon. Nếu photon đạt đến một trong các bề mặt như thế thì sự hấp thụ sẽ lập tức xảy ra. Ta kí hiệu diện tích chung của tất cả các bề mặt bị chiếm giữa một lớp vô cùng nhỏ dS và tỉ số diện tích bị chiếm và diện tích chung dS/S. Trung bình tỉ số này phản ánh xác suất bị chiếm của photon giữa lớp.

Cường độ của chùm bức xạ đi vào lớp ($I_x$) tỉ lệ thuận với số photon trên $1cm^2$ trong 1 giây, còn $dI_x$ là lượng các photon hấp thụ trong 1 giây ở giữa lớp. Lúc đó phần đã được hấp thụ bằng $- dI_x/I_x$ ; và trung bình tỉ số này cũng bằng xác suất bị chiếm. Dấu trừ trước tỉ số chỉ ra rằng I bị giảm đi. Như vậy :

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dS}{S} \qquad (2.6)$$

Bây giờ ta hãy nhớ rằng dS là diện tích tổng đã bị chiếm của các phần tử giữa lớp ; do vậy nó cần phải tỉ lệ thuận với số các phần tử hay :

$$dS = \alpha.dn \qquad (2.7)$$

ở đây dn - số các phần tử, $\alpha$ - hệ số tỉ lệ, nó có thể được gọi là tiết diện bị chiếm. Tổ hợp các phương trình (2.6) và (2.7) và lấy tổng trong tích phân từ 0 đến n, ta có :

$$-\int_{I_o}^{I} \frac{dI_x}{I_x} = \int_{0}^{n} \frac{\alpha . dn}{S}$$

và sau khi lấy tích phân ta được :

$$-\ln\frac{I}{I_o} = \frac{\alpha n}{S}$$

chuyển đến logarit thập phân và đảo ngược phân số, ta có :

$$\lg\frac{I_o}{I} = \frac{\alpha . n}{2{,}303\ S} \qquad (2.8)$$

Ở đây : n – số chung các phần tử trong lớp được chỉ ra trên hình 2.3. Có thể biểu diễn diện tích tiết diện thẳng S qua thể tích của lớp V và bề dày của nó $l$. Lúc đó :

$$S = \frac{V}{l} \text{ cm}^2$$

Thay đại lượng này vào phương trình (2.8) cho ta biểu thức :

$$\lg \frac{I_o}{I} = \frac{\alpha n l}{2{,}303\ V} \qquad (2.9)$$

Chú ý rằng nV có thứ nguyên nồng độ (có nghĩa là số phần tử trong $1cm^3$) ; do vậy có thể dễ dàng chuyển n/V mol/l. Như vậy :

$$C = \frac{\text{n phần tử}}{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ phần tử/mol}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3/l}{V\text{cm}^3} = \frac{1000\ n}{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot V} \text{ mol/l}$$

Thay giá trị này vào phương trình (2.9), ta có :

$$\lg \frac{I_o}{I} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \alpha l C}{2{,}303 \cdot 1000}$$

Cuối cùng, có thể tổ hợp các hằng số trong phương trình này vào một đại lượng :

$$\lg \frac{I_o}{I} = \varepsilon l C = A$$

Định luật Bia được áp dụng cho các dung dịch chứa một số các chất hấp thụ ở điều kiện là giữa các hợp chất khác nhau không có sự tương tác. Lúc đó đối với một hệ chứa nhiều cấu tử :

$$A_{chung} = A_1 + A_2 + \ldots A_n = \varepsilon_1 l C_1 + \varepsilon_2 l C_2 + \ldots + \varepsilon_n l C_n \qquad (2.10)$$

ở đây các kí hiệu tương ứng với các cấu tử hấp thụ 1, 2, ..., n.

### *2. Đo sự hấp thụ*

Người ta không dùng trực tiếp định luật Bia được viết ở dạng phương trình (2.5) trong phân tích hóa học. Trong các

điều kiện phòng thí nghiệm không có phương pháp thuận tiện để đo I hoặc $I_o$ vì dung dịch nghiên cứu cần phải ở trong một bình nào đó (trong cuvet). Trong trường hợp này không thể tránh khỏi có sự tương tác giữa bức xạ và các thành của cuvet dẫn đến sự mất mát bức xạ do sự phản xạ từ từng bề mặt của cuvet. Ngoài ra có thể xảy ra sự hấp thụ đáng kể bởi các thành của cuvet. Và cuối cùng cường độ của dòng có thể bị yếu đi khi có sự đi qua dung dịch do kết quả tán xạ bởi các phân tử lớn hay do sự không đồng nhất của hệ. Sự mất mát do sự phản xạ có thể là đáng kể. Ví dụ khi đi qua ranh giới không khí – thủy tinh hay thủy tinh – không khí thì có khoảng 4% dòng bức xạ khả kiến bị phản xạ. Để triệt tiêu những sự mất mát này người ta thường so sánh cường độ của chùm sáng đi qua dung dịch (dd) hấp thụ với cường độ của chùm sáng cũng đi qua cuvet này với dung dịch trắng tương ứng. Sau đó có thể tính mật độ quang gần với mật độ quang thực, có nghĩa là :

$$\overline{A} \simeq \lg \frac{I_{\text{dd trắng}}}{d_{\text{dd đo}}} = \lg \frac{I_o}{I} \qquad (2.11)$$

Kí hiệu $I_o$ trong các phần tiếp sẽ được dùng để kí hiệu cường độ của chùm bức xạ sau khi nó đi qua cuvet chứa dung môi được dùng cho cấu tử cần được xác định.

– *Thuật ngữ được dùng trong phép đo phổ hấp thụ*

Cách đây không lâu người ta đã đưa ra thuật ngữ chuẩn của các đại lượng khác nhau có liên quan đến sự hấp thụ bức xạ. Trong bảng 2.1 có đưa ra thuật ngữ do Hội thử nghiệm vật liệu của Mĩ đề nghị và các kí hiệu và tên gọi thường gặp. Đại lượng quan trọng trong bảng này là độ truyền quang T, nó được xác định như sau :

$$T = \frac{I}{I_o}$$

Độ truyền quang – đây là phần bức xạ chiếu đến qua dung dịch, nó thường được biểu diễn ở dạng phần trăm. Độ truyền quang có liên quan đến mật độ quang bằng hệ thức như sau :

$$-\lg T = A$$

*3. Những giới hạn của việc áp dụng định luật Bia*

Sự phụ thuộc tuyến tính giữa mật độ quang và bề dày của lớp ở nồng độ đã cho là một nguyên tắc chung trong đó không có sự loại trừ. Ngược lại, thường có sự lệch khỏi sự phụ thuộc tuyến tính giữa mật độ quang và nồng độ ở bề dày cố định của lớp dung dịch. Một số trong những sự lệch này mang đặc tính cơ bản và về bản chất là những giới hạn thực của định luật ; Còn các độ lệch khác có liên quan tới phương pháp đo mật độ quang hay các sự thay đổi hóa học xuất hiện khi đo nồng độ ; cũng có khi người ta gọi những nguyên nhân của sự lệch này là các nguyên nhân do dụng cụ đo hay các nguyên nhân hóa học.

– *Những giới hạn thực của định luật Bia* : Định luật Bia mô tả tốt các tính chất hấp thụ chỉ của các dung dịch loãng và về ý nghĩa này thì định luật Bia bị hạn chế. Ở những nồng độ cao (thường > 0,01M) thì khoảng cách trung bình giữa các phần tử chất hấp thụ bị giảm đi đến mức mỗi một phần tử ảnh hưởng lên sự phân bố điện tích của các phần tử bên cạnh. Sự tương tác này đến lượt nó có thể làm thay đổi khả năng của các phần tử hấp thụ bức xạ ở bước sóng đã cho. Vì mức độ tương tác phụ thuộc vào nồng độ, người ta quan sát được các độ lệch khỏi sự phụ thuộc tuyến tính giữa nồng độ và độ hấp thụ.

Những sự lệch khỏi định luật Bia cũng xuất hiện do có sự phụ thuộc đại lượng ε vào hệ số khúc xạ của dung dịch. Ví dụ, nếu sự thay đổi nồng độ dẫn đến một sự thay đổi đáng kể hệ số khúc xạ n thì người ta quan sát được có sự không tuân theo định luật Bia.

*Bảng 2.1* CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN VÀ KÍ HIỆU DÙNG TRONG PHÉP ĐO PHỔ HẤP THỤ

| *Đại lượng và kí hiệu* | *Định nghĩa* | *Các cách gọi khác* |
|---|---|---|
| Cường độ bức xạ I, $I_o$ | Năng lượng bức xạ chiếu đến một diện tích trong 1 giây | Công suất bức xạ P, $P_o$ |
| Mật độ quang A | $\lg \frac{I_o}{I}$ | Độ hấp thụ D, hấp thụ E |
| Độ truyền quang T | $\frac{I}{I_o}$ | Độ trong suốt T |
| Bề dày của lớp l, cm | | b, d |
| Hệ số hấp thụ phân tử ε (C = mol/l) | $\frac{A}{lc}$ | Hệ số tắt phân tử |
| Hệ số hấp thụ* a<br>* *(C = g/l hay các đơn vị khác, l = cm hay các đơn vị khác)* | $\frac{A}{lc}$ | Hệ số tắt k |

Có thể hiệu chỉnh cho hiện tượng này bằng cách dùng đại lượng $\varepsilon n/(n^2+2)^2$ thay cho ε trong phương trình (2.5). Về nguyên tắc thì ở các nồng độ bé hơn 0,01M thì phần hiệu chỉnh này không đáng kể.

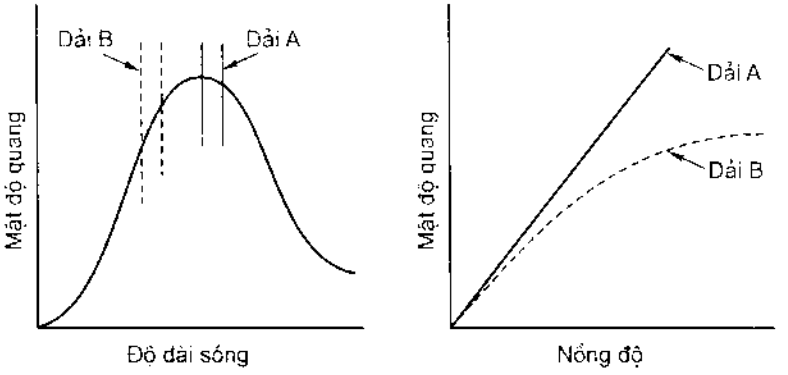
*4. Các nguyên nhân hóa học của sự lệch*

Các sự lệch biểu kiến khỏi định luật Bia thường xuất hiện do có sự liên hợp hay phân li các phân tử hay do có sự tương tác một chất hấp thụ với dung môi. Một ví dụ cổ điển là dung dịch không đệm của kali đicromat trong đó tồn tại cân bằng sau :

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

Ở phần lớn các bước sóng thì các hệ số hấp thụ phân tử của ion đicromat và ion cromat khác nhau rõ rệt. Do vậy độ hấp thụ chung của bất kì dung dịch nào cũng phụ thuộc

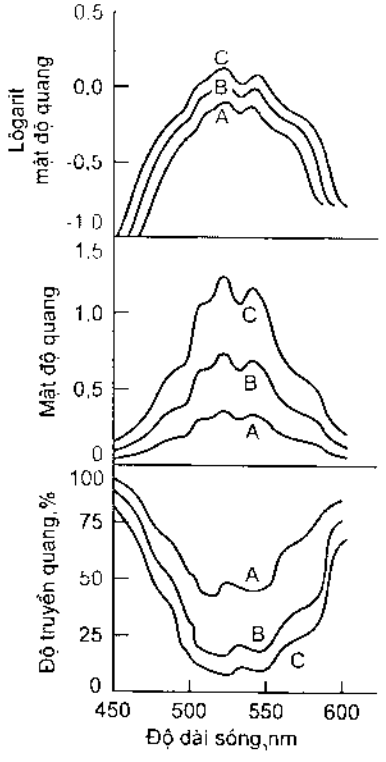
C28.328.




HÌNH 2.4. Ảnh hưởng của độ không đơn sắc của bức xạ lên sự phù hợp với định luật Bia. Đối với dải A quan sát được một sự lệch không lớn vì $\varepsilon$ thay đổi không đáng kể ở trong dải. Đối với dải B các sự lệch là đáng kể vì $\varepsilon$ trong vùng này chịu một sự thay đổi đáng kể.

vào mối tương quan các nồng độ của các dạng đime và monome. Tuy nhiên mối tương quan này bị thay đổi đáng kể khi pha loãng gây ra sự lệch đáng kể khỏi sự phụ thuộc tuyến tính giữa mật độ quang và nồng độ chung của crom. Mặt khác mật độ quang gây ra do ion dicromat vẫn tỉ lệ thuận với nồng độ phân tử của nó và điều này cũng đúng cho ion cromat. Sự kiện này dễ dàng được minh họa bằng cách đo sự hấp thụ của dung dịch axit mạnh hay một dung dịch kiềm mạnh ở đấy chỉ chủ yếu tồn tại một dạng. Thực vậy, các độ lệch của hệ này khỏi định luật Bia là biểu kiến hơn là thực vì chúng chỉ xuất hiện do kết quả chuyển dịch cân bằng hóa học. Các sự lệch này cũng có thể dễ dàng được dự đoán nếu biết được các hằng số cân bằng của các phản ứng và các hệ số hấp thụ phân tử của các ion đicromat và cromat.

– *Các nguyên nhân lệch dụng cụ :* Sự tuân theo nghiêm ngặt định luật Bia đối với một hệ hấp thụ chỉ quan sát được khi dùng bức xạ điện từ đơn sắc. Sự kiện này cũng là một hạn chế nữa của định luật. Trên thực tế đối với các phép đo hấp thụ ít khi người ta nhận được bức xạ hoàn toàn đơn sắc và độ không đơn sắc của chùm BXĐT có thể dẫn đến các sự lệch khỏi định luật Bia.




HÌNH 2.5. Các phương pháp biểu diễn các số liệu quang phổ. Tỉ số các nồng độ của các mẫu : A : B : C = 1 : 2 : 3.

Thực nghiệm cho thấy rằng các độ lệch khỏi định luật Bia gây ra bởi độ không đơn sắc của chùm BXĐT là không đáng kể ở điều kiện nếu bức xạ được dùng không bao trùm vùng phổ trong đó quan sát được sự thay đổi đột ngột độ hấp thụ khi thay đổi độ dài sóng. Hình 2.5 minh họa cho sự khẳng định này.

*Các phổ hấp thụ*

Mối quan hệ giữa sự hấp thụ và tần số hay độ dài sóng của bức xạ thường dùng làm đặc trưng của các hợp chất hóa học. Sự biểu diễn đồ thị của mối quan hệ này được gọi là phổ hấp thụ. Trên đồ thị này các giá trị của tần số, các số sóng hay độ dài sóng thường được đặt trên trục hoành. Về nguyên tắc, các tung độ tương ứng với độ truyền quang (hay độ truyền quang tương đối ở dạng phần trăm), mật độ quang hay logarit mật độ quang.

Các nhà hóa lí thường dùng tần số hay số sóng để ở trục hoành vì giữa các đại lượng này và năng lượng có sự phụ thuộc tuyến tính. Ngược lại, các nhà hóa học thường dùng độ dài sóng thể hiện ở đơn vị nanomet (n.m) hay amstrong (Å) để biểu diễn phổ trong vùng tử ngoại (UV) và khả kiến (Vis).

Hình 2.5 minh họa ba phương pháp khác nhau của sự biểu diễn các phổ của ba dung dịch kali pemanganat. Tỉ số các nồng

độ trong các dung dịch là 1 : 2 : 3. Cần lưu ý rằng trong trường hợp này khi trên trục hoành để mật độ quang ta quan sát được sự khác nhau cực đại của các phổ trong các vùng với mật độ quang cao (0,8 → 1,3) và độ truyền quang thấp (< 20%). Ngược lại, các đường cong độ truyền quang khác nhau đáng kể trong khoảng 20 – 60%. Trên các đường cong logarit các chi tiết của phổ khó phân biệt nhưng sự biểu diễn của phương pháp này đặc biệt thuận lợi để so sánh sự hấp thụ của các dung dịch với nồng độ khác nhau. Vì các đường cong được phân bố trên các khoảng cách bằng nhau ở trục tung độc lập với bước sóng.

## BÀI TẬP

1. Hãy tính tần số (Hz) và số sóng ($cm^{-1}$) đối với :
   a) Bức xạ Rơnghen đơn sắc với độ dài sóng 9,0Å.
   b) Các đường phổ của natri ở 589 nm.
   c) Cực đại hấp thụ trong phổ hồng ngoại ở 12,6$\mu$m.
   d) Chùm vi sóng với độ dài sóng 200cm.
2. Hãy tính năng lượng các photon của mỗi dạng bức xạ ở bài tập 1 trong đơn vị ec/photon.
3. Hãy biểu diễn mật độ quang trong đơn vị phần trăm độ truyền quang.
   *a) 0,064 *b) 0,765 *c) 0,318 ; d) 0,209 đ) 0,437 ; e) 0,413
4. Hãy chuyển các số liệu của phép đo độ truyền quang sang mật độ quang.

| | |
|---|---|
| *a) 19,4% | d) 4,51% |
| *b) 0,863 | đ) 0,100 |
| *c) 27,2% | e) 79,8% |

**5.** Hãy dùng các số liệu dẫn ra trong bảng để tính các đại lượng còn trống trong bảng.

| *Mật độ quang A* | *Hệ số hấp thụ phân tử ε* | *Bề dày của lớp, cm* | *Nồng độ* |
|---|---|---|---|
| a) 0,547 | | 1.00 | $3.64.10^{-5}$M |
| b) | 3.688 | 2.50 | 6,51 $\mu$g/ml (khối lượng mol 200) |
| c) 0,229 | $2.96.10^{3}$ | | $3.86.10^{-5}$ M |
| d) 0,477 | 6121 | 1.00 | M |
| đ) 0,581 | $4.27.10^{3}$ | 1.50 | $\mu$g/ml (khối lượng mol 254) |

***6.** Dùng các số liệu dẫn ra, hãy tính các đại lượng còn trống trong bảng.

| *Mật độ quang A* | *Hệ số hấp thụ phân tử ε* | *Bề dày của lớp, cm* | *Nồng độ* |
|---|---|---|---|
| a) 0,345 | | 2,00 | $4.25.10^{-4}\mu$ |
| b) | $3.70.10^{1}$ | 1,75 | 1,20 $\mu$g/ml (khối lượng mol 325) |
| c) 0,176 | $5,20.10^{3}$ | | $2,26.10^{-5}$ M |
| d) 0,982 | $2,75.10^{4}$ | 0,980 | $\mu$g/ml |
| đ) 0,634 | $2,98.10^{4}$ | 2,00 | (khối lượng mol 184) |

**7.** Hệ số hấp thụ phân tử được biểu diễn trong đơn vị nào nếu nồng độ được biểu diễn trong :

*a) $\mu$g/ml.

b) phần trăm khối lượng – thể tích.

**8.** Độ truyền quang của dung dịch $KMnO_4$ với nồng độ 4,48$\mu$g/ml được đo trong cuvet có bề dày 1,00 cm ở 520 nm bằng 0,309. Hãy tính hệ số hấp thụ phân tử $KMnO_4$.

***9.** Độ truyền quang của dung dịch với nồng độ chất 3,75 mg trong 100 ml được đo ở 480 nm trong cuvet có bề dày 1,5 cm bằng 39,6%. Hãy tính hệ số hấp thụ phân tử của chất này.

**10.** Độ truyền quang của dung dịch với nồng độ 10,1 $\mu$g/ml của một chất được đo trong cuvet có bề dày 1,25 cm bằng 21,6%. Hãy tính hệ số hấp thụ phân tử của chất.

***11.** Hệ số hấp thụ phân tử gam của phức Bitmut (III) với thiourê bằng $9,3.10^3$ $l.cm^{-1}.mol^{-1}$ ở 470 n.m.

a) Mật độ quang của một dung dịch phức có nồng độ $6,2.10^{-5}$M được đo ở 470 nm trong cuvet có bề dày 1,00cm là bao nhiêu ?

b) Độ truyền quang của dung dịch này trong % là bao nhiêu ?

c) Nồng độ của phức trong dung dịch để mật độ quang bằng giá trị đã tìm được trong phần a ở 470 nm và bề dày của lớp 5,00 cm là bao nhiêu ?

**12.** Hệ số hấp thụ phân tử của phức $FeSCN^{2+}$ ở 580 nm (trong cực đại hấp thụ) bằng $7,00.10^3$ $l.cm^{-1}.mol^{-1}$. Hãy tính :

a) Mật độ quang một dung dịch $2,50.10^{-5}$ M của phức được đo ở 580 n.m trong cuvet có bề dày 1,00 cm.

b) Mật độ quang của dung dịch với nồng độ lớn hơn 2 lần trong phần a.

c) Độ truyền quang của dung dịch với nồng độ có chỉ ra trong phần a và b.

d) Mật độ quang của dung dịch với độ truyền quang bé hơn hai lần độ truyền quang của dung dịch trong phần a.

***13.** Người ta thêm một lượng thừa KSCN vào 25,0ml dung dịch chứa 3,8 $\mu$g/ml sắt (III) và pha loãng cho đến thể tích cuối cùng là 50,0 ml. Mật độ quang của dung dịch nhận được được đo ở 580 n.m trong cuvet có bề dày 2,50cm là bao nhiêu ? Hệ số hấp thụ phân tử xem trong bài tập 12.

**14.** Kẽm (II) với ligan L tạo ra sản phẩm hấp thụ mạnh ở 600 nm. Ở một lượng thừa lớn L (gấp 5 lần) mật độ quang chỉ phụ thuộc vào nồng độ cation. Kẽm và L không hấp thụ ở 600 n.m. Mật độ quang của dung dịch chứa $1,60.10^{-4}$M kẽm (II) và $1,00.10^{-3}$M L đo trong cuvet có bề dày 1,00 cm ở 600 n.m bằng 0,464.

Hãy tính :

a) Độ truyền quang (T%) của dung dịch này.

b) Độ truyền quang (T%) của dung dịch này ở bề dày bằng 2,50 cm.

c) Bề dày của lớp cần để cân bằng mật độ quang của dung dịch (a) với mật độ quang của dung dịch với nồng độ của phức $4{,}00.10^{-4}$ M và bề dày của lớp 3,00 cm.

ĐÁP SỐ

**1.** a) $\nu = 3{,}3.10^{17}$ Hz, $\sigma = 1{,}11.10^{7}$ $cm^{-1}$

b) $\nu = 2{,}38.10^{13}$ Hz, $\sigma = 794$ $cm^{-1}$

**3.** a) 86,3% ; b) 48,1% ; đ) 1,00

**4.** a) 0,712 ; b) 0,565 ; đ) 1,00

**6.** a) 406 ; b) 0,239 ; c) 1,50 cm ; d) $3{,}64.10^{-5}$ M; đ) $1{,}96.10^{-4}$%

**7.** a) $cm^{-1}.l.mg^{-1}$

**9.** $1{,}57.10^{3}$

**11.** a) 0,577 b) 26,5% c) $1{,}24.10^{-5}$ M

**13.** 0,595

## 2.2. MÁY ĐO VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PHỔ HẤP THỤ

Trong phần này sẽ xét về máy đo phổ hấp thụ của bức xạ tử ngoại (UV) và khả kiến (Vis). Ngoài ra ta còn lưu ý về những sự giống nhau và khác nhau trong kĩ thuật đo và trong cấu trúc các máy được dùng đối với các vùng khác nhau của phổ.

### 2.2.1. Các bộ phận chính của các máy đo phổ hấp thụ

Không phụ thuộc vào vùng phổ, các máy đo độ truyền quang và độ hấp thụ của các dung dịch bao gồm 5 bộ phận cơ bản :

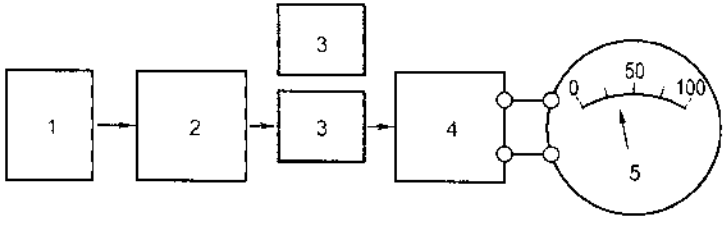
1. Nguồn bức xạ năng lượng ổn định.

2. Cấu trúc để tách ra một vùng giới hạn của các bước sóng.

3. Các cuvet trong suốt chứa mẫu và dung môi.

4. Đêtectơ hay máy cấu tạo có nhiệm vụ chuyển năng lượng bức xạ thành tín hiệu đo được, thường là tín hiệu điện.

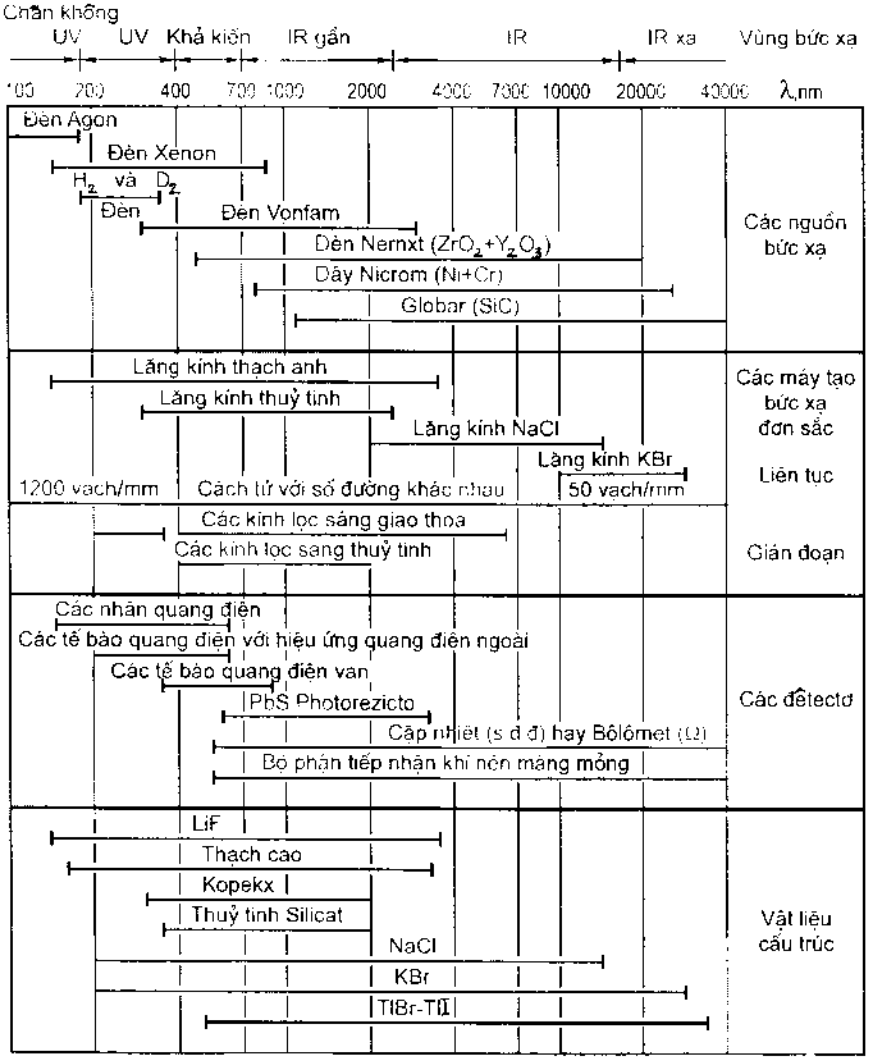
5. Bộ phận chỉ thị của tín hiệu. Trên sơ đồ (Hình 2.6) có chỉ ra thứ tự phân bố các bộ phận này.




HÌNH 2.6. Các bộ phận chính của các máy đo độ hấp thụ của bức xạ
1. Nguồn bức xạ ; 2. Máy tạo bức xạ đơn sắc ; 3. Dung dịch thử và dung môi ; 4. Máy cấu tạo ; 5. Chỉ thị của tín hiệu.

Bộ phận chỉ thị của tín hiệu của phần lớn các máy đo phổ hấp thụ được bố trí một thang đo có chia từ 0 đến 100 các đơn vị tuyến tính. Thang trực tiếp cho biết độ truyền quang ở dạng %. Khi đã để cấu trúc chỉ thị ở điểm không với cửa đóng, không cho phép bức xạ chiếu vào đêtectơ. Bộ phận chỉ thị được điều chỉnh ở giá trị 100 bằng cách đặt trên đường đi của chùm sáng một dung dịch trắng ; Người ta thực hiện sự điều chỉnh bằng cách thay đổi cường độ của nguồn hay bằng cách tăng tín hiệu của đêtectơ.

Nếu trên đường đi của chùm bức xạ ta đặt một cuvet với một dung dịch thử, chỉ thị chỉ ra độ truyền quang (T%) ở điều kiện là đêtectơ phản ứng một cách tuyến tính lên sự thay đổi cường độ của bức xạ. Tất nhiên là chỉ thị cũng có thể được chuẩn theo thang logarit, trực tiếp chỉ ra mật độ quang.




HÌNH 2.7. Những bộ phận chính và các vật liệu được dùng trong các máy quang phổ (Hình giản ước của giáo sư A.R Armxtrong)

Độ phức tạp của các bộ phận riêng của các máy đo phổ hấp thụ phụ thuộc vào vùng bước sóng và vùng sử dụng của các số liệu. Tuy nhiên, độc lập với mức độ phức tạp của máy thì các chức năng của mỗi bộ phận được giữ nguyên. Trên hình 2.7 có đưa ra các chi tiết của các bộ phận được dùng nhiều nhất đối với một vùng phổ xác định.

Để đo độ hấp thụ trong vùng phổ khả kiến có ba loại máy theo độ phức tạp là : các máy so màu bằng mắt, các máy so màu quang điện và các máy quang phổ. Việc đo độ hấp thụ trong các vùng phổ tử ngoại (UV) và hồng ngoại (IR), trong nhiều trường hợp được thực hiện trên các máy quang phổ.

### 2.2.2. Các máy so màu bằng mắt

Trong các máy so màu bằng mắt thì mắt là đêtectơ còn máy cấu tạo và đêtectơ tín hiệu là não của con người. Tuy nhiên mắt và não chỉ có khả năng so sánh màu ; chúng không có khả năng cho thông báo về giá trị của cường độ tương đối của hai chùm sáng và thực vậy về mặt độ quang. Do vậy trong phương pháp so màu bằng mắt đòi hỏi phải có một hay một vài chất chuẩn để so sánh màu của chúng với màu của các dung dịch cần phân tích.

Các phương pháp so màu bằng mắt đơn giản nhất là việc so màu của mẫu với màu của một dãy chất chuẩn để tìm ra màu bằng nhau (tức có nồng độ chất cần xác định như nhau). Để đạt được mục đích này người ta thường dùng các ống nghiệm so màu Nexxler. Các máy này được chuẩn hóa sao cho bề dày của tất cả các dung dịch đều giống nhau. Ánh sáng ban ngày dùng làm nguồn bức xạ. Thường thì người ta không chú ý đến độ đơn sắc của ánh sáng.

Một phương pháp so màu bằng mắt hoàn thiện hơn dựa trên việc so sánh một dung dịch chưa biết với một dung dịch chuẩn. Trong trường hợp này cả hai dung dịch được đặt vào các ống nghiệm so màu ; bề dày của lớp dung dịch được thay đổi nhờ một thỏi trong suốt, chuẩn cho phép dịch chuyển lên trên hay

xuống dưới trong dung dịch. Người ta cân bằng màu bằng mắt và đo bề dày của lớp, sau đó tính nồng độ chưa biết. Nếu mật độ quang của hai dung dịch giống nhau, thì :

$$A_x = A_s,$$

$$\varepsilon l_x C_x = \varepsilon l_s C_s$$

Do đó :

$$C_x = C_s \cdot \frac{l_s}{l_x}$$

Ở đây x liên quan đến dung dịch chưa biết còn S liên quan đến dung dịch chuẩn. Nguyên tắc này được dùng làm cơ sở cho cấu trúc máy so màu Đubôp, máy này được trang bị một hệ quang học cho phép so sánh dễ dàng các chùm sáng chiếu đến thị kính được chia làm hai phần.

Các phương pháp so màu bằng mắt có nhiều nhược điểm. Trong các phương pháp này luôn cần một mẫu chuẩn hay nhiều mẫu chuẩn. Ngoài ra, không thể so sánh cường độ bằng mắt khi có một chất màu khác trong dung dịch. Cuối cùng, mắt của con người không được nhạy với sự thay đổi không lớn của mật độ quang như các cấu trúc quang điện. Do vậy mà không thể phát hiện được sự khác nhau về nồng độ ít hơn gần 5% (tương đối).

Mặc dầu có những hạn chế trên, các phép so màu bằng mắt có ứng dụng rộng rãi đối với các phép phân tích hàng loạt nếu các nhu cầu đối với độ chính xác không thật cao. Ví dụ có các bộ so màu chỉ thị đơn giản nhưng rất thuận tiện để xác định pH và clo trong nước ở các bể bơi ; người ta cũng tìm được các bộ để phân tích đất. Trên các thiết bị lọc thường sử dụng các thang màu để đánh giá hàm lượng Fe, Si, F, Cl trong nước uống. Khi tiến hành các phép phân tích này, người ta thêm thuốc thử tạo với một ion xác định hợp chất màu vào mẫu và so sánh màu xuất hiện với màu của một dãy hằng định của các dung dịch chuẩn hay với các thủy tinh màu. Độ chính xác có thể dao động trong các giới hạn từ 10 → 50% (tương đối) và hoàn toàn đủ cho các mục đích đặt ra.

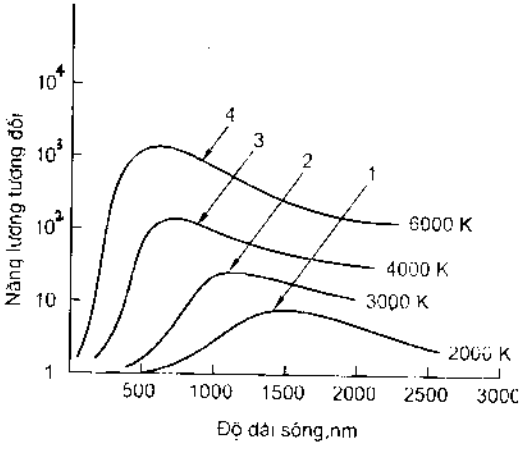
### 2.2.3. Các máy so màu quang điện

Máy so màu quang điện là một máy đơn giản, tương đối không đắt tiền để thực hiện phép phân tích bằng phương pháp hấp thụ. Sự thuận lợi và đơn giản trong cấu tạo và trong sử dụng là các ưu điểm mà các máy quang phổ phức tạp hơn không có được. Ngoài ra nếu phương pháp không cần có độ đơn sắc cao của ánh sáng (và điều này thường gặp) thì các phép phân tích trên dụng cụ này có thể được thực hiện với cùng độ chính xác như độ chính xác trên các máy phức tạp hơn.

Một máy so màu quang điện bình thường có hai chức năng được dẫn ra trên hình 2.1. Một số đặc điểm của các bộ phận này được mô tả trong các phần tiếp theo.

*1. Nguồn bức xạ*

Nguồn bức xạ hay dùng nhất trong các máy so màu quang điện (và cả trong các máy phổ trắc quang) để nhận được bức xạ vùng khả kiến là sợi chỉ của đèn vonfam mà tính chất của




HÌNH 2.8. Đường cong bức xạ của một vật đen tuyệt đối.
1. Đèn Nernxt (2000 K) ; 2. Đèn Vonfam (3000 K) ; 3. Hồ quang than chì (4000 K) ; 4. Hồ quang xenon (6000 K)

nó gần với tính chất của vật đen tuyệt đối. Những nguồn như vậy khi nung nóng cho đến sáng trắng sẽ phát ra bức xạ liên tục, bức xạ này chịu ảnh hưởng của nhiệt độ của bề mặt phát xạ hơn là của vật liệu từ đó chúng đã được chế tạo ra. Bức xạ của vật đen tuyệt đối là kết quả của các sự chuyển nguyên tử và phân tử (mỗi một bức xạ trong chúng được lượng tử hóa) được kích thích trong các chất rắn, nén chặt khi chịu tác động của năng lượng nhiệt. Việc xem xét lí thuyết bức xạ của vật đen tuyệt đối cho phép đưa ra các kết luận sau :

1) Bức xạ có cực đại phát xạ, độ dài sóng của nó tỉ lệ nghịch với nhiệt độ tuyệt đối.

2) Năng lượng chung phát ra bởi một vật đen tuyệt đối (trong một đơn vị thời gian và diện tích) phụ thuộc vào nhiệt độ ở lũy thừa bậc bốn.

3) Công suất bức xạ ở một nhiệt độ đã cho phụ thuộc vào độ dài sóng ở lũy thừa bậc năm.

Một số nguồn năng lượng ở phòng thí nghiệm tiến gần đến các tính chất của vật đen tuyệt đối. Sự phân bố năng lượng theo độ dài sóng đối với một số nguồn năng lượng được chỉ ra ở hình 2.8.

Ta lưu ý rằng khi tăng nhiệt độ thì cực đại phát xạ được chuyển vào vùng có bước sóng nhỏ hơn ; tuy nhiên, để cho nguồn kích thích bằng nhiệt phát xạ được một phần năng lượng đáng kể trong vùng tử ngoại thì phải cần có các nhiệt độ rất cao.

Trong nhiều máy đo hấp thụ, nhiệt độ làm việc của chỉ vonfam đạt được gần 2870 K ; phần chính của năng lượng do vậy được phát xạ trong vùng hồng ngoại. Người ta dùng các đèn với chỉ vonfam trong khoảng bước sóng từ 320 ~ 2500 n.m.

Trong vùng nhìn thấy năng lượng của đèn vonfam phụ thuộc vào hiệu thế làm việc ở lũy thừa bậc bốn. Do vậy để ổn định

nguồn bức xạ cần một sự kiểm tra nghiêm ngặt về hiệu thế. Để đạt được mục đích này người ta thường dùng các máy biến thế có hiệu thế cố định hay các máy điều chỉnh hiệu thế điện tử.

Cũng có thể cung cấp cho đèn một nguồn rất ổn định hiệu thế là một acquy (6V).

*2. Điều chỉnh độ dài sóng*

Trong các máy so màu quang điện và các máy phổ trắc quang có các cấu trúc để tách một vùng bước sóng cần cho phép phân tích. Làm việc với một vùng phổ hẹp có ba ưu điểm sau :

1) Xác suất tuân theo định luật Bia của hệ hấp thụ tăng nhanh (xem phần trước).

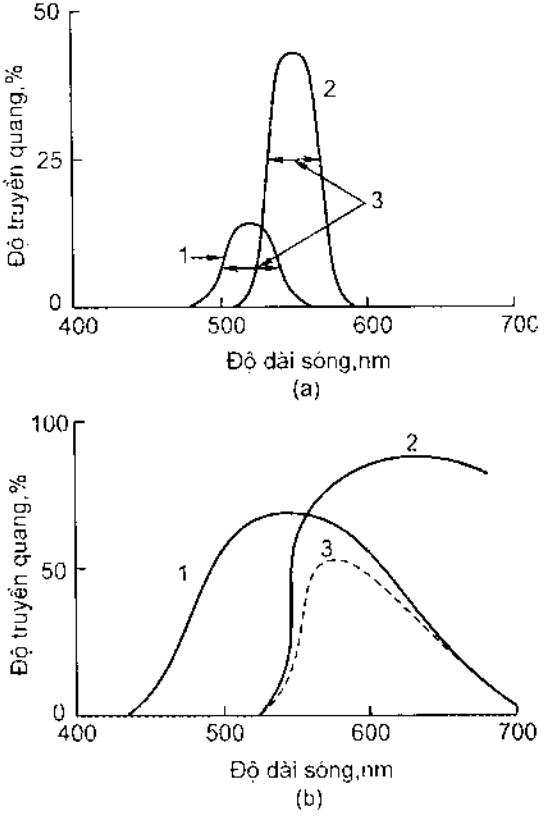
2) Tăng độ chọn lọc do chất hấp thụ trong các vùng khác của phổ cản trở ở mức độ ít hơn.

3) Nếu ở một bước sóng đã chọn sự hấp thụ lớn thì ở một sự thay đổi rất nhỏ của nồng độ cũng quan sát được một sự thay đổi lớn của mật độ quang, điều này đảm bảo cho độ nhạy cao.

Các cấu trúc để tách một phần bức xạ được chia ra hai loại. Các kính lọc sáng được dùng trong các máy so màu quang điện hấp thụ một phần lớn của phổ và truyền qua một phần tương đối hạn chế các bước sóng. Trong các máy đo phổ trắc quang người ta thường dùng các bộ phận tạo ra bức xạ đơn sắc, đây là các cấu trúc phức tạp hơn cho phép thay đổi liên tục độ dài sóng.

Nếu nguồn phát xạ một phổ liên tục thì cả quang kế đơn sắc và kính lọc cũng không có khả năng tách một bước sóng xác định ; thay cho bước sóng xác định ta nhận được một dải bao gồm một vùng phổ hẹp. Những đường cong truyền quang điển

hình của các kính lọc sáng có dẫn ra trên hình 2.9a, các cực đại trên đường cong tương ứng với độ dài sóng được chỉ ra trên máy tạo bức xạ đơn sắc, hay độ dài sóng hiệu dụng của kính lọc sáng. Độ hiệu quả của máy tạo bức xạ đơn sắc hay kính lọc sáng được xác định bằng nửa bề rộng cực đại truyền quang có nghĩa bề rộng của dải trong các đơn vị độ dài sóng ở cường độ bằng một nửa cường độ cực đại. (Hình 2.9a).




HÌNH 2.9. So sánh khả năng truyền quang của hai kính lọc và tổ hợp các kính lọc
a) 1 – Kính lọc thủy tinh màu xanh. 2 – Kính lọc giao thoa ánh sáng. 3 – Bề rộng của dải truyền quang.
b) 1 – Kính lọc màu xanh. 2 – Kính lọc màu da cam với dải truyền quang giới hạn. 3 – Tổ hợp hai kính lọc sáng.

Các kính lọc hấp thụ tách ra một chùm bức xạ bằng cách hấp thụ một phần xác định của phổ. Các kính lọc ánh sáng của các dạng hay dùng là các thủy tinh màu hay các bản thủy tinh mà ở giữa các bản này người ta đặt chất nhuộm được pha trong gelatin, ưu điểm của các thủy tinh màu là có độ bền nhiệt lớn hơn.

Nửa bề rộng cực đại truyền quang của các kính lọc hấp thụ nằm trong khoảng từ 30 → 250 nm (xem hình 2.9, b). Các kính lọc sáng với một dải rất hẹp truyền quang có khả năng giữ lại một phần lớn bức xạ cần thiết và cho qua một phần mười hay phần nhỏ hơn trong cực đại của dải. Công nghiệp sản xuất được các kính lọc thủy tinh với cực đại truyền quang trong vùng khả kiến, các kính lọc thủy tinh này không đắt tiền.

Các kính lọc ánh sáng với một dải truyền quang hạn chế được đặc trưng bằng 100% truyền quang của một vùng phổ khả kiến, độ truyền quang sau đó giảm đột ngột đến không trong phần còn lại của phổ. Bằng cách tổ hợp các kính lọc ánh sáng với dải truyền quang hạn chế và với độ truyền quang 100% có thể tách được một vùng phổ hẹp (Hình 2.9, b).

- *Các kính lọc giao thoa ánh sáng*

Như đã rút ra từ tên gọi, hoạt động của các kính lọc giao thoa ánh sáng dựa trên việc nhận được các dải tương đối hẹp của bức xạ do sự giao thoa quang học (Hình 2.9a). Các kính lọc giao thoa ánh sáng làm từ một lớp vật liệu trong suốt (Thường từ $CaF_2$ hay $MgF_2$) được đặt giữa hai bản thủy tinh mà bề mặt của chúng được phủ bằng các màng kim loại nửa trong suốt. Bề dày của lớp vật liệu xác định độ dài sóng của bức xạ đi ra, được kiểm tra chặt chẽ. Nếu dòng của chùm ánh sáng song song cắt hệ này vuông góc với bề mặt thì một phần bức xạ đi qua lớp kim loại đầu tiên, trong lúc đó thì phần thứ hai bị phản xạ. Phần đi qua của bức xạ chịu một sự phân chia lặp lại khi đi qua lớp kim loại thứ hai. Nếu chùm phản xạ sau khi phân chia lặp lại có bước sóng tương ứng của nó bị phản xạ từng phần khỏi bề mặt bên trong của lớp thứ nhất, trong pha trùng với pha của ánh sáng đi vào với cùng độ dài sóng

thì kết quả là sóng tách ra được mạnh lên trong lúc đó thì phần lớn các sóng khác ở trong đối pha thì bị triệt tiêu.

Các kính lọc giao thoa ánh sáng thường có dải truyền quang hẹp hơn (khoảng 10nm), có nghĩa có khả năng lớn hơn để tách ra một bước sóng mong muốn so với các kính lọc hấp thụ (xem hình 2.9,b). Các kính lọc giao thoa ánh sáng được sản xuất với các dải truyền quang trong khoảng từ vùng tử ngoại cho đến gần 6$\mu$m trong vùng hồng ngoại.

*3. Các cuvet đựng dung dịch thử và dung môi*

Các bình đo hay cuvet được dùng cho các phép đo quang điện thường được chế tạo từ thủy tinh, mặc dầu các cuvet chất dẻo trong suốt cũng có một số ứng dụng.

Về nguyên tắc các thành cuvet phải hoàn toàn vuông góc với chùm sáng để làm giảm sự mất mát do phản xạ. Phần lớn các máy đo được trang bị một cặp cuvet giống nhau về bề dày và các đặc tính quang học để so sánh đúng cường độ của các chùm đi qua dung dịch thử và dung dịch trắng. Thường thì bề dày của lớp trong các phép đo trong vùng khả kiến bằng 1cm ; nhiều nhà máy khác nhau sản xuất các cặp cuvet chuẩn. Người ta cũng sản xuất các cuvet có các bề dày từ 0,1cm (hay ít hơn) đến 10cm. Để giảm đi bề dày của lớp dung dịch người ta chuẩn bị các nêm trong suốt.

Với mục đích tiết kiệm dung dịch có khi người ta dùng các cuvet hình ống. Cần phải đặt chúng rất chính xác so với chùm sáng ; trong trường hợp ngược lại sự thay đổi phản xạ và bề rộng của lớp sẽ dẫn đến những kết quả sai lầm.

Độ tin cậy của phép đo phụ thuộc nhiều vào cách làm việc đúng với các cuvet. Dấu vân tay, mỡ và các chất bẩn khác làm thay đổi đáng kể khả năng truyền quang của chúng. Do vậy mà nhất thiết phải làm sạch cuvet trước và sau khi dùng ; ở đây không được chạm các ngón tay vào bề mặt của các thành cuvet. Các cuvet không bao giờ được sấy trong lò hay hơ trên ngọn lửa. Điều này có thể làm hỏng cơ học hay thay đổi bề dày của cuvet. Các cuvet thường phải được chuẩn hóa có hệ thống so với nhau nhờ dung dịch so sánh.

ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
THƯ VIỆN
621.382

*4. Các đêtectơ bức xạ*

Để biến đổi năng lượng bức xạ thành năng lượng điện trong các máy so màu quang điện người ta dùng các cấu trúc điện quang, đó là các tế bào quang điện hay các nhân quang điện.

Đêtectơ của bức xạ cần phải tác động lên bức xạ trong một vùng rộng của các bước sóng. Ngoài ra, nó cần phải nhạy đối với bức xạ có cường độ không lớn, và phản ứng nhanh với bức xạ cho tín hiệu điện, có thể dễ dàng được khuếch đại lên và có mức độ tương đối thấp của phông*.

Cuối cùng, một điều quan trọng là làm sao cho tín hiệu nhận được tỉ lệ thuận với cường độ của chùm sáng đến, có nghĩa là :

$$G = I.k' + k'' \text{ .} \qquad (2.12)$$

Ở đây G – tín hiệu điện của đêtectơ trong các đơn vị cường độ dòng điện, điện trở hay hiệu thế. Hằng số k' là số đo độ nhạy của đêtectơ trong các đơn vị của tín hiệu điện trên một đơn vị cường độ bức xạ. Đối với nhiều đêtectơ thì đặc trưng bởi sự xuất hiện một tín hiệu hằng định, không lớn gây ra bởi dòng tối k'' khi không có bức xạ. Các máy với các đêtectơ có dòng tối về nguyên tắc được trang bị bằng một điện thế kế cho phép nhờ một tín hiệu ngược lại dẫn giá trị k'' đến không. Do vậy trong nhiều trường hợp :

$$I = \frac{G}{k'} \qquad (2.13)$$

và

$$I_o = \frac{G_o}{k'} \qquad (2.14)$$

Ở đây G và $G_o$ là các tín hiệu điện của đêtectơ khi bức xạ đi qua các dung dịch thử và dung dịch trắng tương ứng. Thay

---

* Phông trong các máy điện tử được gây ra bởi những thăng giáng ngẫu nhiên không lớn quan sát được trong các nguồn tín hiệu, đêtectơ, khuếch đại hay cấu trúc tính. Những thăng giáng này được gây ra bởi dao động, các sai số của thiết bị điện làm việc từ lưới điện, bởi các sự biến đổi nhiệt độ và các dao động tần số hay hiệu thế của nguồn cung cấp.

các phương trình (2.13) và (2.14) vào phương trình định luật Bia ta có :

$$\lg \frac{I_o}{I} = \lg \frac{k'G_o}{k'G} = \lg \frac{G_o}{G} = A \qquad (2.15)$$

– *Các tế bào quang điện với lớp khép lại hay các tế bào quang điện van*

Các tế bào quang điện van được cấu tạo từ điện cực đồng hay sắt trên đó có đưa vào một vật liệu bán dẫn, ví dụ oxit đồng (I) hay selen. Bề mặt của chất bán dẫn được phủ bằng một màng trong suốt từ vàng, bạc hay chì, màng này dùng làm điện cực thứ hai hay điện cực thu nhận ; tất cả hệ được bảo vệ bằng một vỏ bọc trong suốt. Bề mặt bên trong giữa màng kim loại và chất bán dẫn dùng để làm bản chắn cho các electron. Khi chiếu sáng thì một số electron trong lớp chất bán dẫn có một năng lượng đủ để vượt qua bản chắn và thâm nhập vào màng kim loại. Nếu nối màng với bản theo một phía khác của lớp bán dẫn bằng một sợi chỉ bên ngoài và nếu điện trở không hoàn toàn lớn thì xuất hiện dòng điện. Thường thì dòng điện này đủ lớn để có thể đo nó bằng một điện kế hay một microampe kế ; nếu điện trở của mạch ngoài nhỏ, lực của dòng điện tỉ lệ thuận với cường độ của bức xạ chiếu đến tế bào quang điện. Về nguyên tắc các dòng cỡ 10 – 100 $\mu$A xuất hiện.

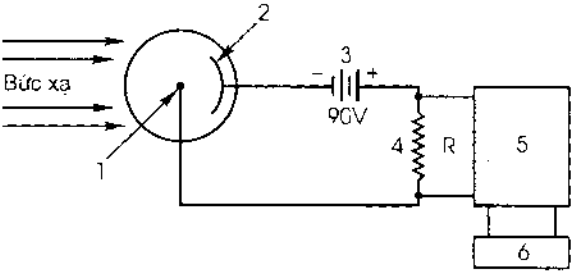
Các tế bào quang điện với lớp khép lại chủ yếu được sử dụng để tiếp nhận và đo bức xạ khả kiến. Độ nhạy của tế bào quang điện van bình thường cực đại ở 550nm và giảm liên tục cho đến 10% so với giá trị cực đại ở 250 và 750nm. Độ nhạy quang phổ của một tế bào quang điện và mắt người rất gần nhau.

Tế bào quang điện van là một cấu trúc thô có độ nhạy nhỏ để đo cường độ bức xạ. Mặc dầu vậy nó cũng có ưu điểm vì nó không đòi hỏi một nguồn bên ngoài để nuôi. Ma sát trong thấp không gây khó khăn cho sự tăng tín hiệu của nó. Do vậy mà tế bào quang điện van đảm bảo cho tín hiệu đo được nhanh ở cường độ chiếu mạnh. Nó có nhược điểm do khá nhậy ở

cường độ bức xạ nhỏ. Cuối cùng, các tế bào quang điện với lớp khép lại bị "mệt mỏi" – quan sát được sự yếu đi tín hiệu khi có một sự chiếu lâu dài ; nhược điểm này ở một mức độ đáng kể có thể loại trừ bằng cách đưa vào hệ một điện thế kế phù hợp và chọn đúng các điều kiện thực nghiệm.

*– Các tế bào quang điện chân không hay các tế bào quang điện với hiệu ứng quang điện ngoài*

Dạng thứ hai của các cấu trúc quang điện là các tế bào quang điện với hiệu ứng quang điện ngoài bao gồm từ một catot nửa hình ống và một anot dây được đặt giữa một bình chân không. Bề mặt lõm của catôt được phủ một lớp vật liệu nhạy ánh sáng và phát ra các electron dưới tác dụng của bức xạ.




HÌNH 2.10. Sơ đồ một tế bào quang với hiệu ứng quang điện ngoài và mạch phụ.
Dòng điện nhận được gây ra sự giảm hiệu thế dọc theo điện trở R ; dòng điện tăng lên và được đo nhờ bộ phận chỉ thị.
1 – Chỉ anot ; 2 – Catot nhạy quang. 3 – Acquy (90V) ; 4 – Điện trở R ; 5 – Khuếch đại ; 6 – Bộ phận chỉ thị.

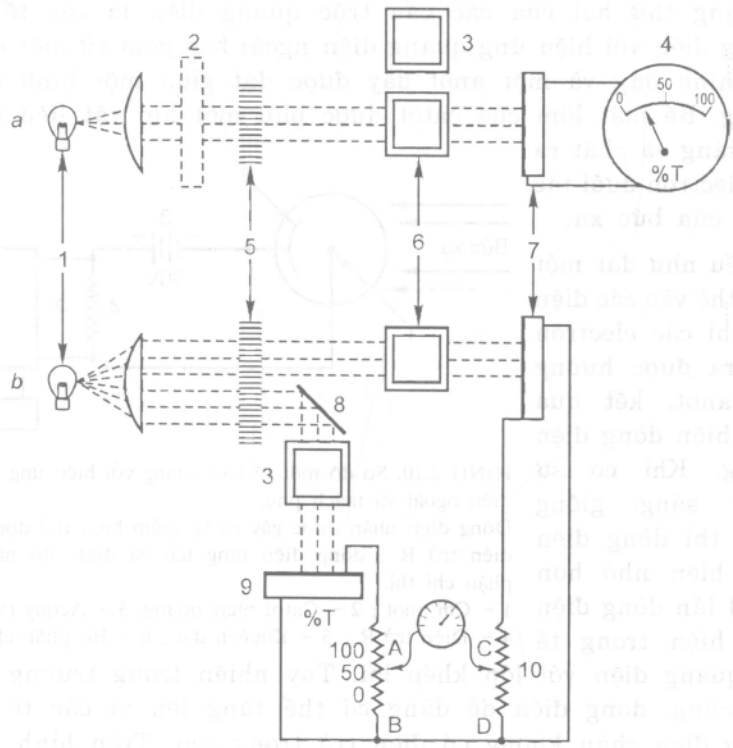
Nếu như đặt một hiệu thế vào các điện cực thì các electron bắn ra được hướng đến anot, kết quả xuất hiện dòng điện quang. Khi có sự chiếu sáng giống nhau thì dòng điện xuất hiện nhỏ hơn gần 4 lần dòng điện xuất hiện trong tế bào quang điện với lớp khép lại. Tuy nhiên trong trường hợp cuối cùng, dòng điện dễ dàng có thể tăng lên vì các tế bào quang điện chân không có điện trở trong cao. Trên hình 2.10 có đưa ra sơ đồ của một tế bào quang điện với hiệu ứng quang ngoài.

Cần có một hiệu thế gần 90V đặt trên các điện cực để đảm bảo có sự tỉ lệ thuận giữa số electron phát ra bởi một catot nhạy ánh sáng và cường độ của chùm bức xạ chiếu lên nó.

Bề mặt của một catot nhạy quang của tế bào quang điện được cấu tạo từ một kim loại kiềm hay oxit của nó, có khi có sự tổ hợp với các oxit của các kim loại khác. Vật liệu của catot xác định đặc tính quang phổ của tế bào quang điện.

*5. Sơ đồ máy so màu quang điện*

Trên hình 2.11 có dẫn ra hai sơ đồ của hai máy so màu quang điện. Máy thứ nhất trong hai máy này là máy một tia




HÌNH 2.11. Sơ đồ của các máy so màu quang điện một và hai tia sáng.
a) Máy so màu quang điện một tia sáng : 1 – Đèn vonfam ; 2 – Màng di động để chuẩn hóa 100%T ; 3 – Cuvet chứa dung môi. 4 – Microampe kế ; 5 – Kính lọc ánh sáng ; 6 – Cuvet chứa dung dịch phân tích ; 7 – Tế bào quang điện với hiệu ứng quang điện ngoài.
b) Tế bào quang điện hai tia sáng ; 8 – gương ; 9 – tế bào quang điện van ; 10 – điện thế kế để chuẩn hóa 100%T.

sáng với cấu trúc để tính trực tiếp các kết quả đo bao gồm từ một đèn vonfam, các thấu kính để nhận được một chùm ánh sáng song song, một kính lọc ánh sáng và một tế bào quang điện với lớp khép lại. Dòng điện xuất hiện được ghi bằng một microampe kế mà mặt số của nó thường được trang bị bởi một thang tuyến tính với các vạch chia từ 0 đến 100. Trong một số máy khác việc chuẩn hóa ở 100% T theo dung dịch trắng được thực hiện bằng cách thay đổi hiệu thế của đèn. Trong các máy khác thì bằng cách thay đổi kích thước màn được đặt trên đường đi của chùm sáng.

Trên hình 2.11 là sơ đồ một máy so màu quang điện hai tia sáng với mạch triệt tiêu (bù trừ). Dòng sáng được phân giải nhờ gương ; một phần của nó đi qua dung dịch thử và chiếu đến tế bào quang điện van, phần thứ hai đi qua dung môi chiếu đến cùng một đêtectơ. Các dòng điện quang từ hai tế bào quang điện đi qua các điện trở thay đổi, một trong chúng là thang độ truyền quang trong các đơn vị tuyến tính từ 0 đến 100. Một điện kế nhạy dùng làm dụng cụ không liên hệ với cả hai điện trở. Nếu thế hiệu trên phần AB bằng thế hiệu trên phần CD, không có dòng điện qua điện kế, trong tất cả các trường hợp khác điện kế chỉ ra sự có mặt của dòng điện. Đầu tiên ta đặt dung môi vào cả hai cuvet, người ta để tiếp xúc A ở vạch 100, tiếp xúc C sau đó được di chuyển cho đến ngừng dòng điện chạy qua trong mạch. Thay thế cuvet đựng dung dịch trắng bằng cuvet đựng dung dịch thử sẽ dẫn đến làm giảm chùm sáng chiếu lên tế bào quang điện và thực vậy, làm giảm hiệu thế trên phần CD ; sự khác nhau này được triệt tiêu (bù trừ) bằng cách chuyển dịch tiếp xúc A vào vị trí thấp hơn. Sau khi cân bằng thì phần trăm độ truyền quang được tính trực tiếp trên thang.

Các máy so màu quang điện do công nghiệp sản xuất thường có giá hàng trăm đôla. Phần lớn trong các máy này có sơ đồ máy hai tia sáng vì trong trường hợp này sự thăng giáng chùm ánh sáng gây ra bởi các dao động hiệu điện thế sẽ được triệt tiêu.

*6. Chọn kính lọc ánh sáng cho phép phân tích trắc quang*

Về nguyên tắc các máy so màu quang điện được trang bị một bộ các kính lọc ánh sáng với độ truyền quang trong các vùng phổ khác nhau. Điều rất quan trọng là phải chọn được kính lọc ánh sáng thích hợp cho một phép phân tích đã cho vì độ nhạy của phép đo phụ thuộc trực tiếp vào các tính chất của kính lọc ánh sáng. Màu của ánh sáng được hấp thụ là màu bổ sung vào màu của chính dung dịch. Ví dụ dung dịch có màu đỏ vì nó cho qua chùm sáng không có sự thay đổi vùng màu đỏ của phổ và hấp thụ màu xanh. Chính cường độ của bức xạ màu xanh bị thay đổi cùng với sự thay đổi của nồng độ, do vậy trong trường hợp này cần phải dùng kính lọc màu xanh. Nhìn chung, trong phần lớn các trường hợp, màu của kính lọc sáng của một phép phân tích so màu cần phải là màu bổ sung cho màu của dung dịch thử. Nếu như có một số kính lọc ánh sáng với loại màu giống nhau thì cần phải chọn kính lọc sáng ở đấy sự hấp thụ ánh sáng bởi dung dịch là cực đại (hay độ truyền quang cực tiểu).

### 2.2.4. Các máy quang phổ kế

Khác với các máy so màu quang điện, trong các máy quang phổ kế dùng lăng kính hay cách tử cho phép thay đổi một cách liên tục độ dài sóng. Có các máy để đo phổ trong vùng tử ngoại và vùng hồng ngoại. Sơ đồ có tính nguyên tắc của một máy quang phổ kế thực tế không phụ thuộc vào vùng phổ.

*1. Các nguồn bức xạ*

Cũng như trong các máy so màu quang điện, trong các máy quang phổ kế người ta dùng rộng rãi đèn vonfam. Loại đèn này dùng trong các vùng phổ khả kiến, trong vùng tử ngoại gần (>320nm) và trong vùng hồng ngoại (<2,5$\mu$m).

– *Các nguồn bức xạ tử ngoại* : Một nguồn bức xạ liên tục được biết nhiều nhất là đèn hiđro hay đèn đơteri. Trong các đèn có hiệu thế cao để gây ra sự phóng điện giữa các điện cực

nhôm người ta tạo ra một hiệu thế cỡ 2000 - 6000V ; để nhận được bức xạ có cường độ cao cần phải làm lạnh đèn bằng nước. Trong các đèn có hiệu thế thấp, hồ quang tạo được giữa một sợi chỉ nung nóng được phủ một lớp oxit kim loại và một điện cực kim loại. Để giữ hồ quang dòng cố định thì cần một thế hiệu khoảng 40V.

Các đèn hiệu thế cao và hiệu thế thấp phát xạ một phổ liên tục trong khoảng từ 180 - 375n.m. Đối với các phép đo cần các cuvet thạch anh vì thủy tinh hấp thụ mạnh trong vùng này của phổ.

Trong những điều kiện làm việc giống nhau thì đèn đơteri cho bức xạ có cường độ mạnh hơn so với đèn hiđro.

Các đèn hiđro và đèn đơteri bức xạ một phổ liên tục do có sự chuyển các phân tử khí vào trạng thái kích thích. Sự trở về trạng thái ban đầu có kèm theo sự phân hủy của phân tử bị kích thích để tạo ra photon của bức xạ tử ngoại và hai nguyên tử hiđro trong trạng thái cơ bản. Năng lượng được hấp thụ tách ra ở hai dạng và chính là năng lượng động học của các nguyên tử hiđro và năng lượng photon của bức xạ tử ngoại. Năng lượng động học cung cấp cho cả hai nguyên tử hiđro không bị lượng tử hóa, do vậy mà nhận được một phổ rộng của năng lượng các photon.

- *Các nguồn bức xạ hồng ngoại* : Bức xạ hồng ngoại liên tục nhận được từ một vật rắn trơ bị nung nóng bằng một dòng điện. Lò xo từ cacbit silic được gọi là globar. Khi bị nung nóng đến 1500°C giữa hai điện cực sẽ bức xạ một năng lượng trong vùng từ 1 → 4$\mu$m. Đèn Nernst bức xạ trong khoảng 0,4 - 20$\mu$m (hình 2.7). Nó là một lò xo từ oxit ziriconi và ytri được nung nóng bằng dòng điện đến 1500°C. Để làm các nguồn bức xạ hồng ngoại người ta cũng dùng một dây lò xo nóng đỏ.

*2. Các máy tạo bức xạ đơn sắc*

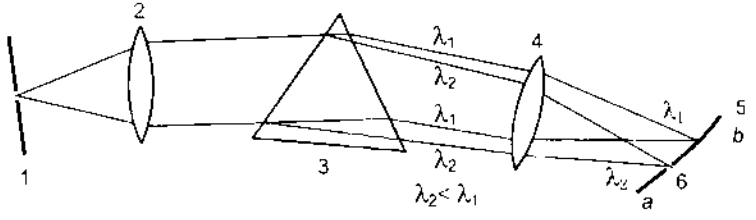
Máy tạo bức xạ điện từ đơn sắc làm nhiệm vụ phân bức xạ thành các sóng thành phần có độ dài khác nhau. Một hệ gồm

các thấu kính, gương và các khe hở có liên quan đến bộ phận phân giải được hướng tới bức xạ với một độ dài sóng cần thiết từ máy tạo bức xạ đơn sắc đến đêtectơ của dụng cụ. Vật liệu từ đó điều chế ra các chi tiết của máy tạo bức xạ đơn sắc cho qua bức xạ, xác định khả năng đo trên máy quang phổ kế trong một vùng phổ xác định.

Trên hình 2.7 có chỉ ra những vật liệu hay dùng nhất và vùng truyền quang của nó.

– *Các máy tạo bức xạ điện từ đơn sắc bằng lăng kính*

Trên hình 2.12 có dẫn ra sơ đồ một máy tạo bức xạ điện từ đơn sắc Bunzen trên đó sự phân giải được thực hiện bằng lăng kính chuẩn.

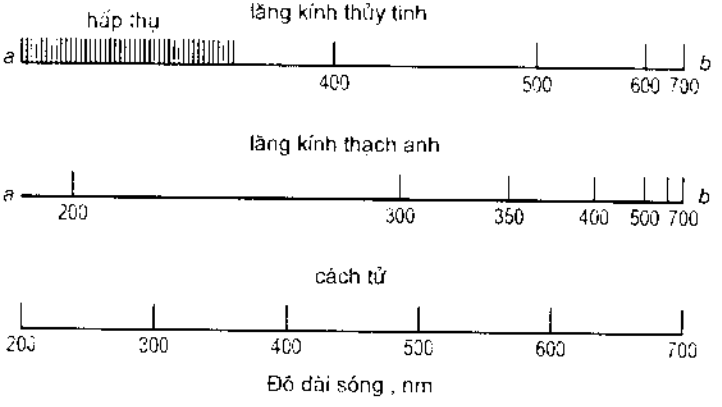



HÌNH 2.12. Máy tạo ánh sáng bức xạ đơn sắc bằng lăng kính
1 – Khe vào ; 2 – Thấu kính tập hợp ; 3 – Lăng kính ; 4 – Thấu kính tiêu điểm ; 5 – Mặt phẳng tiêu điểm ; 6 – Khe ra.

Bức xạ đi qua khe vào được tập hợp vào thấu kính thành chùm tia song song và sau đó chiếu đến bề mặt của lăng kính dưới một góc xác định. Trên cả hai mặt của lăng kính xảy ra sự khúc xạ, bức xạ phân giải sau đó được tập trung trên một mặt phẳng hơi lõm trên đó có phân bố khe ra. Bằng cách quay lăng kính có thể hướng bức xạ với độ dài sóng cần thiết vào khe này.

Tia bức xạ ra khỏi máy tạo bức xạ đơn sắc có dạng khe có nghĩa hình chữ nhật hẹp hay một đường thẳng. Sự phân bố theo các độ dài sóng giữa đường này tương tự như đã dẫn ra trên hình 2.9,a. Nửa bề rộng truyền quang càng nhỏ khi đáy của lăng kính càng lớn. Để tránh được các phần thừa của dải

và giữ được nửa bề rộng tối thiểu truyền quang, trong cấu trúc của máy tạo bức xạ đơn sắc người ta thường dùng lăng kính Littrov. Có thể nhận được một lăng kính như vậy nếu cắt đôi lăng kính vẽ trên hình 2.12 dọc theo trục thẳng đứng. Sau đó người ta phủ mặt sau bằng bạc, sao cho bức xạ đi vào và đi ra qua cùng một bề mặt, kết quả cũng đạt được một mức phân giải như khi có sự đi qua một lăng kính đầy đủ. Trên hình 2.13 có dẫn ra một máy tạo bức xạ đơn sắc trên đáy của lăng kính Littrôv.




HÌNH 2.13. Các đặc tính phân giải của ba dạng máy tạo bức xạ điện tử đơn sắc

Phần lớn các máy tạo bức xạ đơn sắc được cung cấp bằng một khe cơ động cho phép điều chỉnh độ rộng của dải truyền quang. Ở một khe hẹp thì nửa bề rộng của dải truyền quang bị giảm đi nhưng cường độ của bức xạ đi ra cũng bị giảm đi. Do vậy, nửa bề rộng tối thiểu của dải thường được giới hạn bởi độ nhạy của đêtectơ.

Ở một khe đã được điều chỉnh thì nửa bề rộng của dải truyền quang của một máy tạo ánh sáng đơn sắc dùng lăng kính tăng một cách liên tục với sự tăng lên độ dài sóng của bức xạ, vì hệ số khúc xạ của bất kì vật liệu nào của lăng kính cũng bị giảm đi trong vùng sóng dài. Ví dụ, nửa bề rộng của dải truyền quang của một máy tạo bức xạ đơn sắc trong các máy phổ

thường dùng bằng 1,5nm trên một milimét khe hở ở 250nm và 50nm ở 700nm. Do vậy, để nhận được phổ ở bề rộng đã điều chỉnh của dải (và điều này thường đòi hỏi) cần giảm liên tục bề rộng khe của máy tạo bức xạ đơn sắc theo sự tăng độ dài sóng.

Trong vùng nhìn thấy thủy tinh phân giải ánh sáng hiệu quả hơn thạch anh ; nhưng việc sử dụng máy tạo ánh sáng đơn sắc với quang học thủy tinh bị giới hạn bởi vùng khả kiến do thủy tinh hấp thụ bức xạ tử ngoại.

Để so sánh các lăng kính thủy tinh và thạch anh ở hình 2.13 cơ chỉ ra sự phân bố (hay sự phân giải) của bức xạ từ nguồn với bức xạ không liên tục dọc theo đường ab (Hình 2.12).

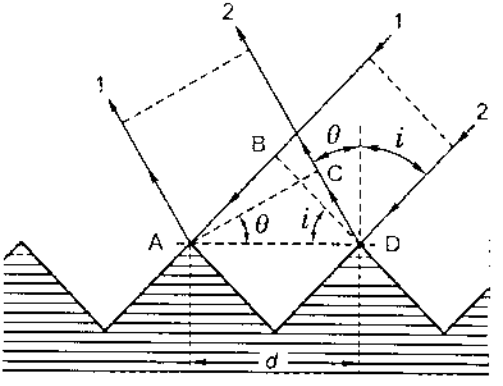
Đối với vùng hồng ngoại trong đó thủy tinh và thạch anh không trong suốt thì người ta chế tạo các lăng kính từ các vật liệu như natri clorua, liti florua, canxi florua hay kali bromua (xem hình 2.2). Những chất này chịu sự phân hủy cơ học và tương tác của hơi nước, do vậy, làm việc với chúng cần phải có những biện pháp đề phòng.

– *Các máy tạo bức xạ đơn sắc – mạng lưới*

Sự phân giải bức xạ khả kiến, tử ngoại và hồng ngoại có thể thực hiện được bằng cách cho chùm bức xạ đi qua cách tử trong suốt hay phản xạ bức xạ từ một lưới phản xạ. Các cách tử là một cục thủy tinh hay một vật liệu trong suốt khác trên đó có vạch ra các đường song song. Cách tử thích hợp để dùng được trong các vùng khả kiến và tử ngoại có gần 6000 vạch trên một cm. Điều quan trọng là làm sao cho các vạch này được phân bố trên các khoảng cách giống nhau trên tất cả mạng lưới. Việc chế tạo một mạng lưới như vậy đòi hỏi một máy phức tạp vì vậy các máy này rất đắt tiền. Các bản sao các mạng lưới này có giá thành rẻ hơn. Một người thợ cả, có tay nghề cao tạo ra nến mạng lưới bằng tay và sau đó, người ta nhân từ nến của mạng lưới này nhiều các bản sao từ một tấm bản. Mặc dầu các bản sao được chế tạo ở nhà máy có kém hơn mẫu về chất lượng nhưng cũng thích hợp cho nhiều mục đích.

Khi có sự chiếu sáng cách tử bằng một chùm bức xạ đi qua khe thì mỗi vạch của mạng lưới sẽ trở nên một nguồn bức xạ mới. Kết quả giao thoa của nhiều chùm sáng thì bức xạ sẽ được phân giải thành các cấu phần với các độ dài sóng khác nhau. Nếu chùm bức xạ phân giải được tập trung trên một mặt phẳng ta sẽ nhận được một phổ mà dạng của nó lập lại dạng của khe vào.

Các mạng lưới phản xạ nhận được bằng cách cắt các lỗ rãnh trên bề mặt đã đánh bóng của kim loại hay bằng cách đông tụ một màng mỏng của nhôm trên bề mặt của mẫu (được chế tạo ở nhà máy) của cách tử. Như đã chỉ ra trên hình 2.14, bức xạ được phản xạ từ mỗi một phần lồi lên của mạng lưới và sự giao thoa của các chùm phản xạ sẽ gây ra sự phân giải bức xạ.



HÌNH 2.14. Sự nhiễu xạ trên mạng lưới phản xạ

*Ví dụ* : Từ hình 2.14, ta thấy rằng đường đi của chùm 1 khác đường đi của chùm 2 một đại lượng $(\overline{AB} - \overline{CD})$ , để nhận được sự giao thoa dương cần :

$$n\lambda = (\overline{AB} - \overline{CD})$$

nhưng dễ dàng có thể chỉ ra rằng :

$$\overline{AB} = d \sin i$$

(ở đây d - khoảng cách giữa lỗ rãnh, còn i - góc rơi xuống của chùm).

Tương tự $$\overline{CD} = -d \sin \theta$$

Ở đây $\theta$ - góc phản xạ, còn dấu - xuất hiện do góc phản xạ theo điều kiện có dấu ngược với dấu của góc rơi. Điều kiện giao thoa dương có thể viết như sau :

$$n\lambda = d(\sin i + \sin \theta) \qquad (2.16)$$

Phương trình (2.16) chỉ ra rằng có một vài giá trị $\lambda$ cho góc phản xạ này $\theta$. Do vậy nếu ở một góc đã cho của sự nhiễu xạ thì sóng thứ nhất (n = 1) quan sát được ở 800nm thì cũng xuất hiện sóng thứ hai ở 400nm và sóng thứ ba (ở 267nm). Thường thì sóng thứ nhất là mạnh nhất. Bằng cách phân bố phù hợp các khe hở, có thể tập hợp đến 90% năng lượng rơi trong sóng này. Các sóng có bậc cao hơn, nhìn chung có thể loại trừ nhờ một kính lọc phù hợp. Ví dụ thủy tinh hấp thụ bức xạ với các bước sóng nhỏ hơn 350nm, cắt các sóng có bậc cao hơn liên quan với sóng bậc nhất của bức xạ trong phần lớn của vùng khả kiến.

Bằng sự gạch mặt phẳng hình cầu có thể nhận được mạng lưới lõm. Mạng lưới như vậy đồng thời phân giải và tập hợp bức xạ trên khe ra bằng cách thay đổi thấu kính.

Một trong các ưu điểm của máy tạo bức xạ đơn sắc mạng lưới là ở chỗ sự phân giải dọc theo mặt phẳng tiêu điểm của khe ra hầu như không phụ thuộc vào độ dài sóng ; do vậy ở một vị trí đã cho của khe người ta nhận được các dải với cùng một nửa bề rộng không phụ thuộc vào vùng quang phổ. Trên hình (2.13) sự phân giải của một máy tạo bức xạ đơn sắc mạng lưới được so sánh với sự phân giải của hai máy tạo bức xạ đơn sắc dùng lăng kính.

- *Các máy tạo bức xạ đơn sắc đôi*

Nhiều máy tạo bức xạ đơn sắc hiện đại bao gồm từ hai cấu phần phân giải, có nghĩa hai lăng kính, hai mạng lưới hay lăng kính và mạng lưới. Sự hoàn thiện này làm giảm đáng kể bức xạ ngẫu nhiên* và đảm bảo cho sự phân chia tốt hơn và khả

* Bức xạ ngẫu nhiên là bức xạ rơi vào khe ra của máy tạo bức xạ đơn sắc do kết quả phản xạ từ các bề mặt khác nhau giữa thiết bị. Bức xạ ngẫu nhiên là không cần vì độ dài sóng của nó thường khác với độ dài sóng ta cần.

năng phân giải cao. Ngoài ra, nếu một trong các nguyên tố – mạng lưới, nguyên tố thứ hai loại được các sóng bậc cao hơn.

*3. Cuvet*

Trên hình 2.7 có chỉ ra các vật liệu được dùng để chế tạo các cuvet để dùng cho các phép đo trong các vùng phổ khác nhau.

*4. Các đêtectơ tử ngoại và các bức xạ vùng khả kiến*

Trong các máy quang phổ kế cho vùng khả kiến và tử ngoại người ta thường dùng các tế bào quang điện với hiệu ứng điện quang ngoài hay các nhân quang điện chứ không phải là các tế bào quang điện van. Các tế bào quang điện để làm việc trong vùng tử ngoại cần phải có các đầu thạch anh và silic.

Khi đo bức xạ với cường độ thấp thì các tế bào quang điện có nhiều ưu điểm so với các tế bào quang điện thường. Trên hình 2.15 có đưa ra sơ đồ một cấu trúc như vậy. Bề mặt của catôt về thành phần không khác với bề mặt catôt của tế bào quang điện phát ra các electron khi chiếu sáng. Nhân quang điện cũng chứa các điện cực phụ được kí hiệu bằng các số $1 \rightarrow 9$ trên hình 2.15 gọi là các đinot. Hiệu thế trên đinot 1 dương hơn 90V so với trên catot, do vậy mà các electron được tăng tốc theo hướng của nó. Khi đập lên đinot, mỗi một electron gây ra sự phát xạ một số electron bổ sung ; đến lượt các electron này lại hướng đến đinot 2 mà hiệu thế của nó dương hơn 90V so với hiệu thế của đinot 1. Một lần nữa cứ mỗi một electron đập lên bề mặt lại phát ra một số electron. Khi quá trình này lập lại 9 lần thì cứ mỗi một photon nhận được $10^6 \rightarrow 10^7$ electron. Tập hợp các electron này, cuối cùng hướng tới anot. Dòng điện được tăng cường nhận được này đi qua điện trở R, sau đó có thể khuếch đại bổ sung và được đo.

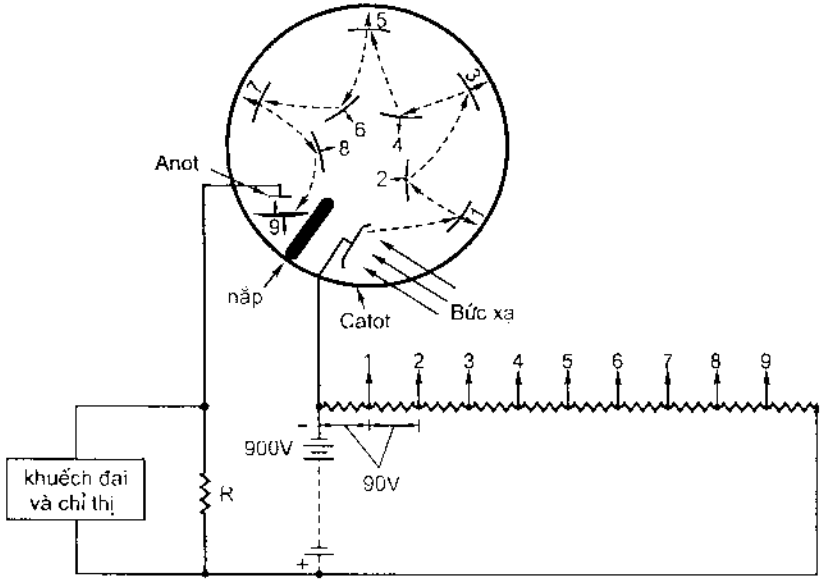
Các nhân quang điện dễ dàng bị hư hỏng do những bức xạ mạnh, do vậy chỉ có thể dùng nó để đo bức xạ có cường độ thấp. Để tránh các sự thay đổi không thuận nghịch thì cần giữ các nhân quang điện trong các vỏ bọc không cho ánh sáng đi qua và cũng tránh sự chiếu sáng đột nhiên bởi một chùm ánh sáng mạnh.

– *Các đêtecto của bức xạ hồng ngoại*

Về nguyên tắc người ta phát hiện bức xạ theo sự tăng nhiệt độ của vật đen tuyệt đối đặt trên đường của chùm sáng. Vì những thay đổi của nhiệt độ khi hấp thụ năng lượng bức xạ không đáng kể nên cần kiểm tra nghiêm ngặt nhiệt độ của môi trường xung quanh để tránh các sai số lớn.

Một trong các phương pháp xác định sự thay đổi nhiệt độ là việc sử dụng cặp nhiệt nhỏ xíu hay cấu phần nhiệt bao gồm vài cặp nhiệt. Nhờ cấu trúc này người ta đo được sức điện động xuất hiện trên đầu nối của các kim loại khác nhau.

Một dạng thứ hai của các máy đo nhiệt độ là bôlômet. Nó cấu tạo từ điện trở nhiệt (hay dây dẫn) mà điện trở của nó được thay đổi khi có sự biến đổi nhiệt độ. Trong trường hợp này đo được điện trở của đêtectơ.




HÌNH 2.15. Nhân quang điện

*6. Sơ đồ quang phổ kế*

Các quang phổ kế sản xuất trong công nghiệp là sự tổ hợp từ các phần chính được xét trong các phần trước đây và chúng khác nhau về độ phức tạp, các đặc tính làm việc và giá thành. Các máy đơn giản giá chỉ có vài trăm đô la trong lúc đó thì các máy phức tạp nhất đắt hơn hàng trăm hay hàng nghìn lần.

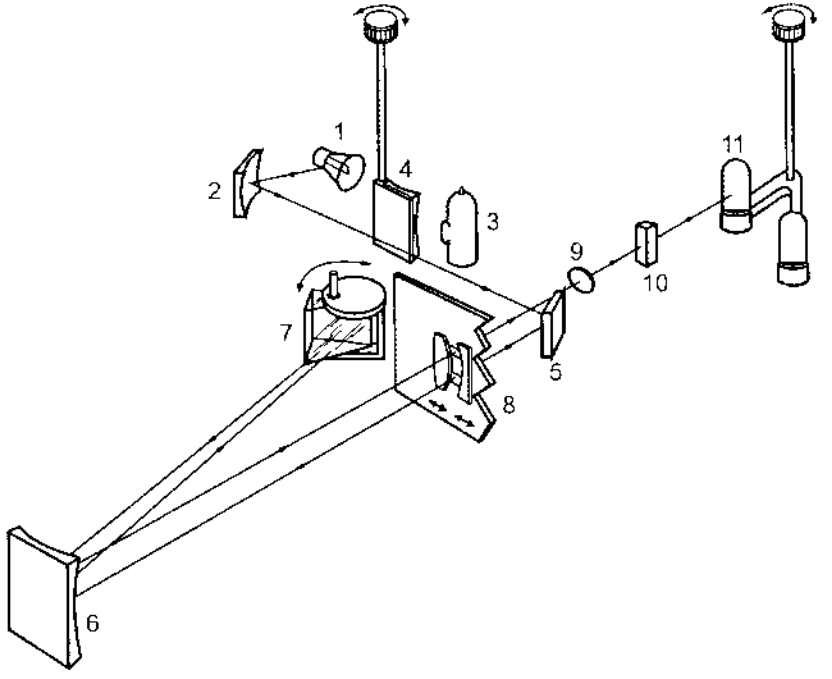
Không một máy nào có thể được xem là toàn năng mà việc chọn máy được xác định bằng loại công việc mà máy phải phục vụ để đo.

– *Các sơ đồ một và hai tia :* Các quang phổ kế cũng như các máy so màu quang điện thường có sơ đồ một tia hay hai tia. Trong các máy hai tia sáng, bằng một cách nào đó chùm sáng được chia đôi hoặc ở giữa máy tạo bức xạ đơn sắc hoặc theo lối ra khỏi máy này : một chùm đi qua dung dịch thử nghiệm và một chùm khác đi qua dung môi. Trong một số máy, người ta so sánh cường độ của cả hai chùm nhờ một hệ đôi của các đêtectơ và các bộ phận khuếch đại sao cho nhận được ngay độ truyền quang hay mật độ quang. Trong các máy khác, bức xạ của nguồn được tách ra một cách cơ học và xung ánh sáng lần lượt đi qua các dung dịch thử và dung dịch trắng. Sau đó chùm cuối cùng được cấu tạo lại và rơi vào một đêtectơ. Tín hiệu điện dạng xung của đêtectơ rơi vào hệ khuếch đại được cấu tạo theo nguyên tắc so sánh các đại lượng các xung và dẫn thông báo này trở thành các đơn vị đo truyền quang hay mật độ quang.

Vì trong các máy, người ta so sánh đồng thời hay gần như đồng thời hai tia đi qua dung môi và dung dịch thử nên phần lớn (nếu như không phải là tất cả) các thăng giáng điện nhất thời và cả các sai số ngẫu nhiên từ nguồn, đêtectơ và khuếch đại đều được triệt tiêu. Do vậy mà các nút điện của các máy so màu quang điện hai tia sáng không nhất thiết phải có chất lượng cao như các nút điện của các máy so màu quang điện một tia sáng. Tuy nhiên ưu điểm này lại bị giảm giá trị bởi sự cần thiết phải đưa vào một số lớn các chi tiết máy phức

tạp trong sơ đồ của các máy hai tia sáng. Ngoài ra, đối với các máy so màu quang điện với hai đêtectơ hay khuếch đại thì sự giống nhau các nút điện của hai hệ thống có ý nghĩa quyết định.

Các máy một tia sáng đặc biệt thuận lợi khi thực hiện các phép xác định định lượng dựa trên phép đo mật độ quang ở một bước sóng. Trong trường hợp này, sự đơn giản của máy đo và từ đây sự dễ dàng trong sử dụng là một ưu điểm đáng kể. Ngược lại, tốc độ lớn và sự tiện lợi của phép đo khi làm việc với các máy hai tia sáng là bổ ích khi tiến hành phép phân tích định tính để nhận được phổ mật độ quang phải được đo trong một khoảng rộng các bước sóng. Ngoài ra, cấu trúc máy




HÌNH 2.16. Sơ đồ quang phổ kế "Beckman" DU-2
1 - Đèn vonfam ; 2 - Gương của đèn vonfam ; 3 - Đèn hiđro hay đèn đơteri ; 4 - Gương của đèn hiđro ; 5 - Gương vào ; 6 - Gương chuẩn trực ; 7 - Lăng kính Littrôv ; 8 - Các khe ; 9 - Lăng kính hội tụ ; 10 - Cuvet với dung dịch thử hay dung dịch so sánh ; 11 - Đêtectơ.

hai tia sáng dễ dàng được thiết kế cho việc ghi tự động hóa mật độ quang liên tục thay đổi ; trong các quang phổ kế tự kí hiện đại người ta dùng hệ máy hai tia sáng để thực hiện mục đích này.

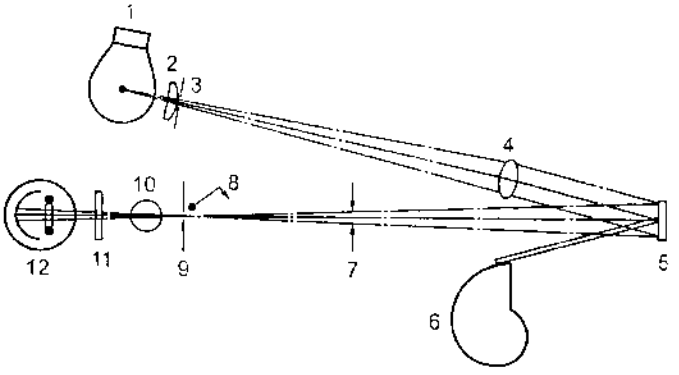
Các máy một và hai tia sáng thích hợp cho các phép đo các bức xạ khả kiến và tử ngoại. Phần cơ bản của các quang phổ kế vùng hồng ngoại do công nghiệp sản xuất đều là hệ máy hai tia sáng vì người ta thường dùng chúng để thăm dò và ghi một vùng rộng của phổ. Ở đây sẽ mô tả hai máy một tia sáng được dùng rộng rãi.

– *Các máy một tia sáng*

Trên hình 2.16 có đưa ra sơ đồ một quang phổ kế một tia sáng có chất lượng cao, máy "Beckman" DU–2. Các mẫu máy đầu tiên của các quang phổ kế loại này xuất hiện cách đây hơn bốn mươi năm về trước, đây là một trong các quang phổ kế được dùng rộng rãi nhất của loại máy một tia.

Quang phổ kế Beckman được trang bị một hệ quang học bằng thạch anh và có thể dùng máy này trong các vùng phổ khả kiến và tử ngoại. Máy được trang bị bởi các nguồn ánh sáng dễ dàng thay thế cho nhau, bởi các ống rời đơteri hay hiđro cho bức xạ trong phần phổ vùng sóng ngắn và đèn vonfam cho bức xạ trong vùng phổ khả kiến, vùng phổ hồng ngoại gần. Phản xạ từ hai gương, bức xạ đi qua khe điều chỉnh và chiếu đến máy tạo bức xạ đơn sắc. Sau khi đi qua tất cả đoạn đường của máy, bức xạ được hướng đến lăng kính Littrôv ; bằng cách điều chỉnh vị trí lăng kính có thể đưa vào khe hở phần ánh sáng có độ dài sóng cần thiết. Hệ quang học được thiết kế sao cho các chùm sáng đi vào và đi ra được phân bố dưới nhau theo chiều thẳng đứng, do vậy chùm sáng đi ra đi qua trên gương vào và chiếu vào hốc cuvet.

Trong giá đựng cuvet người ta thường để 4 cuvet hình hộp có bề dày mỗi chiều là 1cm, một trong các cuvet có thể đặt trên đường đi của chùm sáng bằng cách chuyển con trượt. Cũng có các giá đựng cuvet cho hai cuvet hình ống và các cuvet có bề dài 10 cm.




HÌNH 2.17. Sơ đồ một quang phổ kế "Spectronic - 20" (Bausch and Lomb)
1 - Đèn ; 2 - Vật kính ; 3 - Khe vào ; 4 - Thấu kính vật kính ; 5 - Mạng lưới ; 6 - Nắm đấm nhỏ ; 7 - Màn ; 8 - Nắp che ; 9 - Khe ra ; 10 - Cuvet với dung dịch phân tích ; 11 - Kính lọc sáng ; 12 - Tế bào quang điện.

Các đêtectơ được phân bố trong hốc các tế bào quang điện ; Việc kiểm tra bức xạ vào được thực hiện bằng tay nhờ nắp đậy trên đường đi của chùm sáng. Người ta thiết kế các đêtectơ thay thế nhau được - tế bào quang điện nhạy cho bức xạ màu đỏ với hiệu ứng quang điện ngoài cho vùng các bước sóng lớn hơn 625 nm và nhân quang điện cho khoảng bước sóng 190 - 625 nm. Dòng điện quang xuất hiện trong tế bào quang điện dưới tác dụng của ánh sáng đi qua một điện trở hằng định và lớn ; Sự giảm hiệu thế dọc theo ma sát này là số đo cường độ bức xạ chiếu đến đêtectơ.

Sai số các phép đo trắc quang trên các quang phổ kế Beckman là ± 0,2% độ truyền quang khi có kĩ thuật điện tử chất lượng cao. Dùng một hệ cấu trúc phù hợp thì có thể nhận được một dải phổ hẹp (với nửa bề rộng truyền quang ít hơn 0,50 nm). Máy này đặc biệt quý trong các phép nghiên cứu và các phép đo phân tích định lượng mật độ quang ở một số bước sóng giới hạn.

Quang phổ kế "Spectronic – 20" được biểu diễn sơ đồ trên hình 2.17 là một dạng máy trong đó độ chính xác của các phép đo trắc quang bị hạn chế do có sự đơn giản trong sử dụng và rẻ tiền.

Vùng bước sóng làm việc từ 350 – 650 nm, mặc dầu có thể mở rộng nó cho đến 900 nm bằng cách dùng tế bào quang điện nhạy đối với bức xạ màu đỏ. Hệ của máy tạo bức xạ đơn sắc bao gồm một lưới phản xạ, các thấu kính và hai khe hở điều chỉnh được. Vì sự phân giải mạng lưới không phụ thuộc vào độ dài sóng, trong cả vùng làm việc nhận được dải với nửa bề rộng hằng định 20 nm.

Quang phổ kế "Spectronic – 20" là một ví dụ của loại quang phổ kế một tia sáng có hệ ghi trực tiếp. Dòng điện quang được khuếch đại và được điều chỉnh bằng cách điều chỉnh thang đo dòng điện. Vì dòng điện xuất hiện tỉ lệ thuận với cường độ bức xạ mà ta có thể chuẩn hóa thang đo trong các đơn vị độ truyền quang và mật độ quang.

## BÀI TẬP

1. Có các kính lọc ánh sáng sau đây dùng cho phép đo so màu quang điện :

| *Số TT Kính lọc ánh sáng* | *Vùng truyền quang liên tục (nm)* | *Vùng bước sóng có cực đại truyền quang (nm)* | *Vùng hấp thụ liên tục* |
|---|---|---|---|
| 1 | <440 | 440 - 450 | >500 |
| 2 | <500 | 500 - 560 | >560 |
| 3 | <580 | 580 - 640 | >640 |
| 4 | - | 580 - 670 | <580 và >670 |
| 5 | >590 | 540 - 590 | <540 |
| 6 | >560 | 480 - 560 | <480 |
| 7 | >490 | 430 - 490 | <430 |

a) Kính lọc ánh sáng số 4 có màu nào ?

b) Kính lọc ánh sáng số 1 có màu nào ?

c) Hãy chọn một kính lọc ánh sáng hay tổ hợp các kính lọc ánh sáng để phân tích một dung dịch màu xanh.

d) Hãy chọn một kính lọc ánh sáng hay tổ hợp các kính lọc ánh sáng để phân tích một dung dịch có sự hấp thụ mạnh ở 520 nm.

đ) Hãy cho biết màu của chùm tia đi qua các kính lọc ánh sáng số 1 và 7.

e) Dung dịch có màu gì thì thích hợp khi dùng tổ hợp các kính lọc ánh sáng số 3 và 4 ?

*2. Người ta dùng máy so màu Dubôp để phân tích dung dịch iot loãng. Lớp dung dịch với nồng độ chưa biết có bề dày 4,54 cm tương đương với lớp dung dịch $I_2$ $5{,}00.10^{-4}$ M có chiều dày 6,12 cm. Hãy tính nồng độ chưa biết của iot.

3. Người ta tiến hành phân tích dung dịch loãng của ion $CuA_3^-$ trên máy so màu Dubôp. Lớp dung dịch có nồng độ chưa biết với bề dày 7,96 cm tương đương với một lớp dung dịch chuẩn chứa 12,3 $\mu$g/ml $Cu^{2+}$ và lượng thừa $A^-$ với bề dày 4,23 cm. Hãy tính nồng độ chưa biết của đồng.

ĐÁP SỐ

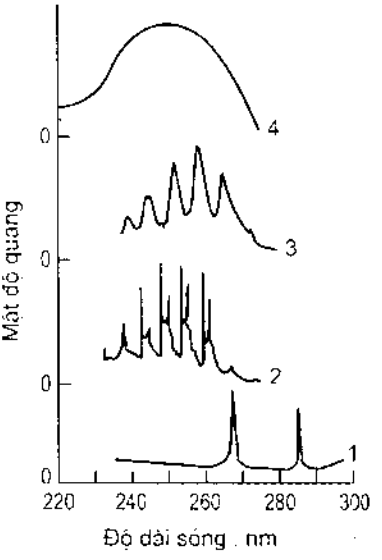
1. a) màu da cam ; c) A + vàng ; đ) màu xanh da trời

2. $6{,}74.10^{-4}$ M

## 2.3. ỨNG DỤNG PHÉP ĐO PHỔ PHÂN TỬ

Phép đo phổ hấp thụ phân tử được dùng rộng rãi trong các phép phân tích định tính và định lượng. Để nhận biết các hợp chất thì các phổ hồng ngoại (IR) có một ý nghĩa đặc biệt vì chúng có chứa một số lượng lớn các pic hẹp đặc trưng cho các chất hấp thụ (xem hình 2.19). Ngược lại, các phổ hấp thụ trong

các vùng khả kiến (Vis) và tử ngoại (UV) thường gồm từ các dải phổ rộng (xem hình 2.18, đường cong 4) không thích hợp để nhận biết nhưng lại rất có giá trị để dùng cho phép phân tích định lượng.



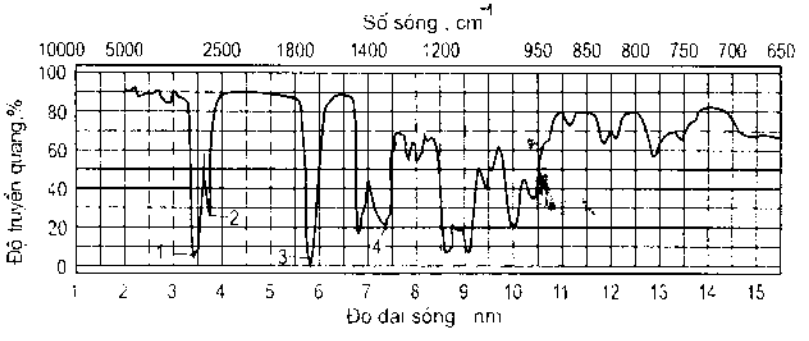

HÌNH 2.18. Một số phổ hấp thụ tử ngoại (UV) điển hình. 1. Hơi natri ; 2 - Hơi benzen ; 3 - Benzen trong hexan ; 4 - Diphenyl trong hexan.

### 2.3.1. Các dạng phổ hấp thụ

Đặc trưng của phổ hấp thụ được xác định bằng bản chất, trạng thái tập hợp và sự bao quanh của các chất hấp thụ. Người ta phân biệt hai loại phổ : một loại phổ liên quan đến sự hấp thụ bởi các nguyên tử và một loại phổ khác xuất hiện do sự hấp thụ bức xạ bởi các phân tử.

*1. Hấp thụ nguyên tử*

Hệ chứa các nguyên tử một dạng (ví dụ hơi của thủy ngân hay natri) hấp thụ các tần số tương đối ít được xác định rõ ràng của bức xạ điện từ vùng khả kiến, tử ngoại không đơn




HÌNH 2.19. Phổ hồng ngoại của andehit $CH_3CH_2CH_2CHO$

1 - Các dao động hóa trị của liên kết C-H của nhóm metyl ; 2 - Các dao động hóa trị của liên kết C-H của nhóm andehit ; 3 - Các dao động hóa trị của liên kết C=O ; 4 - Các dao động biến dạng của liên kết C-H của nhóm andehit.

sắc vì số các trạng thái năng lượng có thể có của các phân tử là khá ít. Các nguyên tử chỉ được kích thích khi chuyển electron lên mức năng lượng cao hơn. Ví dụ, đối với nguyên tử natri được đặc trưng hai trạng thái 3p với sự khác nhau không đáng kể về năng lượng. Do vậy trong phổ của natri xuất hiện hai pic phân bố gần nhau ở 589,0 và 589,6 n.m tương ứng với sự chuyển các electron từ trạng thái 3s vào hai trạng thái kích thích 3p. Ngoài ra trong phổ quan sát được một số đường hẹp tương ứng với các sự chuyển electron cho phép khác (ví dụ, xem đường cong 1 trên hình 2.18).

Năng lượng các bức xạ vùng khả kiến và tử ngoại chỉ đủ để gây ra sự chuyển các electron bên ngoài hay hóa trị. Bức xạ Röntgen có năng lượng cao hơn vài bậc và có khả năng tương tác với các electron phân bố gần hạt nhân hơn. Do vậy các pic hấp thụ gây ra do các sự chuyển các electron bên trong quan sát được trong vùng phổ Röntgen. Do các electron bên trong không tham gia tạo các liên kết hóa học, phổ hấp thụ bức xạ Rơntgen của nguyên tử không phụ thuộc vào sự tham gia của nó trong hợp chất hóa học.

Phổ hấp thụ của nguyên tử độc lập với vùng bước sóng thường gồm một lượng có hạn các pic gián đoạn. Người ta dùng các pic này để nhận biết các nguyên tố và để xác định định lượng chúng. Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử được xét ở phần sau.

*2. Hấp thụ phân tử*

Sự hấp thụ bởi các phân tử chứa nhiều nguyên tử, đặc biệt trong trạng thái đông tụ, là một quá trình phức tạp hơn vì số các trạng thái năng lượng có thể tăng nhanh. Có thể biểu diễn năng lượng chung của phân tử như sau :

$$E = E_e + E_v + E_j \qquad (2.17)$$

Ở đây $E_e$ là năng lượng có liên quan đến các obitan khác nhau của các electron bên ngoài của phân tử ; $E_v$ – năng lượng các dao động giữa các nguyên tử của cả phân tử ; $E_j$ – năng lượng quay của phân tử xung quanh trọng tâm.

– Sự hấp thụ trong các vùng vi sóng và vùng hồng ngoại (IR) :

Các số hạng trong phương trình (2.17) được phân bố theo thứ tự giảm dần năng lượng, trung bình thì năng lượng của mỗi số hạng sau khác năng lượng của số hạng trước hai bậc. Phổ hấp thụ quay thuần túy không có các sự chuyển electron và dao động có thể nhận được dưới tác dụng của bức xạ vi sóng mà năng lượng của nó nhỏ hơn năng lượng của bức xạ hồng ngoại. Việc nghiên cứu quang phổ các chất hơi trong vùng này có ý nghĩa quan trọng để tích lũy các thông tin cơ bản về sự thể hiện của các phân tử, tuy nhiên việc ứng dụng hấp thụ vi sóng để giải quyết các nhiệm vụ phân tích bị hạn chế.

Trong vùng hồng ngoại, ở đây năng lượng bức xạ quá nhỏ đối với các sự chuyển electron nên chỉ quan sát được sự hấp thụ dao động. Trong phổ xuất hiện các pic hẹp, sự hấp thụ xuất hiện phân bố gần nhau do kết quả chuyển lên các mức lượng tử dao động khác nhau (xem hình 2.19). Như vậy trong khi hấp thụ một photon của năng lượng bức xạ thì biên độ dao động các nguyên tử trong phân tử tăng lên ; để xảy ra sự hấp thụ thì quá trình dao động cần phải kèm theo một sự thay đổi chung của lưỡng cực. Sự thay đổi các mức quay cũng có thể gây ra sự xuất hiện một loạt các pic cho mỗi trạng thái quay, tuy nhiên trong trường hợp các mẫu chất lỏng hay rắn thì sự quay bị hãm lại hay ngừng lại và ảnh hưởng của các sự biến đổi không lớn này của năng lượng không xuất hiện. Ví dụ, phổ hồng ngoại điển hình của một chất lỏng có dẫn ra ở hình (2.19) bao gồm nhiều pic dao động.

Số các trạng thái dao động của phân tử ở một mức độ đáng kể được xác định bằng số các nguyên tử và thực vậy, bằng số các liên kết đã được tạo ra bởi chúng. Thậm chí đối với một phân tử đơn giản thì số trạng thái dao động này cũng lớn. Ví dụ andehit ($CH_3CH_2CH_2CHO$) có 33 trạng thái năng lượng dao động khác nhau. Không phải tất cả các dao động này đều dẫn đến việc xuất hiện các pic hồng ngoại, ngoài ra như đã thấy ở hình 2.19, phổ của nó tương đối phức tạp.

Trong vùng phổ hồng ngoại có thể hấp thụ không chỉ các phân tử chất hữu cơ. Các liên kết cộng hóa trị kim loại - ligan cũng nhạy với bức xạ hồng ngoại sóng dài. Do vậy việc nghiên cứu phổ trắc quang trong vùng hồng ngoại cho ta nhiều thông báo bổ ích về các ion phức của các kim loại.

*– Sự hấp thu trong các vùng khả kiến và tử ngoại (UV)*

Số hạng thứ nhất trong phương trình (2.17), về nguyên tắc lớn hơn hai số hạng sau và để chuyển các electron bên ngoài thường phải đòi hỏi có năng lượng bức xạ vùng khả kiến và tử ngoại. Khác với các phổ hấp thụ các nguyên tử thì các phổ hấp thụ của các phân tử gồm một khoảng rộng các bước sóng (xem các đường cong 2, 3, 4 trên hình 2.16). Trong trường hợp này mỗi một trạng thái electron tương ứng với nhiều trạng thái năng lượng dao động và quay. Ở giá trị này của $E_e$ thì đại lượng E sẽ được thay đổi ít với sự thay đổi của $E_v$ và $E_j$ hay cả hai. Do vậy phổ phân tử thường gồm nhiều dải hấp thụ phân bố gần nhau, ví dụ, trong trường hợp hơi benzen (đường cong 2 trên hình 2.18). Nếu máy đo đã dùng không có độ phân giải cao thì các dải riêng sẽ bị nhập lại một, kết quả là phổ nhận được có dạng một đường cong tù. Ngoài ra các dải riêng biệt của phân tử trong trạng thái đông tụ hay khi có các phân tử dung môi thì có xu thế mở rộng, kết quả nhận được phổ tương tự hai đường cong phía trên ở hình 2.18.

*– Sự hấp thụ trong từ trường*

Khi có sự tác động lên các electron hay các hạt nhân của các nguyên tố bằng một từ trường mạnh thì xuất hiện các mức lượng tử bổ sung của năng lượng ; các mức này có liên quan đến các tính chất từ của các phân tử. Sự khác nhau trong năng lượng của các trạng thái bị kích thích nhỏ và sự chuyển một trạng thái vào một trạng thái khác chỉ được thực hiện khi hấp thụ bức xạ bước sóng dài hay tần số thấp. Thường thì đối với các hạt nhân người ta dùng các sóng radio trong vùng từ

10 → 200 MHz, còn đối với các electron người ta dùng vi sóng với các tần số từ 1000 → 25.000 MHz.

Người ta nghiên cứu sự hấp thụ bởi các hạt nhân và các electron trong từ trường bằng các phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và cộng hưởng thuận từ electron (EPR) tương ứng.

### 2.3.2. Các chất hấp thụ

Việc nghiên cứu sự hấp thụ trong các vùng phổ khả kiến và tử ngoại có thể cho ta thông báo định tính và định lượng về các chất vô cơ và cả về các chất hữu cơ.

*1. Sự hấp thụ các bức xạ khả kiến và tử ngoại bởi các hợp chất hữu cơ*

Người ta phân biệt hai dạng electron tương ứng với sự hấp thụ các bức xạ khả kiến và tử ngoại bởi các phân tử chất hữu cơ.

1) Các electron trực tiếp tham gia vào sự tạo liên kết và do vậy có liên kết với nhiều hơn một nguyên tử.

2) Các electron bên ngoài không liên kết (hay không ghép đôi) ở một mức độ đáng kể được định vị ở các nguyên tử các nguyên tố như oxi, halogen, lưu huỳnh và nitơ.

Độ dài sóng mà ở đấy phân tử chất hữu cơ hấp thụ bức xạ phụ thuộc vào chỗ các electron khác nhau liên kết bền như thế nào với phân tử này. Ví dụ các electron ghép đôi của liên kết đơn như C-C hay C-H được giữ chặt và để kích thích chúng cần dùng năng lượng của bức xạ tử ngoại chân không ($\lambda$ < 180 nm).

Việc thu được phổ trong vùng này không đơn giản vì ở đây các cấu tử của bầu khí quyển cũng hấp thụ. Do nguyên nhân này mà sự hấp thụ bởi liên kết đơn không có ý nghĩa lớn trong thực hành phân tích.

*Bảng 2.2.* CÁC ĐẶC TÍNH QUANG PHỔ CỦA MỘT SỐ CHẤT HỮU CƠ MANG MÀU ĐÃ BIẾT

| *Chất mang màu* | *Ví dụ* | *Dung môi* | $\lambda^{max}$, *n.m* | $\varepsilon^{max}$ |
|---|---|---|---|---|
| Anken | $C_6H_{13}CH = CH_2$ | n-heptan | 177 | 13000 |
| Anken liên hợp | $CH_2 = CHCH = CH_2$ | *n*-heptan | 217 | 21000 |
| Ankin | $C_5H_{11}C \equiv C - CH_3$ | *n*-heptan | 178 | 10000 |
| | | | 196 | 2000 |
| Nhóm cacbonyl | $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ | *n*-heptan | 225 | 160 |
| | | | 186 | 1000 |
| | | | 280 | 16 |
| | $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$ | *n*-heptan | 180 | lớn |
| | | | 293 | 12 |
| Cacboxyl | $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$ | etanol | 204 | 41 |
| Nhóm amino | $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2$ | Nước | 214 | 60 |
| Nhóm azo | $CH_3N = NCH_3$ | etanol | 339 | 5 |
| Nhóm nitro | $CH_3NO_2$ | isoctan | 280 | 22 |
| Nhóm nitrozo | $C_4H_9NO$ | etyl ete | 300 | 100 |
| | | | 665 | 20 |
| Nitrat | $C_2H_5ONO_2$ | Điocxan | 270 | 12 |
| Vòng thơm | Benzen | *n*-hexan | 204 | 7900 |
| | | | 256 | 200 |

Một số electron không liên kết, ví dụ các electron không ghép đôi của lưu huỳnh, brom và iot có năng lượng bé hơn các electron ghép đôi của liên kết bão hòa. Do vậy các phân tử hữu cơ chứa các nguyên tố này thường có các cực đại hấp thụ trong vùng tử ngoại.

Các electron tham gia tạo các liên kết đôi và ba của các phân tử hữu cơ tương đối dễ bị kích thích dưới tác dụng của bức xạ vì vậy các chất với các liên kết chưa bão hòa thường

có các cực đại hấp thụ được dùng trong phân tích. Các nhóm chức hữu cơ với các liên kết không bão hòa hấp thụ trong vùng khả kiến và tử ngoại được gọi là các chất mang màu. Trong bảng 2.2 có liệt kê các chất mang màu phổ biến đã biết và có chỉ ra vị trí gần đúng các cực đại hấp thụ của chúng. Các số liệu về độ dài sóng và cường độ hấp thụ trong cực đại có thể được dùng chỉ như là một tiêu chuẩn gần đúng khi nhận biết các chất vì dung môi và các đặc điểm cấu trúc của hợp chất cũng ảnh hưởng lên vị trí cực đại. Ngoài ra, nếu hai chất mang màu liên hợp thì quan sát được sự chuyển cực đại thường vào vùng sóng dài. Cuối cùng các dải trong các vùng khả kiến và tử ngoại, về nguyên tắc, được mở rộng do các hiệu ứng dao động vì vậy việc xác định chính xác vị trí cực đại gặp khó khăn.

*2. Sự hấp thụ các bức xạ khả kiến và tử ngoại bởi các chất vô cơ*

Các phổ hấp thụ của nhiều ion và phân tử chất vô cơ giống với các phổ hợp chất hữu cơ (đối với cả loại hợp chất này đều được đặc trưng bằng các cực đại hấp thụ rộng và có cấu trúc tinh vi không rõ). Một trường hợp ngoại trừ là các phổ của các lantanoit và actinoit bao gồm các pic hấp thụ hẹp, đặc trưng mà dạng ligan liên hệ với ion kim loại không ảnh hưởng đến chúng. Trong dãy các lantanoit, các sự chuyển tương ứng với sự hấp thụ được thực hiện từ các mức năng lượng khác nhau bởi các electron 4f ; trong dãy các actinoit, các electron 5f tương tác với bức xạ. Trong nguyên tử các nguyên tố của cả hai dãy thì các obitan bên trong ở một mức độ đáng kể bị cách li khỏi tương tác bên ngoài bởi các obitan đã bị chiếm với số lượng tử chính lớn. Do vậy các dải hấp thụ hẹp và tương đối độc lập với bản chất các chất liên hệ bởi các electron bên ngoài.

Chỉ trừ một số ngoại lệ, các ion và các phức của 18 nguyên tố hai dãy chuyển tiếp đầu tiên của hệ thống tuần hoàn có màu (ít nhất trong một trạng thái oxi hóa). Trong trường hợp này sự hấp thụ được kèm theo các sự chuyển giữa các obitan

d làm đầy và chưa làm đầy mà năng lượng của chúng khác nhau do liên kết của các ion kim loại với các ligan. Sự khác nhau về năng lượng các obitan d và thực vậy độ dài sóng cực đại tương ứng phụ thuộc vào mức độ oxi hóa của nguyên tố, vị trí của nó trong hệ thống tuần hoàn và bản chất của ligan liên hệ với ion.

*3. Hấp thụ với sự chuyển điện tích*

Theo quan điểm phân tích, một trong các dạng quan trọng nhất của sự hấp thụ bởi các chất vô cơ là hấp thụ với sự chuyển điện tích vì hệ số hấp thụ phân tử trong cực đại dải hấp thụ rất cao ($\varepsilon_{max} > 10.000$). Các phương pháp có độ nhạy cao của việc phát hiện và xác định các chất hấp thụ dựa trên hiện tượng này. Nhiều phức vô cơ và hữu cơ có khả năng hấp thụ với sự chuyển điện tích, người ta gọi chúng là các phức với sự chuyển điện tích. Các ví dụ đã biết như các phức thioxianat, phenolat của Fe(III), phức 1,10 – phenantrolinat của Fe(II), các phức $I_3^-$ và phức pheropherixianat tương ứng với màu xanh.

Để nhận được một phức với sự chuyển điện tích cần phải có một trong các cấu tử có tính chất cho (đono) và cấu tử khác có tính chất nhận (acxepto). Lúc đó sự hấp thụ bức xạ được kèm theo sự chuyển electron của nhóm đono lên obitan ở mức độ đáng kể liên hệ với chất nhận (acxepto). Như vậy trạng thái kích thích là kết quả của quá trình oxi hóa – khử bên trong.

Một ví dụ quen thuộc là phức chuyển điện tích của Fe(III) thioxianat. Sự hấp thụ photon gây ra sự chuyển electron của ion $SCN^-$ lên obitan liên hệ với ion Fe(III). Như vậy kết quả nhận được một chất ở trạng thái bị kích thích, chứa chủ yếu là Fe(II) và gốc $SCN^-$. Cũng như trong trường hợp kích thích nội phân tử, electron ở các điều kiện thường, qua một thời gian ngắn lại trở về trạng thái ban đầu. Cũng có khi xảy ra sự phân hủy phức bị kích thích kèm theo quá trình quang hóa oxi hóa khử.

Trong phần lớn các phức chuyển điện tích thì kim loại là chất nhận (acxepto) electron. Trường hợp ngoại lệ là các phức 1,10-phenantrolinat Fe(II) hay Cu(II), trong đó ligan xuất hiện các tính chất nhận, còn ion kim loại - các tính chất cho.

### 2.3.3. Ứng dụng quang phổ hấp thụ trong phân tích định tính

Quang phổ hấp thụ được dùng như một phương pháp trong các phương pháp của phép phân tích định tính. Việc nhận biết một hợp chất tinh khiết nào đó được dựa trên việc so sánh các đặc tính quang phổ (các cực đại, các cực tiểu và các điểm uốn) của chất chưa biết và các hợp chất nguyên chất ; sự phù hợp gần nhau của các phổ được dùng để chứng minh tốt cho sự tương tự về mặt hóa học, đặc biệt, nếu trong phổ của chất cần xác định có chứa nhiều cực đại dễ nhận biết và đủ rõ. Để nhận biết chất, việc nghiên cứu sự hấp thụ trong vùng phổ hồng ngoại là rất bổ ích vì nhiều hợp chất khác nhau có cấu trúc phổ tinh vi. Việc áp dụng phổ trắc quang trong các vùng phổ khả kiến và tử ngoại trong phép phân tích định tính bị hạn chế vì các dải hấp thụ có khuynh hướng dãn rộng ra, điều này làm che mất cấu trúc tinh vi của chúng. Ngoài ra những nghiên cứu quang phổ trong vùng này thường cho thông báo định tính bổ ích về sự có mặt hay không có mặt một số nhóm chức trong các hợp chất hữu cơ (như nhóm cacbonyl, vòng thơm, nhóm nitro hay liên kết đôi liên hợp). Một ứng dụng quan trọng khác của quang phổ hấp phụ là phát hiện hỗn hợp hấp thụ mạnh trong môi trường không hấp thụ ; nếu hệ số hấp thụ phân tử trong cực đại hấp thụ đủ lớn thì dễ dàng thiết lập sự có mặt những lượng vết nhiễm bẩn.

*1. Phương pháp phân tích định tính*

*- Dung môi*

Khi chọn dung môi cần tính đến không chỉ độ trong suốt của nó mà còn cả khả năng ảnh hưởng lên hệ hấp thụ. Khi có

các dung môi phân cực, ví dụ như nước, các rượu, ete và xeton thì chắc chắn có sự xóa đi cấu trúc dao động tinh vi của các phổ trong các dung môi không phân cực, ví dụ như trong các hiđrocacbon, có thể nhận được các phổ tương tự các phổ của các chất khí. Ngoài ra, bản chất của dung môi ảnh hưởng lên vị trí cực đại hấp thụ. Rõ ràng để nhận biết bằng cách so sánh các phổ hấp thụ, cần dùng cùng một dung môi. Trong bảng 2.3 có dẫn ra những dung môi hay dùng nhất để nghiên cứu trong vùng phổ khả kiến và tử ngoại mà các độ dài sóng gần đúng mà nhỏ hơn các bước sóng này thì không thể dùng các dung môi này được do có sự hấp thụ riêng.

Không có một dung môi sạch nào lại trong suốt trong cả vùng hồng ngoại. Nước nói chung bị loại trừ không những do sự hấp thụ mạnh mà còn do sự tương tác lên các vật liệu trong suốt trong vùng hồng ngoại, các vật liệu này được dùng để chế tạo cuvet và phần quang học của dụng cụ.

***Bảng 2.3.*** CÁC DUNG MÔI ĐƯỢC DÙNG THÍCH HỢP ĐỂ NGHIÊN CỨU TRONG CÁC VÙNG KHẢ KIẾN VÀ TỬ NGOẠI

| *Dung môi* | *Giới hạn dưới của bước sóng, n.m* | *Dung môi* | *Giới hạn dưới của bước sóng, n.m* |
|---|---|---|---|
| Nước | 180 | Cacbon tetraclorua | 260 |
| Etanol | 220 | Dietyl ete | 210 |
| Hexan | 200 | Axeton | 330 |
| Xiclohexan | 200 | Đioxan | 320 |
| Benzen | 280 | xelozonvớ | 320 |

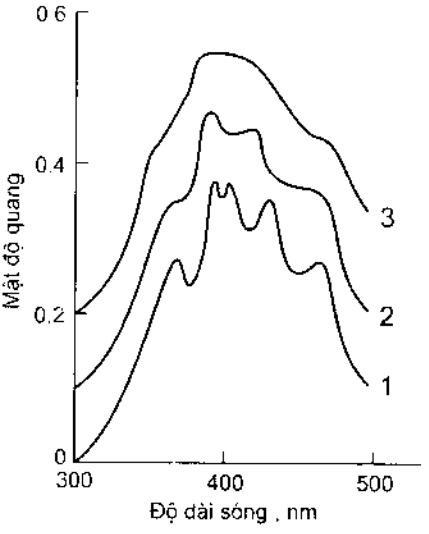
Trong các dung môi thì cacbon tetraclorua và cacbon sunfua là các dung môi thích hợp nhất. Cacbon tetraclorua được dùng trong vùng < 7,6$\mu$m, cacbon sunfua được dùng trong khoảng 7,6–15$\mu$m. Tuy nhiên phần lớn các hợp chất không hòa tan trong các dung môi này. Cần phải nghiên cứu chúng trong trạng thái nguyên chất (không pha loãng). Trong trường hợp này cần phải chuẩn bị một lớp mẫu rất mỏng.

.822.82.

*– Ảnh hưởng bề rộng của khe*

Để phổ hấp thụ nhận được thuận lợi cho việc so sánh định tính cần đo mật độ quang ở khe càng hẹp càng tốt, làm khác đi sẽ có thể bỏ qua các chi tiết cần thiết của phổ. Điều này được minh họa qua các đường cong trên hình 2.20.

Nửa bề rộng dải của máy tạo ánh sáng đơn sắc được xác định không chỉ bằng khả năng phân giải của lăng kính hay cách tử mà còn bởi bề rộng của khe vào. Phần lớn các máy quang phổ kế được thiết kế bằng một khe cơ động và người vận hành máy có thể điều chỉnh bề rộng của dải cần dùng. Đối với phần lớn các máy đo có mô tả chỉ dẫn kích thước khe cần để nhận được dải hấp thụ của bề rộng đã cho. Trong các máy có dùng cách tử để giữ bề rộng hằng định của dải, kích thước của khe có thể thay đổi phụ thuộc vào độ dài sóng.




HÌNH 2.20. Ảnh hưởng bề rộng của dải truyền quang lên các phổ của các dung dịch tương tự. Cần lưu ý rằng mật độ quang được thay đổi từ đường phổ này đến đường phổ khác là 0.1. Nửa bề rộng dải truyền quang :
1) 1nm 2) 10nm 3) 20nm

Kích thước tối thiểu của khe có thể thiết lập trên quang phổ kế được điều chỉnh bằng hai yếu tố – cường độ của nguồn và độ nhạy của đêtectơ. Trong các vùng, ở đấy cả hai tham số này đều nhỏ thì để giữ được cường độ của chùm đủ để đo chính xác cần phải tăng kích thước của khe và thực vậy, tăng nửa bề rộng dải truyền quang.

*– Ảnh hưởng của bức xạ tán sắc*

Bức xạ đi ra khỏi khe vào của máy tạo ánh sáng đơn sắc thường được kèm theo bức xạ lạ không lớn với độ dài sóng

khác đáng kể với độ dài sóng mà máy đo đã làm. Những sai số này xuất hiện do kết quả phản xạ từ bề mặt các bộ phận quang học và từ các thành của máy tạo ánh sáng đơn sắc. Cường độ bức xạ tán sắc trong các máy quang phổ kế có chất lượng cao không vượt quá một vài phần nghìn trong toàn khoảng bước sóng. Trong các điều kiện bình thường cường độ này không gây ảnh hưởng đáng kể lên đại lượng mật độ quang. Tuy nhiên, nếu người ta tiến hành phép đo ở các bước sóng cực trị đối với loại máy này thì bức xạ tán sắc có thể gây ra một sai số đáng kể. Ví dụ, máy quang phổ kế bình thường cho phép đo trong vùng khả kiến được trang bị bằng bộ phận quang học làm từ thủy tinh và các cuvet ; thủy tinh bắt đầu hấp thụ trong vùng 350–400nm. Ngoài ra, trong các máy đo này, người ta còn dùng các nhân quang điện hay các tế bào quang điện với cực đại tín hiệu điện trong khoảng 500–700nm ; ở 350nm tín hiệu có thể chiếm 10% (hay nhỏ hơn) tín hiệu cực đại. Cuối cùng, trong các máy đo loại này, đèn chỉ vonfam có cực đại năng lượng tương ứng vùng bức xạ khả kiến được dùng làm nguồn bức xạ điện từ. Ở 350nm bức xạ chỉ chiếm một phần bức xạ cực đại. Những yếu tố này làm hạn chế việc ứng dụng máy đo trong vùng sóng ngắn. Để nhận được giá trị mật độ quang trong vùng này cần phải tiến hành các phép đo khi tăng cường cực đại tín hiệu đêtectơ, cường độ cực đại của nguồn và khe hở tương đối rộng. Trong các điều kiện như vậy có thể thiết lập thang của dụng cụ ở 100% độ truyền quang bằng cách đặt dung dịch trắng trên đường đi của ánh sáng.

Trong trường hợp này, ảnh hưởng của bức xạ tán sắc trở nên đáng kể. Thứ nhất, tăng công suất nguồn dẫn đến tăng cường độ ánh sáng tán sắc ; thứ hai, ở khe hở rộng, tăng xác suất xuất hiện bức xạ tán sắc từ máy tạo ánh sáng đơn sắc ; thứ ba, bức xạ tán sắc được hấp thụ ở mức độ nhỏ hơn bởi các thành của cuvet, cuối cùng, tín hiệu của đêtectơ từ bức xạ tán sắc tăng lên. Cuối cùng mật độ quang được đo trên dụng cụ này ở 350nm có thể phản ánh cả sự tán sắc trong vùng

sóng dài và cả sự tán sắc mà máy tạo ánh sáng đơn sắc đã được chế tạo.

*2. Nhận biết các hợp chất*

Độ tin cậy của việc nhận biết chất bằng phương pháp hấp thụ được xác định bởi số các đặc trưng quang phổ trùng nhau (các cực đại, các cực tiểu, và các điểm uốn) trong các phổ của hợp chất cần xác định và chất chuẩn đáng tin. Trong vùng phổ khả kiến và tử ngoại thì số các biến số đặc trưng như vậy thường bị hạn chế. Việc nhận biết trên cơ sở so sánh chỉ một cặp phổ có thể không chắc chắn. Cũng có khi tính tương tự của chất cần xác định và chất chuẩn có thể được xác định bằng cách so sánh các phổ của chúng nhận được khi dùng các dung môi khác, ở các giá trị pH khác nhau hay sau khi đã xử lí hóa học tiếp theo. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng vị trí các cực đại hấp thụ của các phổ electron của nhiều chất mang màu phụ thuộc ít vào các đặc điểm cấu trúc của các nhóm không hấp thụ có liên quan với chúng ; do vậy chỉ có thể nhận biết sự hấp thụ nhóm chức còn để xác định các nhóm còn lại thì cần phải dùng các phương pháp nghiên cứu khác.

*Các vùng phổ tử ngoại và khả kiến :*

Có những dữ liệu đặc trưng quang phổ của các hợp chất hữu cơ trong các vùng phổ tử ngoại và khả kiến [1]. Người ta thường sử dụng các dữ kiện này trong nghiên cứu định tính các chất hữu cơ.

*Vùng hồng ngoại :*

Các phổ hấp thụ hồng ngoại của các hợp chất tương đối đơn giản cũng bao gồm một số lớn các cực đại và cực tiểu nhọn. Tuy nhiên chính sự đa dạng này của các pic đảm bảo cho tính đặc thù của phổ : hai hợp chất khác nhau không có phổ tương tự. Do vậy sự tương tự các mẫu chất chưa biết và mẫu chuẩn được xem là điều chứng minh cho sự tương tự về thành phần của chúng.

Các pic được dùng để nhận biết các nhóm chức xác định, được phân bố trong vùng hồng ngoại gần (gần thấp hơn 7,5$\mu$m hay 1300cm$^{-1}$) ; vị trí cực đại trong vùng này thực tế không phụ thuộc vào khung hữu cơ mà nhóm này đã liên kết. Như vậy việc nghiên cứu phần này của phổ sẽ cho ta một thông báo quý báu về cấu trúc chung của phân tử. Trong bảng 2.4 có đưa ra các cực đại đặc trưng của một số nhóm chức đặc trưng nhất.

***Bảng 2.4.*** MỘT SỐ CỰC ĐẠI HẤP THỤ ĐẶC TRƯNG TRONG VÙNG PHỔ HỒNG NGOẠI

| *Nhóm chức* | *Cực đại hấp thụ* | |
|---|---|---|
| | *Số sóng, cm$^{-1}$* | *Độ dài sóng, $\mu$m* |
| O-H (rượu) | 3000 - 3500 | 2,8 - 3,3 |
| -$NH_2$ (amin bậc một) | 3300 - 3500 | 2,9 - 3,0 |
| C-H (thơm) | 3000 - 3150 | 3,2 - 3,3 |
| C-H (béo) | 2850 - 3000 | 3,3 - 3,5 |
| C ≡ N | 2200 - 2400 | 4,2 - 4,6 |
| C = O (ete) | 1700 - 1750 | 5,7 - 5,8 |
| C = O (axit) | 1670 - 1740 | 5,8 - 6,0 |
| C = O (andehit và xeton) | 1650 - 1750 | 5,8 - 6,1 |
| C = C | 1610 - 1670 | 6,0 - 6,2 |

Trong nhiều trường hợp việc nhận biết các nhóm chức trong phân tử không cho phép nhận biết chính hợp chất, lúc đó cần so sánh các phổ toàn phần của các hợp chất cần xác định và hợp chất chuẩn. Để đạt được mục đích này người ta thường dùng các atlat về phổ [1].

### 2.3.4. Ứng dụng phương pháp phổ hấp thụ trong phân tích định lượng

Phép đo phổ hấp thụ, đặc biệt trong vùng phổ khả kiến và tử ngoại là một trong các phương pháp quý giá nhất của phép phân tích định lượng đối với các nhà hóa học. Những điểm nổi

bật, quan trọng nhất của các phương pháp phân tích định lượng là :

*a) Việc ứng dụng rộng rãi :* Nhiều chất vô cơ và hữu cơ hấp thụ trong các vùng phổ khả kiến và tử ngoại, đây là cơ sở cho phép phân tích định lượng. Ngoài ra nhiều hợp chất không hấp thụ cũng có thể xác định được sau khi đã chuyển chúng vào chất hấp thụ bằng cách xử lí hóa học tương ứng.

*b) Độ nhạy cao :* Các hệ số hấp thụ phân tử thường nằm trong khoảng từ 10.000 – 40.000 ; đặc biệt các hợp chất vô cơ với sự chuyển điện tích có hệ số hấp thụ phân tử cao. Do vậy, về nguyên tắc có thể xác định nồng độ trong khoảng $10^{-4} \backsim 10^{-5}$M ; giới hạn dưới có khi đạt đến giá trị $10^{-6}$ và thậm chí $10^{-7}$M bằng cách thay đổi phương pháp phù hợp.

*c) Độ chọn lọc đủ cao :* Trong các điều kiện được chọn đúng thì có thể tìm được khoảng bước sóng trong đó chất xác định là cấu tử hấp thụ duy nhất trong mẫu. Ngoài ra sự xen phủ các dải hấp thụ có khi bị loại trừ bằng cách tiến hành các phép đo phụ ở các bước sóng khác.

*d) Độ chính xác cao :* Sai số tương đối trong phép xác định nồng độ bằng các phương pháp phổ trắc quang và so màu quang điện thường nằm trong khoảng từ 1 – 3%. Bằng cách dùng kĩ thuật đặc biệt thường có thể giảm sai số đến một vài phần nghìn.

*e) Đơn giản và thuận lợi :* Các phép đo phổ trắc quang và so màu quang điện được thực hiện dễ dàng và nhanh chóng trong các máy đo hiện đại. Ngoài ra phương pháp có thể được tự động hóa để thực hiện nhiều phép đo hàng loạt. Do vậy mà người ta dùng phép phân tích hấp thụ một cách rộng rãi cho nhiều phép xác định hóa học khi cần kiểm tra liên tục độ ô nhiễm của khí quyển, nước và cả các quá trình công nghiệp.

### *1. Lĩnh vực ứng dụng*

Các phương pháp hấp thụ định lượng không những có nhiều mà còn được áp dụng trong nhiều lĩnh vực. Độc giả có thể

nhận được thông tin về những khả năng của phép đo phổ trắc quang nếu như đọc các chuyên khảo trong tạp chí Analytical Chemistry và các chuyên khảo về đề tài này [1].

– *Ứng dụng để xác định các chất hấp thụ*

Trong bảng 2.2 có liệt kê các nhóm chất hữu cơ mang màu thường gặp nhất. Nếu phân tử có chứa một số nhóm như vậy với các liên kết liên hợp chưa bão hòa thì sự hấp thụ được chuyển vào vùng khả kiến của phổ. Bất cứ một hợp chất hữu cơ nào có chứa một hay một vài nhóm như vậy, về nguyên tắc đều có thể xác định bằng phương pháp phổ trắc quang. Trong tài liệu có nhiều ví dụ của loại ứng dụng này.

Nhiều chất vô cơ cũng hấp thụ ánh sáng và thực vậy có thể xác định chúng trực tiếp. Trên đây có lưu ý về các kim loại chuyển tiếp khác nhau. Một số chất khác cũng có sự hấp thụ đặc trưng, ví dụ các ion nitrat, oxit nitơ, các nguyên tố halogen và ozon.

– *Ứng dụng để xác định các chất không hấp thụ*

Một số lớn các thuốc thử tương tác với các chất vô cơ không hấp thụ tạo ra được các sản phẩm hấp thụ mạnh trong các vùng phổ khả kiến hay tử ngoại. Để ứng dụng có kết quả các thuốc thử này trong phép phân tích định lượng, cần phải làm cho phản ứng tạo hợp chất màu thực tế xảy ra hoàn toàn. Cần lưu ý rằng người ta cũng thường dùng các thuốc thử này với các ion kim loại chuyển tiếp ; hệ số hấp thụ phân tử của các sản phẩm thường cao hơn một vài bậc so với hệ số hấp thụ phân tử của ion không liên kết.

Để xác định các chất vô cơ người ta đề nghị nhiều thuốc thử tạo phức. Các thuốc thử vô cơ điển hình là ion thioxianua để xác định sắt, coban và molipđen, anion của $H_2O_2$ dùng để xác định titan, vanadi và crom, ion iođua để xác định bitmut, paladi và telu . Các thuốc thử hữu cơ tạo chelat cho các phức màu bền với các cation kim loại có ý nghĩa lớn. Ví dụ 1,10 –

phenantrolin được dùng để xác định sắt, dimetylglyoxim để xác định niken, dietyl dithiocacbaminat để xác định đồng và diphenylthiocacbazon để xác định chì.

Một số nhóm chức hữu cơ không hấp thụ cũng được xác định bằng các phương pháp hấp thụ. Ví dụ, các rượu béo có phân tử lượng thấp tương tác với xeri (IV) để tạo phức có thành phần 1:1 được dùng cho phép phân tích định lượng.

*2. Các phương pháp định lượng của phép đo phổ hồng ngoại*

Về nguyên tắc, các phương pháp đo định lượng trong vùng phổ hồng ngoại không khác với các phép đo trong các vùng phổ khả kiến và tử ngoại. Tuy nhiên trên thực tế xuất hiện một số khó khăn không cho phép đạt được độ chính xác đặt ra. Đó là sự cần thiết phải đo trong cuvet rất hẹp mà bề dày của nó khó lặp lại, xác suất cao của việc xen phủ các dải hấp thụ các cấu tử của mẫu (do sự phức tạp các phổ của chúng) ; bề rộng không lớn của dải hấp thụ ở cực đại thường dẫn đến việc lệch khỏi định luật Bia.

*a) Phương pháp làm việc*

Trước khi thực hiện phép phân tích phổ trắc quang và so màu quang điện cần phải chọn các điều kiện làm việc và xây dựng đồ thị chuẩn liên hệ nồng độ và mật độ quang.

- *Chọn bước sóng* : Trong phép đo phổ trắc quang nên đo mật độ quang ở bước sóng tương ứng với cực đại hấp thụ vì ở đây quan sát được sự thay đổi cực đại mật độ quang trên một đơn vị nồng độ. Thực vậy có thể chờ đợi có sự tuân theo nghiêm ngặt định luật Bia, và có sai số nhỏ hơn do sự không chính xác khi giữ bước sóng ở trên máy đo. Cũng có khi để loại trừ ảnh hưởng của các chất hấp thụ khác cần tiến hành phép xác định không phải ở cực đại hấp thụ mà ở một bước sóng khác. Trong trường hợp này nên chọn vùng trong đó sự phụ thuộc hệ số hấp thụ phân tử vào độ dài sóng không quá lớn.

- *Các yếu tố ảnh hưởng đến mật độ quang* : Thường thì bản chất của dung môi, pH của dung dịch, nhiệt độ, nồng độ cao của chất điện giải và sự có mặt các chất lạ có ảnh hưởng

lên phổ hấp thụ. Cần phải biết ảnh hưởng của các yếu tố này và chọn các điều kiện phân tích sao cho những sự thay đổi ngẫu nhiên không lớn của chúng không làm thay đổi đáng kể mật độ quang.

– *Xây dựng đồ thị chuẩn* : Các dung dịch chuẩn dùng cho phép phân tích phổ trắc quang và so màu quang điện cần phải gần nhau về thành phần như các dung dịch nghiên cứu và bao trùm một khoảng đủ rộng của nồng độ chất cần xác định. Rất ít khi có đủ độ tin cậy để giả thiết rằng hệ tuân theo định luật Bia và xác định hệ số hấp thụ phân tử dựa theo một dung dịch chuẩn. Việc chọn các dữ kiện tài liệu về đại lượng của hệ số hấp thụ phân tử làm cơ sở cho phép xác định lại còn kém tin tưởng hơn.

Những khó khăn xuất hiện khi chuẩn bị một dãy các dung dịch chuẩn gần về thành phần chung với dung dịch nghiên cứu có thể rất đáng kể và nhìn chung thậm chí không thể khắc phục được. Trong các trường hợp này thì phương pháp thêm là rất bổ ích. Phương pháp này như sau : thêm một lượng đã biết dung dịch chuẩn vào một phần dung dịch mẫu. Trong điều kiện tuân theo định luật Bia, có thể tính nồng độ chưa biết.

Ví dụ : Người ta pha loãng 2,00 ml urê cho đến 100ml. Mật độ quang của 25ml dung dịch trong phép xác định trắc quang photphat là 0,428. Mật độ quang của 25ml khác có thêm 1,00 ml dung dịch chứa 0,050mg photphat bằng 0,517. Hãy tính số miligam photphat trong 1ml mẫu.

Đầu tiên ta cần hiệu chỉnh do sự pha loãng dung dịch thứ hai :

$$\text{Mật độ quang đã hiệu chỉnh} = 0{,}517 \times \frac{26{,}0}{25{,}0} = 0{,}538 ;$$

$$\text{Mật độ quang tương ứng với 0,050 mg photphat} = 0{,}538 - 0{,}428 = 0{,}110 ;$$

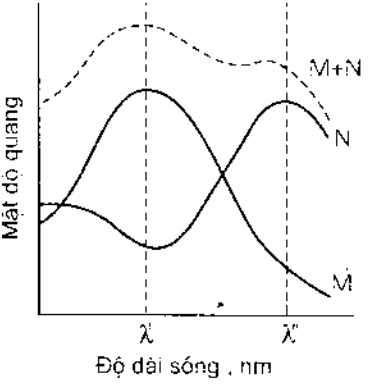
$$\text{Số mg photphat trong } \frac{25}{100} \text{ ml mẫu} = \frac{0{,}428}{0{,}110} \cdot 0{,}050 = 0{,}195$$

Do vậy :

$$\text{Số mg photphat/1ml mẫu} = \frac{100}{25,0} \cdot 0,195 \cdot \frac{1}{2,00} = 0,39$$

– *Phân tích hỗn hợp các chất hấp thụ* : Mật độ quang của dung dịch ở bước sóng đã chọn bằng tổng các mật độ quang của các cấu tử. Nguyên tắc này thậm chí cho phép xác định các cấu tử riêng của hỗn hợp khi có sự xen phủ các phổ.

Ví dụ, ta xét các phổ chất M và N được dẫn ra ở hình 2.21.



HÌNH 2.21. Phổ hấp thụ của hỗn hợp hai cấu tử

Không có bước sóng nào mà mật độ quang của hỗn hợp là chỉ do sự hấp thụ của một trong các cấu tử, do vậy việc xác định chất M và N không thể thực hiện được bằng một phép đo riêng. Tuy nhiên, các mật độ quang của hỗn hợp trong hai bước sóng $\lambda'$ và $\lambda''$ có thể được biểu diễn như sau :

$$A' = \varepsilon'_M l C_M + \varepsilon'_N l C_N$$
$$A'' = \varepsilon''_M l C_M + \varepsilon''_N l C_N$$

Có thể tính cả bốn giá trị của hệ số hấp thụ phân tử bằng cách dùng các dung dịch chuẩn M và N hay tốt hơn nên dùng các độ dốc của các đồ thị chuẩn tương ứng. Người ta xác định bằng thực nghiệm các mật độ quang A' và A'' trong hỗn hợp nếu biết bề dày của cuvet. Thực vậy, dựa theo hai phương trình này dễ dàng tính được các nồng độ $C_M$ và $C_N$ của các cấu tử riêng trong hỗn hợp. Những biểu thức này chỉ đúng khi có sự tuân theo định luật Bia.

Độ chính xác cao nhất của các phép phân tích này chỉ đạt được bằng cách chọn bước sóng ở đấy các hệ số hấp thụ phân tử có sự khác nhau lớn nhất.

Về nguyên tắc có thể phân tích các hỗn hợp có chứa nhiều hơn hai chất hấp thụ nếu đo thêm các mật độ quang cho từng cấu tử, nhưng sai số của kết quả càng lớn nếu số các cấu tử hấp thụ tăng lên.

*b) Sai số của phép phân tích hấp thụ*

Trong nhiều phương pháp (tất nhiên không phải trong tất cả các phương pháp) hấp thụ nguồn cơ bản các sai số ngẫu nhiên là sai số do đo mật độ quang. Để xác định mật độ quang cần phải đánh giá được cường độ của chùm sáng sau khi nó đi qua dung dịch nghiên cứu và sau khi nó đi qua dung dịch so sánh. Vì rằng cả hai đại lượng này có liên hệ với nồng độ bằng hệ thức logarit, ảnh hưởng sai số trong phép đo cường độ lên kết quả không được phát hiện ngay.

Việc đo cường độ bức xạ thường kèm theo sai số tuyệt đối không phụ thuộc vào giá trị cường độ. Do vậy việc đo tỉ số $I/I_0$ (có nghĩa là độ truyền quang) được kèm theo sai số tuyệt đối cố định trong một vùng phổ đáng kể.

Để theo dõi ảnh hưởng của sai số cố định này trong khi đo độ truyền quang lên kết quả phân tích, tiện hơn nên viết định luật Bia ở dạng :

$$-\lg T = \varepsilon l C \qquad (2.18)$$

Sau khi chuyển sang logarit tự nhiên, lấy đạo hàm của biểu thức (2.18) ta được :

$$-\frac{0,434}{T} \cdot dT = \varepsilon l \, dC \qquad (2.19)$$

chia phương trình (2.19) cho phương trình (2.18), ta có :

$$\frac{dC}{C} = \frac{0,434}{T \lg T} \cdot dT \qquad (2.20)$$

Có thể viết biểu thức này trong dạng sau :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{0,434}{T \cdot \lg T} \Delta T \qquad (2.21)$$

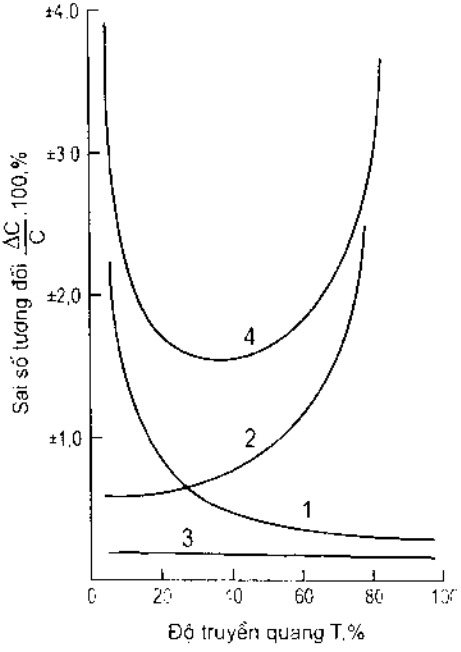
Đại lượng $\frac{\Delta C}{C}$ là số đo sai số tương đối khi đo nồng độ, gây ra bởi sai số tuyệt đối $\Delta T$ của phép đo T hay $I/I_0$. Ta cần lưu ý rằng sai số tương đối của phép xác định nồng độ là một hàm của đại lượng T. Sự phụ thuộc này được minh họa bằng các số liệu trong bảng 2.5, ở đây giả thiết rằng sai số tuyệt đối của T đối với dãy phép đo độ truyền quang bằng 0,005 hay 0,5%, (người ta chấp nhận độ lệch trung bình của hai phép đo lặp lại của độ truyền quang T của một dung dịch) là $\Delta T$ ; sai số tương đối của phép xác định nồng độ đi qua cực tiểu ở mật độ quang bằng 0,4. (Bằng cách cho đạo hàm của biểu thức (2.21) bằng không, có thể chỉ ra rằng giá trị tối thiểu này nằm ở độ truyền quang bằng 0,368 hay mật độ quang bằng 0,434). Đồ thị được xây dựng theo các số liệu của bảng 2.5 được vẽ ở hình 2.22 (đường cong 4).

***Bảng 2.5.*** SỰ THAY ĐỔI SAI SỐ XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ (%) PHỤ THUỘC VÀO ĐẠI LƯỢNG ĐỘ TRUYỀN QUANG VÀ MẬT ĐỘ QUANG THEO PHƯƠNG TRÌNH (2.21).

(Giả thiết rằng sai số khi đo độ truyền quang $\Delta T$ bằng $\pm 0{,}005$ hay 0,5%)

| *Độ truyền quang T* | *Mật độ quang A* | *Sai số khi xác định nồng độ trong %* $\frac{\Delta C}{C} \cdot 100$ |
|---|---|---|
| 0,95 | 0.022 | ± 10,25 |
| 0.90 | 0.046 | ± 5,27 |
| 0.80 | 0.097 | ± 2.80 |
| 0.70 | 0.155 | ± 2.00 |
| 0.60 | 0.222 | ± 1.63 |
| 0.50 | 0.301 | ± 1.44 |
| 0.40 | 0.399 | ± 1.36 |
| 0.30 | 0.523 | ± 1.38 |
| 0.20 | 0.699 | ± 1.55 |
| 0.10 | 1,000 | ± 2,17 |
| 0.030 | 1.523 | ± 4,75 |
| 0.020 | 1.699 | ± 6.39 |

Các sai số tương đối của phép đo độ truyền quang trên các quang phổ kế nằm trong khoảng từ ±0,002 đến ±0,01, giá trị ± 0,005 được dẫn ra trong bảng 2.5 là giá trị điển hình. Như vậy, nếu giá trị của mật độ quang đo được nằm trong khoảng từ 0,15 – 1,0 thì phần lớn các phương pháp hấp thụ xác định nồng độ được đặc trưng bằng sai số tương đối từ 1 – 2%. Sai số cao hơn gây ra do sự hấp thụ mạnh của mẫu về nguyên tắc có thể tránh được bằng cách pha loãng thích hợp trước khi đo. Tuy nhiên, nếu mật độ quang bé hơn 0,1 thì sai số tương đối sẽ cao hơn 2%.




HÌNH 2.22. Sai số tương đối của phép phân tích phổ trắc quang
1 – phương pháp hấp thụ cao, độ truyền quang của dung dịch so sánh 10%.
2 – phương pháp hấp thụ thấp, độ truyền quang của dung dịch so sánh 90%.
3 – phương pháp độ chính xác giới hạn, các dung dịch so sánh có độ truyền quang 20 và 30% tương ứng.
4 – phương pháp thường, dung dịch so sánh có độ truyền quang 100%.
Xem hình 2.23 về các phương pháp mở rộng thang tương ứng với các đường cong 1, 2 và 3. ΔT đối với từng đường cong bằng 0,5%.

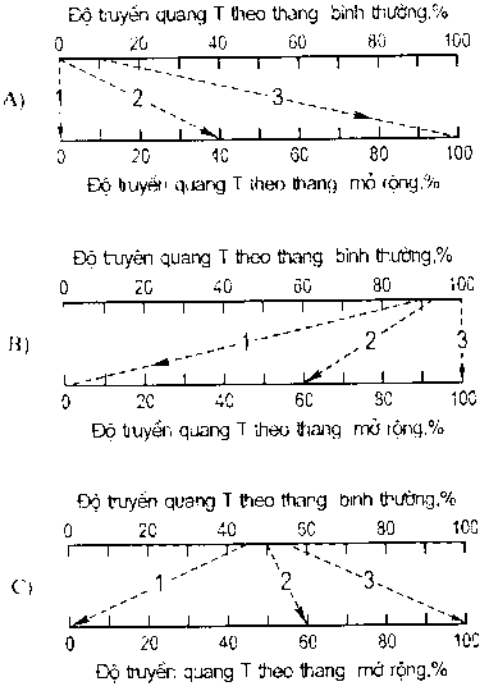
Điều quan trọng cần phải lưu ý rằng những kết luận này được dựa trên giả thiết về sự độc lập của sai số trắc quang cố định ΔT xác định sai số phân tích có liên quan đến độ truyền quang. Tất nhiên, luôn luôn có thể có các dạng sai số khác mà đại lượng của chúng có thể thay đổi với sự biến đổi nồng độ.

Các sai số xuất hiện khi chuẩn bị mẫu, ví dụ sự không cố định của cuvet, việc đặt bước sóng không chính xác và sự tăng, giảm của nguồn bức xạ điện từ.

*3. Các phương pháp hấp thụ vi sai*[1]

Khi thay đổi phương pháp đo mật độ quang thường có thể làm giảm sai số tương đối của phép xác định nồng độ có liên quan đến sai số của máy đo khoảng một vài phần nghìn. Trong các phương pháp hấp thụ vi sai, để thiết lập trên máy so màu quang điện hay máy đo phổ trắc quang ở vị trí 0 hay 100% (hay ở một vị trí khác), người ta không dùng màn chắn và dung môi, mà dùng chính các dung dịch nghiên cứu. Trong bảng 2.6 có so sánh ba kiểu của phương pháp vi sai và phương pháp thường của phép đo.

– *Phương pháp hấp thụ cao* : Trong phương pháp hấp thụ cao người ta để máy ở vị trí 0 bằng cách bình thường nhờ màn chắn che đètectơ khỏi chùm bức xạ điện từ. Tuy nhiên người ta thiết lập vị trí 100% của độ truyền quang theo dung dịch chuẩn với nồng độ bé hơn nồng độ dung dịch nghiên cứu. Sau đó, thay dung dịch chuẩn bằng dung dịch nghiên cứu và từ thang đo tính đại lượng độ truyền quang tương đối. Như đã thấy từ hình 2.23 (sơ đồ A), việc mở rộng một phần không lớn của thang cho đến 100% là kết quả của cách đo thay đổi như thế. Như vậy khi so sánh với dung môi nguyên chất, độ truyền quang của dung dịch chuẩn so sánh bằng 10%, trong lúc đó khi so sánh với chính dung môi này thì dung dịch nghiên cứu cho qua 4%. Nói một cách khác, độ truyền quang của dung dịch nghiên cứu chiếm 4/10 của độ truyền quang của dung dịch chuẩn được đo so với dung môi. Tuy nhiên, nếu thay dung dịch so sánh bằng dung dịch chuẩn, thì độ truyền quang của nó sẽ thành 100%. Độ truyền quang của chính dung dịch nghiên cứu vẫn chiếm 4/10 của độ truyền quang của dung dịch chuẩn như trước đây, có nghĩa là 40%.




HÌNH 2.23. Mở rộng thang đo bằng các phương pháp khác nhau

A – Phương pháp hấp thụ cao. 1 – màn chắn ; 2 – dung dịch phân tích ; 3 – dung dịch so sánh 1.

B – Phương pháp hấp thụ thấp. 1 – dung dịch so sánh 2 ; 2 – dung dịch phân tích ; 3 – dung môi.

C – Phương pháp đo chính xác giới hạn. 1 – dung dịch so sánh 2 ; 2 – dung dịch phân tích ; 3 – dung dịch so sánh 1.

Nếu như sự thay đổi cách đo này không ảnh hưởng lên sai số của máy đo khi đo mật độ quang thì việc dùng chất chuẩn để làm dung dịch so sánh sẽ chuyển độ truyền quang vào giữa thang đo, ở đây, sai số của máy đo gây ảnh hưởng tối thiểu lên sai số tương đối của phép xác định nồng độ.

Có thể chỉ ra rằng có sự phụ thuộc tuyến tính giữa nồng độ và mật độ quang tương đối được đo bằng phương pháp hấp thụ cao. Phương pháp đặc biệt có lợi khi đo dung dịch với mật độ quang lớn hơn một.

- *Phương pháp hấp thụ thấp :* Trong phương pháp này người ta dùng dung dịch chuẩn có nồng độ lớn hơn một ít so với nồng độ trong dung dịch nghiên cứu thay cho màn chắn khi thiết lập chỉ thị của thang ở vị trí không. Việc thiết lập thang đầy đủ được thực hiện bằng cách bình thường theo dung môi. Sau đó bằng cách thay dung môi bằng dung dịch nghiên cứu người ta nhận được độ truyền quang của nó. Kết quả được chỉ ra ở hình 2.23 (giản đồ B) ; Một lần nữa chúng ta lưu ý rằng người ta mở rộng một đoạn không lớn của thang cho đến 100% độ truyền quang, còn bây giờ độ truyền quang của dung dịch nghiên cứu nằm không xa trung tâm của thang đã mở rộng.

Phương pháp hấp thụ thấp có giá trị đặc biệt dùng cho các dung dịch có mật độ quang nhỏ hơn 0,1. Có thể chỉ ra rằng trong trường hợp này sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ không tuyến tính. Do vậy để xây dựng đồ thị chuẩn phải chuẩn bị một số lớn các dung dịch.

- *Phương pháp độ chính xác giới hạn*

Phương pháp độ chính xác giới hạn dựa trên việc tổ hợp hai phương pháp đã mô tả ở trên. Như đã thấy từ hình 2.23 (giản đồ C) một lần nữa lại đạt được sự mở rộng thang đo. Trong trường hợp này để thiết lập thang đo của máy ở vị trí 100% và 0% của độ truyền quang người ta dùng hai dung dịch so sánh, một dung dịch có nồng độ bé hơn và một dung dịch có nồng độ lớn hơn so với nồng độ của dung dịch nghiên cứu. Trong trường hợp này quan sát được sự phụ thuộc không tuyến tính mật độ quang tương đối vào nồng độ.

*– Các giới hạn dụng cụ của các phương pháp chính xác*

Phương pháp hấp thụ thấp tất nhiên có thể dùng ở điều kiện là : máy được thiết kế bằng một điện thế kế dòng tới có khả năng triệt tiêu các dòng bức xạ ở mức độ lớn hơn (về đại lượng dòng so với các dòng xuất hiện khi không có bức xạ). Trong phương pháp hấp thụ cao, ngược lại, máy cần phải cho khả năng thiết lập chỉ thị ở 100% độ truyền quang khi đặt dung môi hấp thụ trên đường đi của chùm sáng. Trong trường hợp này việc dùng cả thang tính được thực hiện hoặc bằng sự tăng cường độ bức xạ (thường bằng sự tăng khe hở), hoặc bằng sự tăng dòng quang điện. Khi sử dụng phương pháp độ chính xác giới hạn cần phải có đủ cả hai điều kiện nói trên.

Khả năng thiết lập thang quang phổ kế ở độ dài sóng cực đại theo dung dịch hấp thụ được xác định bằng chất lượng của máy tạo ánh sáng đơn sắc và độ ổn định của sơ đồ điện tử. Ngoài ra, nó phụ thuộc vào vùng phổ vì cường độ của nguồn và độ nhạy của đêtectơ được thay đổi với sự thay đổi độ dài sóng. Trong các vùng ở đấy cường độ và độ nhạy nhỏ, để thiết lập độ dài sóng cực đại cần phải tăng kích thước khe hở ; nếu chất lượng của máy tạo bức xạ điện từ không cao thì có thể xuất hiện các sai số do bức xạ tán sắc. Khi cần có sự tăng rất lớn cường độ dòng thì có thể xuất hiện sai số đáng kể nếu độ bền của hệ điện tử không đủ cao.

*– Tăng độ chính xác khi đo bằng phương pháp vi sai*

Đối với tất cả ba phương pháp vi sai thì có thể dẫn ra các công thức tương tự công thức (2.21). Trên hình 2.22 các đường cong tương ứng được so sánh với đường cong sai số của phương pháp thường. Từ đường cong 1, ta rút ra rằng việc dùng phương pháp hấp thụ cao cho các dung dịch có mật độ quang lớn hay độ truyền quang thấp dẫn đến có lợi thế đáng kể về độ chính xác. Đường cong 1 được xây dựng trên cơ sở giản đồ A trên hình 2.23, có nghĩa là ở độ truyền quang của dung dịch so sánh trung bình bằng 10%. Khi tăng độ truyền quang đến 100%,

đường cong sai số tiến gần đến đường cong sai số của phương pháp thường (Hình 2.22, đường cong 4). Các đường cong của phương pháp hấp thụ thấp (xem hình 2.22, đường cong 2) và phương pháp độ chính xác giới hạn (hình 2.22, đường cong 3) được xây dựng trên cơ sở các số liệu tương ứng trên hình (2.23).

### 2.3.5. Chuẩn độ trắc quang

Thông báo bổ sung liên quan đến phương pháp này có thể xem trong công trình : Headridge J.B. Photometric Titrations, New York, Pergamon Press, Inc., 1961.

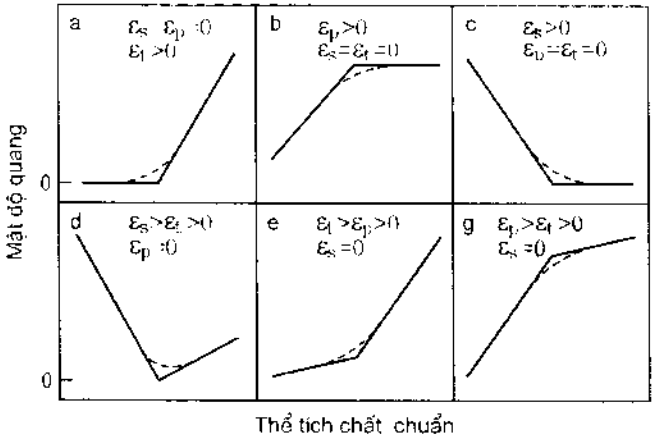
Có thể dùng các phép đo phổ trắc quang và so màu quang điện để tìm điểm cuối chuẩn độ. Điểm cuối của phép chuẩn độ trắc quang trực tiếp xuất hiện do kết quả thay đổi nồng độ thuốc thử và sản phẩm phản ứng hay đồng thời cả hai, tất nhiên là có ít nhất một trong các chất này phải hấp thụ ánh sáng ở bước sóng đã chọn. Phương pháp gián tiếp dựa trên sự phụ thuộc mật độ quang của chỉ thị vào thể tích chất chuẩn.

*1. Các đường cong chuẩn độ*

Đường cong chuẩn độ trắc quang là đồ thị phụ thuộc của mật độ quang đã được hiệu chỉnh vào thể tích của chất chuẩn. Nếu các điều kiện được chọn đúng thì đường cong bao gồm hai đường thẳng với độ dốc khác nhau : một trong hai đường tương ứng với đầu chuẩn độ và đường thứ hai tiếp tục sau điểm tương đương. Gần điểm tương đương thường quan sát có sự uốn đáng kể, người ta lấy điểm cắt của các đoạn thẳng sau khi đã ngoại suy làm điểm cuối chuẩn độ. Trên hình 2.24 có dẫn ra một số đường cong điển hình của phép chuẩn độ trắc quang.

Khi chuẩn độ các chất không hấp thụ bằng dung dịch chuẩn có màu với sự tạo ra các sản phẩm không màu ở đầu chuẩn độ ta nhận được đường nằm ngang ; sau điểm tương đương mật độ quang tăng nhanh (hình 2.24, đường a). Khi tạo ra các sản phẩm màu từ các thuốc thử không có màu, ngược lại, đầu tiên quan sát được một sự tăng tuyến tính mật độ quang và

sau đó xuất hiện vùng, trong đó sự hấp thụ không phụ thuộc vào thể tích của chất chuẩn (hình 2.24, đường cong b) . Phụ thuộc vào các đặc tính quang phổ của các thuốc thử và các sản phẩm của phản ứng cũng có thể có các đường cong các dạng khác (Hình 2.24).




HÌNH 2.24. Các đường cong chuẩn độ trắc quang điển hình. Các hệ số hấp thụ phân tử của chất cần xác định, sản phẩm phản ứng và chất chuẩn được kí hiệu là $\varepsilon_s$, $\varepsilon_p$, $\varepsilon_t$ tương ứng.

Để cho điểm cuối của phép chuẩn độ trắc quang đủ rõ thì hệ hấp thụ hay các hệ cần phải tuân theo định luật Bia, trong trường hợp ngược lại, sự tuyến tính của các đường thẳng của đường cong chuẩn độ cần thiết cho sự ngoại suy không còn nữa. Tiếp đó, cần phải hiệu chỉnh sự thay đổi thể tích bằng cách nhân mật độ quang cho thừa số (V + v)/V. Ở đây V – thể tích ban đầu của dung dịch, còn v – thể tích của chất chuẩn đã được thêm.

*2. Chuẩn bị máy*

Người ta thường tiến hành phép chuẩn độ trắc quang trên quang phổ kế hay máy so màu quang điện với thiết bị cho phép đặt bình chuẩn độ trên đường đi của ánh sáng, (các bình, các

cuvet chuẩn độ do nhà máy công nghiệp sản xuất). Sau khi thiết lập thang của máy ở vị trí 0, người ta cho dòng ánh sáng đi qua dung dịch phân tích và chọn giá trị mật độ quang thuận tiện cho phép đo bằng cách điều chỉnh cường độ bức xạ hay độ nhạy của đêtectơ.

Người ta thường không lưu ý về giá trị tuyệt đối của mật độ quang vì để phát hiện điểm cuối chuẩn độ thì các giá trị tương đối của mật độ quang là đủ. Sau đó người ta chọn các số liệu chuẩn độ không thay đổi cấu trúc của máy.

Cường độ nguồn bức xạ hay tín hiệu đêtectơ cần phải hằng định trong suốt cả quá trình chuẩn độ. Khi chuẩn độ thường người ta dùng giá giữ dạng hình ống trụ, cần phải giữ bình cố định trong quá trình chuẩn độ để tránh khỏi có sự thay đổi bề dày của lớp.

Các máy so màu quang điện và quang phổ kế đều thích hợp cho phép chuẩn độ trắc quang. Tuy nhiên, các quang phổ kế thích hợp hơn vì bề rộng của dải càng hẹp thì có nhiều xác suất tuân theo định luật Bia.

*3. Ứng dụng của phép chuẩn độ trắc quang*

Phép chuẩn độ trắc quang thường đảm bảo kết quả chính xác hơn phương pháp phân tích trắc quang trực tiếp vì để xác định điểm cuối chuẩn độ người ta dùng các số liệu của một vài phép đo. Ngoài ra, trong phép chuẩn độ trắc quang có thể bỏ qua sự có mặt của các chất hấp thụ khác vì chỉ cần đo sự thay đổi mật độ quang.

Ưu điểm của phương pháp xác định điểm cuối chuẩn độ bằng trắc quang so với nhiều phương pháp khác là ở chỗ người ta dùng các số liệu thực nghiệm ở các điểm đủ xa điểm tương đương. Do vậy, loại trừ được điều kiện có liên quan đến mức độ định lượng xảy ra của phản ứng (cần thiết phải có cho các phương pháp cần ghi được sự thay đổi gần điểm tương đương). (Ví dụ trong phương pháp chuẩn độ điện thế, chuẩn độ bằng mắt với chất chỉ thị). Vì vậy, có thể chuẩn độ các dung dịch loãng hơn.

Nhận biết điểm cuối chuẩn độ bằng trắc quang được áp dụng cho nhiều kiểu phản ứng. Phần lớn các thuốc thử được dùng trong phương pháp chuẩn độ oxi-hóa khử có các phổ hấp thụ đặc trưng, điều này cho phép phát hiện điểm cuối bằng phương pháp trắc quang. Các chất chỉ thị axit-bazơ được ứng dụng trong chuẩn độ trắc quang axit-bazơ. Người ta cũng thấy có kết quả tốt khi sử dụng trắc quang xác định điểm cuối trong khi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA và các thuốc thử tạo phức khác. Trên hình 2.25 có chỉ ra sự chuẩn độ liên tục Bitmut (III) và đồng (II) bằng cách trắc quang xác định điểm cuối chuẩn độ. Ở bước sóng 745n.m không có cation nào hấp thụ, thuốc thử cũng như phức của Bitmut không hấp thụ, phức đầu tiên tạo ra khi chuẩn độ có độ bền cao. Do vậy, mà dung dịch không hấp thụ cho đến khi hầu như tất cả Bitmut (III) đã được chuẩn độ xong. Sự tạo ra phức của đồng (II) lập tức gây ra sự tăng mật độ quang. Mật độ quang tăng cho đến điểm tương đương đối với đồng (II). Khi thêm tiếp tục thuốc thử thì mật độ quang không thay đổi. Tất nhiên ta sẽ nhận được hai điểm cuối thể hiện rõ.

Trong phép chuẩn độ kết tủa, người ta cũng có thể xác định điểm cuối bằng trắc quang. Trong trường hợp này huyền phù của kết tủa rắn sẽ gây ra sự yếu đi cường độ bức xạ do sự tán sắc ánh sáng. Người ta tiếp tục chuẩn độ cho đến sự xuất hiện độ đục hằng định.

### 2.3.6. Nghiên cứu phổ trắc quang các ion phức

Phép đo phổ trắc quang là một trong các phương pháp quý giá nhất của việc thiết lập thành phần các ion phức và xác định các hằng số bền của chúng. Các khả năng kĩ thuật của phương pháp cho phép thực hiện được phép đo định lượng mà không phá vỡ cân bằng cần nghiên cứu.

Mặc dầu trong nhiều hệ được nghiên cứu bằng phổ trắc quang thì thuốc thử hay sản phẩm phản ứng hấp thụ, điều kiện

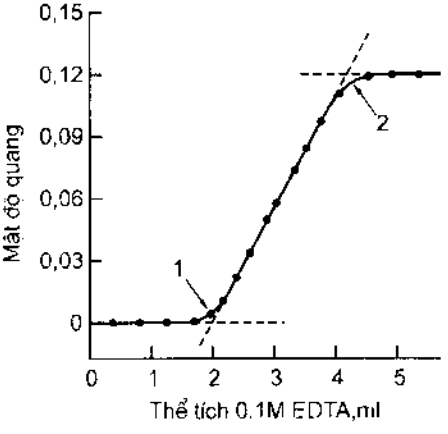
này nói chung không nhất thiết phải có nếu như một trong các cấu tử có thể tham gia vào phản ứng cạnh tranh để tạo ra các hợp chất hấp thụ. Ví dụ, có thể nghiên cứu các phức của sắt (II) với các ligan không hấp thụ bằng cách nghiên cứu ảnh hưởng của các ligan này lên màu của phức Fe (II) với 1,10 – phenantrolin. Sau đó có thể xác định hằng số bền và thành phần của các phức không hấp thụ ở điều kiện là phải có các số liệu tương ứng đối với phức phenantrolinat. Các phương pháp đã biết của việc nghiên cứu các ion phức là :

1. Phương pháp hệ đồng phân tử
2. Phương pháp tỉ số mol
3. Phương phập tỉ số các độ dốc

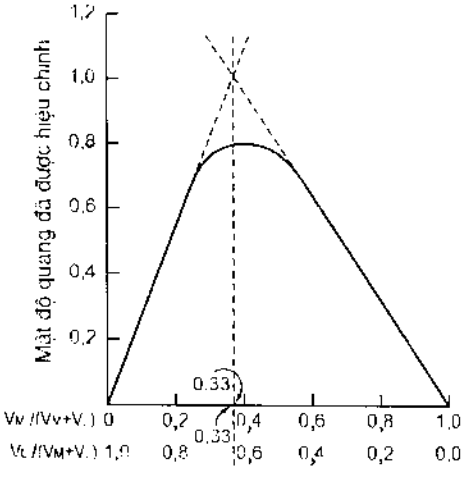
Ta xét một cách ngắn gọn từng phương pháp

***1. Phương pháp hệ đồng phân tử***

Trong phương pháp hệ đồng phân tử thì các dung dịch với nồng độ giống nhau của cation và thuốc thử được trộn với nhau sao cho thể tích chung của mỗi hỗn hợp là cố định. Người ta đo mật độ quang của mỗi dung dịch nhận được ở độ dài sóng tương ứng và làm hiệu chỉnh cho mật độ quang của các dung dịch trắng. Sau đó, trên trục tung người ta đặt các mật độ quang đã hiệu chỉnh, còn trên trục hoành là phần thể tích (bằng phần mol) của dung dịch một trong các cấu tử, có nghĩa là $V_M/(V_M + V_L)$, ở đây $V_M$ – thể tích của dung dịch cation, còn




HÌNH 2.25. Đường cong chuẩn độ trắc quang 100ml dung dịch có chứa $2,0.10^{-3}$mol/l $Bi^{3+}$ và $2,0.10^{-3}$mol/l $Cu^{2+}$. Độ dài sóng 745n.m.
1 – Điểm cuối chuẩn độ $Bi^{3+}$.
2 – Điểm cuối chuẩn độ $Cu^{2+}$.




HÌNH 2.26. Đường cong của hệ đồng phân tử gam của phức có thành phần 1:2[5]

$V_L$ – thể tích của dung dịch thuốc thử. Đồ thị điển hình tương tự được dẫn ra trên hình 2.26. Cực đại hay cực tiểu (nếu phức hấp thụ ở mức độ nhỏ hơn so với thuốc thử) thì quan sát thấy ở tỉ số các thể tích $V_M/V_L$ tương ứng với tỉ lệ các cation và ligan trong phức. Trên hình 2.26 $V_M/(V_M + V_L)$ bằng 0,33 còn $V_L/(V_M + V_L)$ bằng 0,67, như vậy, $V_M/V_L$ bằng 0,33/0,67, điều này cho phép mô tả phức bằng công thức $ML_2$.

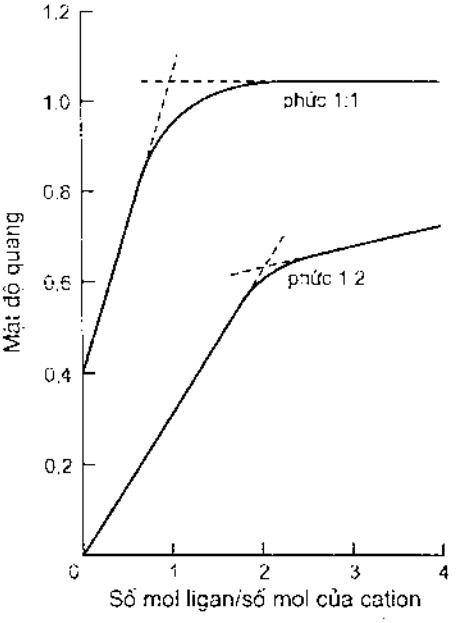
Sự uốn cong các đường thực nghiệm trên hình 2.26 do phản ứng tạo phức xảy ra không hoàn toàn. Đo được độ lệch khỏi các đường cong lí thuyết (đường...) có thể tính được hằng số bền của phức.

Để xác định số phức tạo được bởi thuốc thử người ta thường lặp lại thực nghiệm ở các nồng độ khác nhau của thuốc thử và ở một vài bước sóng.

– *Phương pháp tỉ số mol*

Trong phương pháp này cần chuẩn bị một dãy các dung dịch có nồng độ hằng định của một trong các cấu tử (thường là ion kim loại) và nồng độ biến thiên của cấu tử còn lại. Sau đó người ta xây dựng đồ thị phụ thuộc của mật độ quang vào tỉ số phân tử các cấu tử. Nếu hằng số tạo phức đủ lớn, người ta nhận được hai đường thẳng với góc lệch khác nhau, điểm cắt quan sát được ở tỉ lệ phân tử tương ứng với thành phần của phức. Các đường cong bão hòa điển hình được vẽ ở hình 2.27.

Cần lưu ý rằng nếu ligan hấp thụ và phức có thành phần 1:2 thì tại bước sóng đã chọn, độ dốc của đường thẳng sau điểm tương đương lớn hơn không. Trong phức có thành phần 1:1 cation chưa tạo phức hấp thụ vì mật độ quang trong điểm đầu khác không.




HÌNH 2.27. Các đường cong bão hòa của các phức có thành phần 1:1 và 1:2. Phức có thành phần 1:1 ít bền, điều này được chỉ ra ở đoạn uốn cong từ từ của đường cong trong vùng tương ứng với thành phần tỉ lượng.

Dựa theo góc lệch của đường cong thực nghiệm có thể tính được hằng số bền. Nếu như phản ứng tạo phức xảy ra không hoàn toàn thì đường cong phương pháp tỉ số mol là một đường cong từ từ liên tục không có các phần thẳng nằm ngang, thường được dùng để xác định bằng thực nghiệm thành phần của phức. Có khi tiến hành phản ứng loại này cho đến cùng bằng cách thêm thuốc thử thừa gấp trăm lần hay nhiều hơn, cho đến lúc đạt được giá trị mật độ quang hằng định không phụ thuộc vào sự thêm thuốc thử tiếp tục. Dựa theo giá trị mật độ quang hằng định sau đó có thể tính hệ số hấp thụ phân tử của phức, ở đây giả thiết rằng thực tế tất cả ion kim loại được liên kết với ligan và nồng độ của phức bằng nồng độ ion kim loại. Khi giả thiết có sự tạo phức từng nấc có thành phần khác nhau 1:1, 1:2 v.v.. ta có thể tính các nồng độ cân bằng. Người ta cho rằng thành phần của phức tương ứng với điểm mà hằng số bền của phức giữ nguyên giá trị hằng định trong một khoảng rộng của nồng độ.

Dựa theo những sự biến đổi liên tục của góc lệch đường cong trong phương pháp tỉ số mol ta có thể thiết lập sự tạo phức từng nấc của hai hay nhiều phức ở điều kiện là các hệ số hấp thụ phân tử và các hằng số bền đủ khác nhau.

- *Phương pháp tỉ số các độ dốc*

Phương pháp này đặc biệt bổ ích khi nghiên cứu các phức ít bền và chỉ được áp dụng cho các hệ tạo được một phức. Phương pháp dựa trên giả thiết cho rằng khi có một lượng thừa của một trong các cấu tử tác dụng thì phản ứng tạo phức xảy ra hoàn toàn và tuân theo định luật Bia.

Đối với phản ứng

$$mM + iL \rightleftharpoons M_mL_i$$

Có thể viết phương trình

$$[M_mL_i] \cong \frac{C_M}{m}$$

Ở đây L có lượng thừa rất lớn. Khi tuân theo định luật Bia thì

$$A_m = \varepsilon l[M_mL_i] = \frac{\varepsilon l\, C_M}{m}$$

Và A phụ thuộc tuyến tính vào $C_M$. Nếu $C_M$ rất lớn so với $C_L$

$$[M_mL_i] \simeq \frac{C_L}{i}$$

và

$$A_i = \varepsilon l[M_mL_i] = \frac{\varepsilon . l . C_L}{i}$$

Trong các điều kiện này người ta đo các góc lệch của các đường thẳng ($A/C_M$ và $A/C_L$) ; tỉ số các góc lệch chỉ ra tỉ số L và M trong phức

$$\frac{A_m/C_M}{A_i/C_L} = \frac{S_m}{S_i} = \frac{\varepsilon l/m}{\varepsilon l/i} = \frac{i}{m}$$

## BÀI TẬP

*1. 4,97g dầu mỏ được xử lí theo phương pháp thấm ướt và pha loãng cho đến 500ml trong bình định mức. Người ta tiến hành xác định coban trong các điều kiện sau :

| *Thể tích mẫu đã pha loãng, ml* | *Co(II), 3,00µg/ml* | *Thuốc thử* | $H_2O$ | *Mật độ quang* |
|---|---|---|---|---|
| 25,00 | 0,00 | 20,00 | 5,00 | 0,398 |
| 25,00 | 5,00 | 20,00 | 0,00 | 0,510 |

Nếu chấp nhận rằng các dung dịch phức chelat của Co(II) – ligan tuân theo định luật Bia, hãy tính hàm lượng % của coban trong mẫu ban đầu.

2. Người ta xử lí bằng phương pháp thấm ướt hai mẫu vitamin có khối lượng chung 6,08g để phân hủy chất hữu cơ và sau đó pha loãng dung dịch đến 1,00 l trong bình định mức. Hãy tính khối lượng trung bình của sắt trong mỗi mẫu, dùng các thông báo sau :

| *Thể tích của mẫu đã pha loãng, ml* | *Fe(III), 1,00µg/ml* | *Thuốc thử* | $H_2O$ | *Mật độ quang* |
|---|---|---|---|---|
| 10,00 | 0,00 | 25,00 | 15,00 | 0,492 |
| 10,00 | 15,00 | 25,00 | 0,00 | 0,571 |

*3. Hằng số cân bằng của một cặp axit bazơ liên hợp

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

bằng $8,00.10^{-3}$. Thông báo bổ sung :

| *Chất* | *Cực đại hấp thụ, nm* | *Hệ số hấp thụ phân tử gam* | |
|---|---|---|---|
| | | *430 nm* | *600 nm* |
| HIn | 430 | $2,4.10^{4}$ | 0 |
| $In^-$ | 600 | 0 | 2880 |

Hãy tính mật độ quang ở 430 và 600nm trong các nồng độ sau của chất chỉ thị : $3,00.10^{-4}$ ; $2,00.10^{-4}$ ; $1,00.10^{-4}$ ; $0,500.10^{-4}$ và $0,250.10^{-4}$. Hãy xây dựng đồ thị.

**4.** Người ta tìm thấy rằng sai số tuyệt đối của phép đo độ truyền quang trong máy đo này bằng 0,006. Hãy tính sai số tương đối của phép xác định nồng độ trong % xuất hiện do nguyên nhân này, nếu :

*a) T = 0,015 d) A = 0,921
*b) A = 0,334 đ) T = 0,804
*c) %T = 64,8 e) %T = 50,0

**5.** Đối với một dung dịch người ta nhận được các đại lượng sau của độ truyền quang : 0,364 ; 0,372 ; 0,370 ; 0,362. Giả thiết rằng sai số ngẫu nhiên của phép đo không phụ thuộc vào giá trị T. Hãy tìm sai số tương đối của việc xác định nồng độ trong dung dịch với độ truyền quang 60,0%, giả thiết rằng :

*a) Sai số ngẫu nhiên tuyệt đối bằng hai lần độ lệch so với giá trị trung bình từ bốn phép đo.

b) Sai số ngẫu nhiên tuyệt đối bằng độ lệch chuẩn đối với bốn phép đo.

*c) Sai số ngẫu nhiên tuyệt đối là 90% khoảng tin cậy cho một phép đo đơn vị.

***6.** Axit etylendiamin tetraaxetic đẩy Bitmut (III) khỏi phức của nó với Thiourê :

$$Bi(tu)_6^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow BiY^- + 6tu + 2H^+$$

Ở đây tu - thiourê. Hãy dự đoán dạng của đường cong chuẩn độ trắc quang dựa trên quá trình này, nếu biết rằng

phức của Bitmut (III) với Thiourê là cấu tử duy nhất của hệ hấp thụ ở bước sóng đã chọn 465nm.

**7.** Dưới đây có dẫn ra các số liệu của phép chuẩn độ phổ trắc quang một phần (10,00ml) dung dịch $Pd^{2+}$ $2,44.10^{-4}$ M bằng dung dịch muối nitrozo – R.

| *Thể tích dung dịch muối nitrozo–R $2,44.10^{-4}M$* | *Mật độ quang ở 500nm (cuvet : l = 1,00cm)* |
|---|---|
| 0 | 0 |
| 1.00 | 0.147 |
| 2.00 | 0.271 |
| 3.00 | 0.375 |
| 4.00 | 0.371 |
| 5.00 | 0.347 |
| 6,00 | 0.325 |
| 7.00 | 0.306 |
| 8,00 | 0.289 |

Hãy tính nồng độ dung dịch Pd(II) nếu đã biết rằng tỉ số ligan và cation trong sản phẩm màu bằng 2:1.

**8.** Người ta biết rằng các dung dịch chứa chất A và B tuân theo định luật Bia trong một vùng rộng của nồng độ. Dưới đây có dẫn ra các hệ số hấp thụ phân tử của từng chất.

| *Độ dài sóng λ, n.m* | *Hệ số hấp thụ phân tử ε* | | *Độ dài sóng λ, n.m* | *Hệ số hấp thụ phân tử ε* | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *A* | *B* | | *A* | *B* |
| 400 | 893 | 0.00 | 560 | 440 | 622 |
| 420 | 940 | 0.00 | 580 | 297 | 880 |
| 440 | 955 | 0.00 | 600 | 167 | 1178 |
| 460 | 936 | 24.6 | 620 | 39.7 | 1692 |
| 480 | 874 | 102 | 640 | 3.45 | 1742 |
| 500 | 795 | 185 | 660 | 0.00 | 1806 |
| 520 | 691 | 289 | 680 | 0.00 | 1809 |
| 540 | 574 | 428 | 700 | 0.00 | 1757 |

*a) Mật độ quang của dung dịch chứa cả hai hợp chất ở 540nm trong cuvet 1,00cm bằng 0,360. Hãy tính nồng độ trong dung dịch này nếu [A] = $5,00.10^{-4}$M ?

*b) Mật độ quang của dung dịch chứa cả hai hợp chất ở 440n m và 600nm trong cuvet 1,00cm bằng 0,510. Hãy tính nồng độ A và B.

c) Hãy vẽ phổ hấp thụ dung dịch A $5,80.10^{-4}$ M (bề dày cuvet 1,00cm).

d) Hãy vẽ phổ hấp thụ dung dịch B $3,25.10^{-4}$ M (bề dày cuvet 1,00cm).

đ) Hãy vẽ phổ hấp thụ của dung dịch chứa $5,80.10^{-4}$M A và $3,25.10^{-4}$M B (bề dày cuvet 1,00cm).

**9.** Trong một công trình người ta thông báo về phép xác định đồng thời coban và niken dựa trên sự hấp thụ các phức quinolinat tương ứng. Trong cực đại hấp thụ các hệ số hấp thụ phân tử bằng :

| | Độ dài sóng $\lambda$, n.m | |
|---|---|---|
| | 365 | 700 |
| $\varepsilon_{Co}$ | 3529 | 428,9 |
| $\varepsilon_{Ni}$ | 3228 | 0,00 |

Dựa trên các dữ kiện thực nghiệm đã dẫn ra dưới đây hãy tính nồng độ của niken và coban trong các dung dịch sau :

| Dung dịch | Mật độ quang (cuvet $l$ = 1,00cm) ở 365 nm | ở 700 nm |
|---|---|---|
| *1 | 0,724 | 0,0710 |
| 2 | 0,614 | 0,0744 |
| 3 | 0,693 | 0,0460 |

**10.** Các dung dịch P và Q tuân theo định luật Bia trong một khoảng rộng của nồng độ. Trong bảng có dẫn ra các kết quả đo mật độ quang trong cuvet $l$ = 1,00cm.

| Độ dài sóng $\lambda$, n.m | Mật độ quang A | | Độ dài sóng $\lambda$, n.m | Mật độ quang A | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $8,55.10^{-5}$M P | $2,37.10^{-4}$M Q | | $8,55.10^{-5}$M P | $2,37.10^{-4}$M Q |
| 400 | 0,078 | 0,550 | 560 | 0,126 | 0,255 |
| 420 | 0,087 | 0,592 | 580 | 0,170 | 0,170 |
| 440 | 0,096 | 0,599 | 600 | 0,264 | 0,100 |
| 460 | 0,102 | 0,590 | 620 | 0,326 | 0,055 |
| 480 | 0,106 | 0,564 | 640 | 0,359 | 0,030 |
| 500 | 0,110 | 0,515 | 660 | 0,373 | 0,030 |
| 520 | 0,113 | 0,433 | 680 | 0,370 | 0,035 |
| 540 | 0,116 | 0,343 | 700 | 0,346 | 0,063 |

a) Hãy vẽ phổ hấp thụ của dung dịch chứa $8,55.10^{-5}$M P và $2,37.10^{-4}$M Q.

b) Hãy tính mật độ quang (bề dày cuvet 1,00cm) của dung dịch chứa $4,00.10^{-5}$M P và $3,60.10^{-4}$M Q ở 440n.m.

c) Hãy tính mật độ quang (bề dày cuvet 1,00 cm) của dung dịch chứa $1,61.10^{-4}$M P và $7,35.10^{-4}$M Q ở 620 n.m.

**11.** Hãy dùng các số liệu của bài toán dẫn ra trước đây tính các lượng cần tìm P và Q (phép đo được thực hiện trong cuvet $l$ = 1,00cm).

| | Nồng độ, mol/l | | Mật độ quang A | |
|---|---|---|---|---|
| | P | Q | 440 n m | 620 n m |
| a) | | | 0,357 | 0,803 |
| b) | | | 0,830 | 0,448 |
| c) | | | 0,248 | 0,333 |
| d) | | | 0,910 | 0,338 |
| d) | | | 0,480 | 0,825 |
| e) | | | 0,194 | 0,315 |

**12.** Hằng số phân li axit của chỉ thị HIn ở nhiệt độ bình thường bằng $4,80.10^{-9}$. Mật độ quang của dung dịch $8,00.10^{-5}$M

trong các cuvet có bề dày 1,00cm được đo trong các môi trường axit mạnh và bazơ mạnh.

Hãy tìm độ dài sóng ở đấy mật độ quang của chất chỉ thị không phụ thuộc vào pH (có nghĩa tìm điểm đẳng quang).

| *Độ dài sóng λ, nm* | *Mật độ quang A* | | *Độ dài sóng λ, nm* | *Mật độ quang A* | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *pH 1,00* | *pH 13,00* | | *pH 1,00* | *pH 13,00* |
| 420 | 0.535 | 0,050 | 550 | 0.119 | 0.324 |
| 445 | 0.657 | 0.068 | 570 | 0.068 | 0.352 |
| 450 | 0.658 | 0,076 | 585 | 0.044 | 0.360 |
| 455 | 0.656 | 0.085 | 595 | 0.032 | 0.361 |
| 470 | 0.614 | 0.116 | 610 | 0,019 | 0,355 |
| 510 | 0.353 | 0.223 | 650 | 0.014 | 0,284 |

**13.** Hãy tính mật độ quang (bề dày cuvet 1,00 cm) ở 450 n.m của dung dịch chất chỉ thị (bài 12) với nồng độ chung $8{,}00.10^{-5}$ và pH

*a) 4,90

b) 5,40

*c) 5,90

**14.** Tính mật độ quang dung dịch $1{,}25.10^{-4}$ M chất chỉ thị (bài 12) ở 595 n.m (bề dày cuvet 1,00 cm) và pH

*a) 5,30

b) 5,70

c) 6,10

**15.** Người ta chuẩn bị một vài dung dịch đệm với nồng độ chất chỉ thị (bài 12) bằng $1{,}00.10^{-4}$M. Dưới đây có dẫn ra các giá trị mật độ quang (bề dày cuvet : 1,00 cm) ở 450 và 595 n.m.

| Dung dịch | Mật độ quang ở 450 nm | ở 595 nm |
|---|---|---|
| *1 | 0,344 | 0,310 |
| 2 | 0,508 | 0,212 |
| *3 | 0,653 | 0,136 |
| 4 | 0,220 | 0,380 |

Hãy tính pH của mỗi dung dịch.

**16.** Hãy vẽ phổ hấp thụ của dung dịch $8{,}00.10^{-5}$ M chất chỉ thị (bài 12) nếu các phép đo được thực hiện trong cuvet 1,00 cm và :

*a) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 3$

b) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1$

c) $\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{3}$

**17.** Dưới đây có dẫn ra các giá trị hệ số hấp thụ phân tử của các phức của niken và coban với 2,3 – quinonxalinđithiol ở các cực đại hấp thụ tương ứng :

| | Độ dài sóng, n.m | |
|---|---|---|
| | 510 | 656 |
| $\varepsilon_{Co}$ | 36400 | 1240 |
| $\varepsilon_{Ni}$ | 5520 | 17500 |

Người ta hòa tan 0,425g đất và sau đó pha loãng đến 50,00ml. Từ một phần dung dịch (25ml) người ta loại trừ các chất cản trở. Sau khi thêm 2,3 – quinonxalinđithiol người ta đưa thể tích đến 50,0 ml. Mật độ quang của dung dịch nhận được trong cuvet có bề dày 1,00 cm bằng 0,446 ở 510 nm

và 0,326 ở 656 nm. Hãy tính hàm lượng phần trăm của coban và niken trong đất.

*18. Cực đại hấp thụ của phức chelat $ZnQ_2^{2-}$ nằm ở 480 nm. Nếu ít nhất thuốc thử có ở lượng thừa gấp 5 lần, mật độ quang chỉ phụ thuộc vào nồng độ Zn(II) và các dung dịch tuân theo định luật Bia trong một khoảng rộng của nồng độ. Cả $Zn^{2+}$ và $Q^{2-}$ đều không hấp thụ ở 480 n.m.

Mật độ quang của dung dịch chứa $2,30.10^{-4}$M $Zn^{2+}$ và $8,60.10^{-3}$M Q ở 480 n. m trong cuvet $l$ = 1,00 cm bằng 0,690. Mật độ quang của dung dịch chứa $2,30.10^{-4}$M $Zn^{2+}$ và $5,00.10^{-4}$M $Q^{2-}$ cũng trong các điều kiện như vậy bằng 0,540. Hãy tính giá trị số K của phản ứng :

$$Zn^{2+} + 2Q^{2-} \rightleftharpoons ZnQ_2^{2-}$$

19. Người ta biết rằng nhôm (III) tạo phức với muối natri của axit 2-quinoxalin sunfonic (NaQ) hấp thụ mạnh ở 560 nm. Hãy dùng những dữ kiện dẫn ra dưới đây để tìm thành phần của phức, $C_{Al} = 3,7.10^{-5}$ M trong tất cả các dung dịch. Tất cả các phép đo được hoàn thành trong cuvet 1,00cm.

| *Nồng độ ligan, M* | *Mật độ quang, A* | *Nồng độ ligan, M* | *Mật độ quang A* |
|---|---|---|---|
| $1,00.10^{-5}$ | 0,131 | $5,00.10^{-5}$ | 0,487 |
| $2,00.10^{-5}$ | 0,265 | $6,00.10^{-5}$ | 0,498 |
| $3,00.10^{-5}$ | 0,396 | $8,00.10^{-5}$ | 0,499 |
| $4,00.10^{-5}$ | 0,468 | $1,00.10^{-4}$ | 0,500 |

*20. Các số liệu dẫn ra dưới đây nhận được khi nghiên cứu bằng phương pháp tỉ số các độ dốc sản phẩm tương tác của Ni (II) với axit 1-xiclopenten – 1-đithiocacboxylic (XĐC). Các phép đo được thực hiện ở 530 n.m trong các cuvet l = 1,00cm.

| $C_{XĐC} = 1,00.10^{-3}$ M | | $C_{N^2} = 1,00.10^{-3}$ M | |
|---|---|---|---|
| $C_{N^2}$ mmol/ml | Mật độ quang, A | $C_{XĐC}$, mmol/ml | Mật độ quang, A |
| $5.00.10^{-6}$ | 0.051 | $9,00.10^{-6}$ | 0.031 |
| $1.20.10^{-5}$ | 0.123 | $1,50.10^{-5}$ | 0.051 |
| $3.50.10^{-5}$ | 0.359 | $2,70.10^{-5}$ | 0.092 |
| $5.00.10^{-5}$ | 0.514 | $4.00.10^{-5}$ | 0.137 |
| $6.00.10^{-5}$ | 0,616 | $6.00.10^{-5}$ | 0.205 |
| $7.00.10^{-5}$ | 0.719 | $7.00.10^{-5}$ | 0.240 |

Hãy tính tỉ số ligan : Cation trong phức.

**21.** Sắt (II) tạo phức chelat với thuốc thử P. Hãy tìm thành phần $FeP_n$ theo các số liệu sau :

$$C_{Fe(II)} = 2,00.10^{-3}M \qquad C_P = 2,00.10^{-3}M$$

| Nồng độ P, M | Mật độ quang A (cuvet l = 1,00cm) | Nồng độ sắt, M | Mật độ quang A (cuvet l = 1,00cm) |
|---|---|---|---|
| $4.00.10^{-6}$ | 0.025 | $6.00.10^{-6}$ | 0,113 |
| $1,50.10^{-5}$ | 0,094 | $1.00.10^{-5}$ | 0.189 |
| $3,00.10^{-5}$ | 0,189 | $1.75.10^{-5}$ | 0.330 |
| $5,00.10^{-5}$ | 0.314 | $3,00.10^{-5}$ | 0.566 |
| $7.00.10^{-5}$ | 0,440 | $4,00.10^{-5}$ | 0.754 |

***22.** Các giá trị mật độ quang dẫn ra dưới đây nhận được bằng phương pháp hệ đồng phân tử khi nghiên cứu phức màu của cadimi (II) với thuốc thử R.

| Dung dịch | Thể tích các cấu tử, ml | | Mật độ quang ở 390 n.m (cuvet l = 1,00 cm) |
|---|---|---|---|
| | $1,25.10^{-4}M$ $Cd^{2+}$ | $1,25.10^{-4}M$ R | |
| 0 | 10.00 | 0,00 | 0.000 |
| 1 | 9.00 | 1,00 | 0.174 |
| 2 | 8,00 | 2.00 | 0,353 |
| 3 | 7.00 | 3.00 | 0,530 |
| 4 | 6,00 | 4,00 | 0,672 |
| 5 | 5,00 | 5,00 | 0,723 |
| 6 | 4,00 | 6.00 | 0,673 |
| 7 | 3,00 | 7,00 | 0,537 |
| 8 | 2,00 | 8,00 | 0,358 |
| 9 | 1.00 | 9,00 | 0,180 |
| 10 | 0.00 | 10.00 | 0,000 |

a) Hãy tìm tỉ số ligan : cation trong phức.

b) Hãy xác định giá trị trung bình của hệ số hấp thụ phân tử của phức ; giả thiết rằng trên các đoạn tuyến tính của đường cong thì cấu tử ở lượng thiếu được hoàn toàn liên kết vào phức.

c) Hãy tính hằng số K của phức, dùng các tỉ số tỉ lượng trong cực đại hấp thụ.

**23.** a) Dùng các số liệu đã dẫn ra dưới đây của mật độ quang để xác định thành phần của phức tạo được khi có sự tương tác của đồng (II) và thuốc thử $H_2B$ :

| *Dung dịch* | *Thể tích các cấu tử, ml* | | *Mật độ quang ở 475 n.m (cuvet l = 1,00 cm)* |
|---|---|---|---|
| | *$8,00.10^{-5}M$ Cu* | *$8,00.10^{-5}M$ $H_2B$* | |
| 0 | 10.00 | 0.00 | 0.000 |
| 1 | 9.00 | 1.00 | 0.104 |
| 2 | 8.00 | 2.00 | 0.210 |
| 3 | 7.00 | 3.00 | 0.314 |
| 4 | 6.00 | 4.00 | 0.419 |
| 5 | 5.00 | 5.00 | 0.507 |
| 6 | 4.00 | 6.00 | 0.571 |
| 7 | 3.00 | 7.00 | 0.574 |
| 8 | 2.00 | 8.00 | 0.423 |
| 9 | 1.00 | 9.00 | 0.211 |
| 10 | 0.00 | 10.00 | 0.000 |

b) Hãy tính giá trị trung bình của hệ số hấp thụ phân tử trong cực đại hấp thụ.

**24.* a) Dùng các giá trị mật độ quang dẫn ra dưới đây để xác định thành phần của phức coban (II) với thuốc thử lưỡng phối vị Q.

| *Dung dịch* | *Thể tích các cấu tử, ml* | | *Mật độ quang ở 500 nm (cuvet l = 1,00 cm)* |
|---|---|---|---|
| | *$9,50.10^{-5}$M Co(II)* | *$9,50.10^{-5}$M Q* | |
| 0 | 10,00 | 0,00 | 0,000 |
| 1 | 9,00 | 1,00 | 0,094 |
| 2 | 8,00 | 2,00 | 0,193 |
| 3 | 7,00 | 3,00 | 0,291 |
| 4 | 6,00 | 4,00 | 0,387 |
| 5 | 5,00 | 5,00 | 0,484 |
| 6 | 4,00 | 6,00 | 0,570 |
| 7 | 3,00 | 7,00 | 0,646 |
| 8 | 2,00 | 8,00 | 0,585 |
| 9 | 1,00 | 9,00 | 0,295 |
| 10 | 0,00 | 10,00 | 0,000 |

b) Hãy xác định giá trị trung bình của hệ số hấp thụ phân tử của phức, giả thiết rằng trên các đoạn tuyến tính của đường cong, cấu tử có lượng thiếu được liên kết hoàn toàn vào phức.

c) Hãy tính hằng số K của phức dùng các hệ số tỉ lượng trong cực đại hấp thụ.

## ĐÁP SỐ

1. 0,0214%

3.

| $M_{HIn}$ | $[In^-]$ | [HIn] |
|---|---|---|
| $3,00.10^{-4}$ | $2,90.10^{-4}$ | $1,05.10^{-6}$ |
| $2,00.10^{-4}$ | $1,95.10^{-4}$ | $4,7.10^{-5}$ |
| $1,00.10^{-4}$ | $9,88.10^{-5}$ | $1,2.10^{-6}$ |
| $0,500.10^{-4}$ | $4,97.10^{-5}$ | $3,1.10^{-7}$ |
| $0,250.10^{-4}$ | $2,49.10^{-5}$ | $7,8.10^{-8}$ |

| $M_{III}$ | $A_{430}$ | $A_{600}$ |
|---|---|---|
| $3,00.10^{-4}$ | 0,25 | 0,835 |
| $2,00.10^{-4}$ | 0,11 | 0,562 |
| $1,00.10^{-4}$ | 0,029 | 0,284 |
| $0,500.10^{-4}$ | 0,0074 | 0,143 |
| $0,250.10^{-4}$ | 0,0019 | 0,072 |

**4.** a) ± 9,5% ; b) ± 1,7% ; c) ± 2,1%

**5.** a) ± 2,6% ; b) ± 3,6%

**6.** Mật độ quang giảm tuyến tính, còn trong điểm tương đương bằng không.

**8.** a) $1,71.10^{-4}$M ; b) $3,57.10^{-4}$M

**9.** a) Co $1,66.10^{-4}$M và Ni $4,28.10^{-5}$M

**11.** a) Nồng độ P = $2,08.10^{-4}$M ; nồng độ Q = $4,90.10^{-5}$M

c) Nồng độ P = $8,36.10^{-5}$M ; nồng độ Q = $6,10.10^{-5}$M

d) Nồng độ P = $2,10.10^{-4}$M ; nồng độ Q = $9,64.10^{-5}$M

**13.** a) 0,497 ; c) 0,197

**14.** a) 0,301

**15.** a) 5,60 ; c) 4,80

**16.** a)

| $\lambda$ | A | $\lambda$ | A | $\lambda$ | A |
|---|---|---|---|---|---|
| 420 | 0,414 | 470 | 0,490 | 585 | 0,123 |
| 445 | 0,510 | 510 | 0,320 | 595 | 0,114 |
| 450 | 0,512 | 550 | 0,170 | 610 | 0,103 |
| 455 | 0,513 | 570 | 0,139 | 650 | 0,082 |

**18.** $1,8.10^{8}$

**20.** Ni $(XĐA)_3$

**22.** a) $CdR^{2+}$ ; b) $1,42.10^{4}$ ; c) $3,8.10^{5}$

**24.** a) $CoQ_3^{2+}$ ; b) $3,05.10^{4}$ ; c) $1.10^{17}$

## 2.4. PHÉP ĐO PHỔ NGUYÊN TỬ

Phép đo phổ nguyên tử có ứng dụng rộng rãi trong phân tích định tính và định lượng dựa trên sự hấp thụ hay phát xạ các bức xạ Röntgen, khả kiến hay tử ngoại. Bức xạ hay hấp thụ Röntgen gây ra do sự kích thích các electron bên trong tạo các liên kết (chỉ trừ một số nguyên tố nhẹ). Do vậy mà đặc tính phổ nguyên tử Röntgen không phụ thuộc vào trạng thái hóa học của nguyên tố trong mẫu. Ví dụ, các phổ bức xạ Röntgen của oxit niken, dung dịch niken (II) clorua, niken cacbonyl trạng thái hơi và niken trong trạng thái nguyên tố là giống nhau.

Ngược lại, để nhận được phổ nguyên tử trong vùng khả kiến hay tử ngoại cần phải có sự chuyển các nguyên tố thành các phân tử một nguyên tử (nguyên tử hay ion) ở trạng thái hơi vì sự hấp thụ hay bức xạ trong vùng này được gây ra do sự kích thích các electron hóa trị bên ngoài ; phổ nguyên tử tinh khiết chỉ có thể nhận được bằng cách tách nguyên tố cần thiết khỏi các nguyên tố khác có liên quan với chúng.

Người ta chụp các phổ hấp thụ nguyên tử trong vùng khả kiến hay tử ngoại sau khi nguyên tử hóa mẫu – là quá trình trong đó các phân tử phân ra thành các cấu phần và được biến thành các nguyên tử, các ion tồn tại trong trạng thái hơi. Các phổ phát xạ và các phổ hấp thụ của nguyên tố ở trạng thái nguyên tử bao gồm một lượng tương đối không nhiều các đường gián đoạn mà độ dài sóng của chúng được đặc trưng đối với nguyên tố đã cho. Nếu trong hơi không có các phân tử hay các ion phức tạp thì không quan sát được dải phổ vì không tồn tại các trạng thái lượng tử dao động và quay ; như vậy, các đường chỉ tương ứng với một số tương đối không lớn các sự chuyển.

Trong bảng 2.6 có dẫn ra các phương pháp khác nhau dựa trên sự phát xạ nguyên tử, hấp thụ nguyên tử. Các phương pháp này được đặc trưng bằng độ nhạy, độ chọn lọc, tốc độ cao

và thuận lợi ; chúng thuộc về các phương pháp phân tích chọn lọc nhất. Dùng các phương pháp này có thể xác định gần 70 nguyên tố. Độ nhạy thường nằm trong khoảng từ $10^{-4}$ – $10^{-10}$%. Phép phân tích quang phổ nguyên tử thường được thực hiện trong vài phút.

Phần này sẽ bàn về phép đo phổ nguyên tử phát xạ trong vùng phổ khả kiến và tử ngoại và phép đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng ngọn lửa làm nguồn kích thích. Ở đây cũng sẽ đề cập đến một số phương pháp khác để nhận được phổ nguyên tử.

### 2.4.1. Tính chất các nguyên tử trong ngọn lửa

Khi phun bụi dung dịch nước các muối vô cơ trong ngọn lửa nhiệt độ cao của đèn thì phần đáng kể của các cấu tử có đặc tính kim loại được khử đến trạng thái nguyên tố. Các ion một nguyên tử cũng được tạo ra ở một mức độ ít hơn đáng kể. Như vậy trong ngọn lửa, nhận được một dung dịch ở dạng hơi hay plazma chứa một lượng đáng kể các phần tử một nguyên tử.

*1. Các kiểu của phép đo phổ trong ngọn lửa*

Nhiệt độ của ngọn lửa đủ để chuyển một số không lớn các phân tử một nguyên tử lên mức electron cao hơn ; khi trở về trạng thái cơ bản của các phân tử này thì kèm theo sự phát xạ năng lượng, hiện tượng này được ghi lại ở dạng các đường phổ dùng làm cơ sở cho *phép đo phổ phát xạ nguyên tử dùng ngọn lửa*. Vị trí của đường phổ (hay vạch phổ) trong trường hợp này cho thông báo về thành phần định tính còn cường độ của vạch phổ làm cơ sở cho phép phân tích định lượng.

Một phần nhiều đáng kể các nguyên tử ở trong ngọn lửa trong trạng thái không kích thích có thể được dùng cho phép phân tích đo *phổ hấp thụ nguyên tử*. Trong trường hợp chỉ cần đặt plazma ngọn lửa trên đường đi của chùm tia của máy đo phổ có mô tả trong phần 2.1. Cũng như trong phát xạ dùng ngọn lửa, vị trí của vạch phổ hấp thụ được dùng để nhận biết

các cấu tử của mẫu còn cường độ của các đường, cũng như trong phương pháp đo phổ trắc quang các dung dịch, về nguyên tắc là tỉ lệ thuận với nồng độ chất hấp thụ và được dùng để xác định định lượng.

*2. Bề rộng của các vạch phổ trong các phổ hấp thụ nguyên tử và phổ phát xạ nguyên tử*

Có thể chỉ ra rằng bề rộng tự nhiên của các vạch phổ trong cực đại của phổ hấp thụ nguyên tử hay phát xạ nguyên tử gần $10^{-5}$ n.m. Tuy nhiên có hai yếu tố gây ra sự mở rộng biểu kiến các vạch phổ cho đến 0,002 - 0,005 n.m. Sự mở rộng xuất hiện do có sự chuyển động nhanh các phần tử hấp thụ hay phát xạ so với đêtectơ. Khi có sự lệch của các nguyên tử chuyển động như vậy khỏi đêtectơ thì độ dài sóng tăng lên như là một kết quả của một hiệu ứng "Dopler" đã biết : bức xạ phát xạ hay hấp thụ được quan sát trong vùng sóng có bước sóng dài hơn. Hiện tượng ngược lại, quan sát được đối với các nguyên tử tiến gần đến đêtectơ. Việc mở rộng các vạch phổ cũng có thể gây ra do có sự tăng của áp suất. Trong trường hợp này sự va chạm các nguyên tử sẽ gây ra những sự thay đổi không lớn trong các mức năng lượng của trạng thái cơ bản, điều này sẽ dẫn đến việc mở rộng các cực đại. Chúng ta lưu ý rằng ảnh hưởng của hai yếu tố tăng lên khi nhiệt độ tăng. Như vậy, ở nhiệt độ cao thì quan sát được các cực đại rộng hơn.

*3. Mối quan hệ giữa các phép đo phổ hấp thụ nguyên tử và phát xạ nguyên tử dùng ngọn lửa*

Phép đo phổ phát xạ nguyên tử dựa trên việc đo cường độ bức xạ phát xạ bởi các nguyên tử bị kích thích, trong lúc đó thì trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng sự hấp thụ của các nguyên tử không bị kích thích làm cơ sở. Ở nhiệt độ của ngọn lửa thì các nguyên tử không kích thích chiếm ưu thế. Ví dụ, ở 2500K chỉ gần 0,02% các nguyên tử natri trong bất cứ thời điểm nào cũng ở trạng thái 3p ; Các nguyên tử ở trạng thái năng lượng cao hơn còn ít hơn nữa. Ở 3000K hàm lượng các nguyên tử trong trạng thái 3p bằng gần 0,09%.

Tỉ số các phần tử không kích thích và kích thích có ý nghĩa khi so sánh các phương pháp hấp thụ và phát xạ. Có thể chờ đợi là các phương pháp hấp thụ nguyên tử được sử dụng một số lớn các phần tử sẽ có độ chính xác cao hơn. Tuy nhiên ưu thế hiển nhiên này được triệt tiêu bởi yếu tố : cường độ bức xạ là hiệu của hai phép đo ($lgI_0$ – lgI) mặt khác hai đại lượng này càng gần nhau thì sai số khi trừ càng lớn. Do vậy cả hai phương pháp thường bổ sung cho nhau về độ nhạy và từng phương pháp được áp dụng cụ thể cho từng nhóm nguyên tố.

Một ưu việt hiển nhiên của phép đo phổ hấp thụ dùng ngọn lửa là sự phụ thuộc nhiệt độ nhỏ hơn của lượng tuyệt đối các phần tử không kích thích so với lượng các phần tử bị kích thích. Ví dụ ở nhiệt độ khoảng 2500K thì các dao động 20K sẽ dẫn đến sự thay đổi số nguyên tử natri ở trạng thái 3p khoảng 8%. Vì số lượng các phần tử không kích thích ở nhiệt độ này lớn hơn nhiều và ở sự thay đổi nhiệt độ như trên thì chỉ thay đổi 0,02%.

Cần lưu ý rằng các dao động của nhiệt độ gây ảnh hưởng gián tiếp lên hấp thụ nguyên tử do việc tăng số lượng chung các nguyên tử có khả năng hấp thụ. Ngoài ra có xảy ra sự mở rộng cực đại và thực vậy có sự giảm đi chiều cao của cực đại vì các phần tử chuyển động với các tốc độ lớn do sự tăng hiệu ứng Dopler. Việc tăng nồng độ các nguyên tử trong hơi khi tăng nhiệt độ cũng dẫn đến sự mở rộng các đường hấp thụ do thay đổi áp suất. Do tác dụng của các hiệu ứng gián tiếp này mà trong các phép đo hấp thụ nguyên tử định lượng cần phải điều chỉnh nhiệt độ của ngọn lửa.

### 2.4.2. Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử

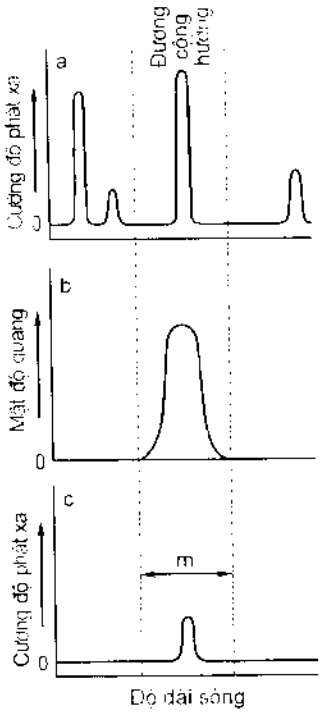
Hơi nguyên tử hấp thụ bức xạ với năng lượng tương ứng chính xác với năng lượng của các sự chuyển electron đặc trưng. Phần lớn các đường hấp thụ đã sử dụng là do các sự chuyển của nguyên tử từ trạng thái cơ bản vào trạng thái kích thích. Các đường có liên quan với các sự chuyển từ một trạng thái kích thích vào một trạng thái khác hoàn toàn yếu để có thể

phát hiện chúng do số lượng các nguyên tử bị kích thích rất nhỏ. Do vậy thường thì các phổ hấp thụ nguyên tử gồm chủ yếu từ các đường cộng hưởng có liên quan đến nguồn gốc các sự chuyển từ trạng thái cơ bản vào trạng thái kích thích. Ta cần lưu ý rằng độ dài sóng của vạch cộng hưởng hấp thụ tương tự với độ dài sóng của đường phát xạ tương tự với sự chuyển này.

*1. Đo hấp thụ nguyên tử*

Do các đường hấp thụ nguyên tử hẹp và đối với một nguyên tố được đặc trưng bằng các sự chuyển năng lượng, các phương pháp phân tích dựa trên sự hấp thụ nguyên tử, về nguyên tắc, có độ chọn lọc cao. Mặt khác, bề rộng giới hạn của đường phổ tạo các điều kiện thuận lợi mà không có ở phép đo hấp thụ các dung dịch. Cần lưu ý rằng mặc dầu chỉ bức xạ đơn sắc tuân theo định luật Bia nhưng nếu bề rộng dải nhỏ so với bề rộng ở cực đại thì giữa mật độ quang và nồng độ quan sát được vẫn có mối quan hệ tuyến tính. Không có một máy tạo ánh sáng đơn sắc nào có thể tách dải bức xạ bé hơn bề rộng của đường hấp thụ nguyên tử (0,002 - 0,005 n.m). Do vậy khi dùng nguồn liên tục với máy tạo ánh sáng đơn sắc cho hấp thụ nguyên tử thì chỉ có một phần không đáng kể của bức xạ có độ dài sóng cần thiết và sự thay đổi tương đối cường độ của dải xuất hiện là bé so với sự thay đổi bức xạ trong cực đại. Trong các điều kiện này định luật Bia không tuân theo. Ngoài ra, độ nhạy của phương pháp bị giảm đáng kể.

Người ta giải quyết vấn đề này bằng cách dùng nguồn bức xạ phát ra đường hấp thụ với độ dài sóng thuận lợi cho phép phân tích hấp thụ. Ví dụ để xác định natri người ta chọn đường hấp thụ ở 589,6nm mà nguồn có thể dùng là đèn natri. Trong đèn này các nguyên tử natri trong trạng thái hơi được kích thích bằng sự phóng điện ; các nguyên tử bị kích thích lúc trở về các mức năng lượng thấp hơn sẽ phát ra bức xạ đặc trưng. Đường phát xạ cũng có độ dài sóng như đường hấp thụ cộng hưởng. Tuy nhiên các đường phát ra bởi nguồn được thiết kế phù hợp (với nhiệt độ làm việc thấp hơn so với ngọn lửa để làm cho sự mở rộng Dopler là tối thiểu) là hẹp hơn đáng kể




HÌNH 2.28. Sự hấp thụ các đường cộng hưởng bởi các nguyên tử
a) Phổ phát xạ của nguồn
b) Phổ hấp thụ của mẫu
c) Phổ phát xạ sau khi đi qua mẫu và máy tạo bức xạ đơn sắc ; m – bề rộng dải của máy tạo bức xạ đơn sắc.

so với các đường hấp thụ. Thực vậy đối với các phép đo hấp thụ chỉ cần dùng máy tạo bức xạ đơn sắc để tách ra một đường phát xạ thích hợp (xem hình 2.28).

Như vậy bức xạ được sử dụng bị giới hạn bởi khoảng các bước sóng trong đó có cực đại hấp thụ. Kết quả độ nhạy tăng lên và quan sát được một sự tuân theo định luật Bia nghiêm ngặt hơn.

Đối với mỗi một nguyên tố xác định cần dùng một nguồn đèn riêng. Để khắc phục sự bất tiện này người ta đã cố gắng thay các đèn bằng một nguồn liên tục với máy tạo ánh sáng đơn sắc có độ phân giải cao hay đưa các hợp chất của một nguyên tố cần xác định vào ngọn lửa nhiệt độ cao. Không một phương pháp nào trong các phương pháp đã nói lại cho các kết quả chính xác như phương pháp sử dụng các đèn đặc biệt cho từng nguyên tố.

*2. Nguồn bức xạ*

Các đèn catốt rỗng từ anot vonfam và catot hình ống trụ được dùng nhiều nhất trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Người ta chế tạo ống hình trụ từ kim loại cần xác định hay người ta phủ một lớp kim loại này. Các điện cực được đặt vào trong bình thủy tinh đã được làm đầy bằng chất khí heli hay agong dưới áp suất từ 1 – 2mm thủy ngân.

Nếu đặt một điện thế vào các điện cực thì chất khí sẽ bị ion hóa, các ion hướng đến điện cực, có nghĩa xuất hiện một dòng điện. Nếu điện thế đủ cao thì các cation có năng lượng động năng đủ để bứt một số nguyên tử kim loại từ bề mặt catot và tạo ra đám mây nguyên tử ; quá trình này gọi là phun bụi. Các nguyên tử phun bụi của kim loại bị kích thích từng phần và phát ra bức xạ đặc trưng. Cuối cùng các nguyên tử của kim loại khuếch tán ngược lại đến bề mặt catot hay các thành thủy tinh của ống và một lần nữa lại ngưng đọng lại trên các thành này.

Công nghiệp đã sản xuất các đèn catot rỗng để xác định các nguyên tố khác nhau. Trong một số đèn các catot bao gồm hỗn hợp của một vài nguyên tố, và các đèn dạng này phát ra các đường của các nguyên tố này.

Trong các phép đo trên các máy hấp thụ nguyên tử cần phải loại trừ các sai số gây ra do sự phát xạ của ngọn lửa. Về cơ bản các bức xạ phát ra có thể loại trừ nhờ máy tạo bức xạ đơn sắc đặt ở giữa ngọn lửa và đêtectơ ; tuy nhiên cấu trúc này không loại trừ được phát xạ với bước sóng đã được chọn cho phép phân tích đã cho. Bức xạ này gây ra bởi sự kích thích và sự phát xạ của một số nguyên tử của chất cần phân tích. Người ta khắc phục khó khăn này bằng cách tạo ra các điều kiện cho sự thăng giáng của cường độ nguồn với một tần số hằng định. Quá trình này được gọi là môđun hóa. Trong trường hợp này đêtectơ nhận được các tín hiệu của hai dạng – dạng thay đổi từ nguồn và dạng hằng định từ ngọn lửa. Các tín hiệu này được chuyển thành các tín hiệu điện tương ứng. Sự điều chỉnh và sự tăng cường tín hiệu thay đổi và việc cắt tín hiệu không được môđun hóa được thực hiện nhờ hệ điện tử đơn giản.

Một phương pháp đơn giản và hoàn toàn thỏa mãn của sự môđun hóa bức xạ là : người ta đặt một đĩa quay giữa nguồn và ngọn lửa. Khi chuyển động thì các quạt lần lượt thay nhau

của đĩa này sẽ cắt ánh sáng. Việc quay đĩa này với một tốc độ hằng định sẽ đảm bảo cho các dao động của chùm với tần số cần thiết. Cũng có thể thực hiện sự môđun hóa bằng cách chuyển điện thế biến thiên lên nguồn.

*3. Các máy đo*

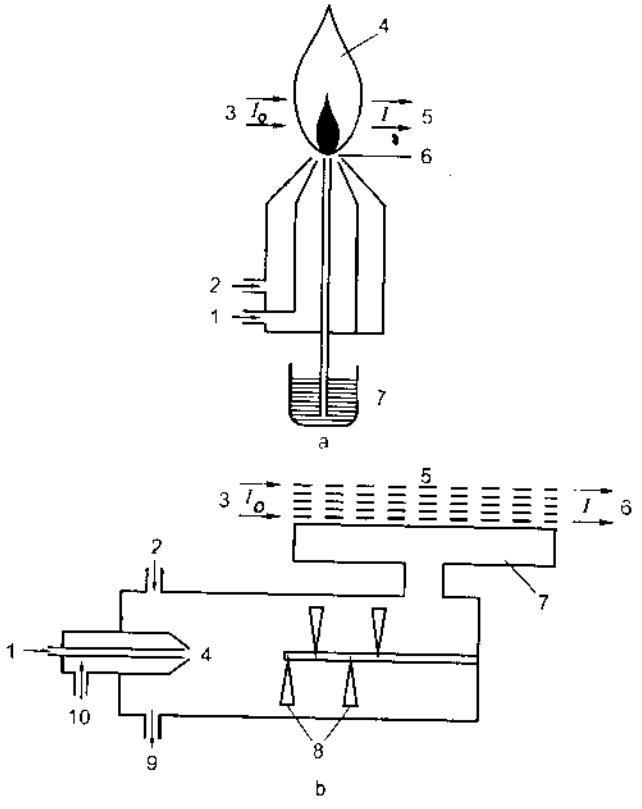
Máy dùng cho các phép đo hấp thụ nguyên tử bao gồm ba bộ phận như quang phổ kế để đo hấp thụ các dung dịch (Hình 2.6), tức gồm có nguồn, máy tạo bức xạ đơn sắc, các cuvet (trong trường hợp này thì ngọn lửa hay bề mặt nung đỏ sẽ đóng vai trò của cuvet), đêtectơ và chỉ thị khuếch đại. Sự khác nhau cơ bản giữa các máy đo hấp thụ nguyên tử và các máy đo hấp thụ của dung dịch là ở các nguồn khác nhau và cuvet dùng cho mẫu. Các đặc điểm của các bộ phận này cần phải xem xét.

Để đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta đã chế tạo ra các máy đo một và hai tia sáng. Các máy đo hai tia sáng được dùng phổ biến hơn.

*a) Các đèn :* Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta dùng hai kiểu đèn. Trong đèn thẳng thì khí nhiên liệu và khí oxi hóa đi qua các kênh riêng và được trộn với chất phân tích ở lỗ đi ra của đèn. Trong các đèn có khe hở với sự trộn sơ bộ các cấu tử mẫu được phun vào một buồng lớn theo sau dòng khí oxi hóa ; dung dịch phân tích, chất oxi hóa và khí nhiên liệu được trộn với nhau, tạo ra zol, zol này đi vào khe của đèn. Các giọt lớn hơn được tập hợp trên đáy của buồng và được dẫn đi. Trên hình 2.28 có dẫn ra các sơ đồ cấu tạo của các đèn của hai dạng.

Khí thiên nhiên như propan, butan, hiđro hay axetylen được dùng làm chất khí nhiên liệu cho ngọn lửa. Axetylen được dùng rộng rãi nhất. Các chất khí oxi hóa hay dùng là không khí, không khí đã được làm giàu oxi, oxi và oxit nitơ.

822.822




HÌNH 2.29. Các đèn dùng cho phép đo phổ hấp thụ nguyên tử
a) Đèn thẳng : 1 – Chất oxi hóa ; 2 – Khí nhiên liệu ; 3 – Bức xạ $I_o$ của nguồn ; 4 – Ngọn lửa ; 5 – Nối với máy tạo bức xạ đơn sắc. 6 – Mẫu đã được phun bụi ; 7 – Mẫu.
b) Đèn có khe hở có trộn trước các cấu tử : 1 – Mẫu ; 2 – Khí nhiên liệu ; 3 – Bức xạ của nguồn ; 4 – Mẫu đã được phun bụi ; 5 – Ngọn lửa ; 6 – Nối với máy tạo bức xạ đơn sắc ; 7 – Khe của đèn ; 8 – Cánh để trộn ; 9 – Lối ra ; 10 – Chất oxi hóa.

Nếu cần một ngọn lửa nhiệt độ cao thì nên dùng hỗn hợp oxit nitơ – axetylen vì hỗn hợp này ít nguy cơ bị nổ.

Các ngọn lửa có nhiệt độ thấp chủ yếu được dùng cho các nguyên tố dễ bị chuyển vào trạng thái nguyên tử như đồng,

chì, kẽm, cadimi (ví dụ ngọn lửa không khí – khí nhiên liệu). Ngược lại, các nguyên tố đất hiếm tạo ra các oxit khó bay hơi mà để phân hủy chúng phải đòi hỏi nhiệt độ cao hơn ; Có thể đạt được độ nhạy cao nhất khi xác định các nguyên tố này bằng cách dùng hỗn hợp không khí – axetylen. Nhôm, berili, các nguyên tố đất hiếm và một số nguyên tố khác tạo được các oxit rất bền ; có thể nhận được nồng độ cần thiết các nguyên tử của các nguyên tố này chỉ ở các nhiệt độ cao tạo được trong ngọn lửa không khí – axetylen hay trong ngọn lửa oxit nitơ với axetylen.

*b) Các máy nguyên tử hóa không dùng ngọn lửa*

Cách đây không lâu đã đưa ra một số dạng các máy nguyên tử hóa không dùng ngọn lửa đặc biệt bổ ích trong phép xác định định lượng vết của các nguyên tố khác nhau. Trong các máy nguyên tử hóa không dùng ngọn lửa người ta làm bay hơi một vài mililit mẫu và tro hóa ở nhiệt độ thấp trên bề mặt than chì, tantan hay các vật liệu dẫn điện khác được nung nóng bằng cách cho qua chúng một dòng điện. Các chất dẫn điện này được chế tạo ở dạng một ống trống, các đáy phẳng, các lò xo, thuyền hay thìa. Sau khi tro hóa người ta cho dòng điện 100A hay lớn hơn qua dây dẫn và dòng điện này gây ra sự tăng nhanh nhiệt độ cho đến 2000 – 3000$^0$C ; mẫu bị nguyên tử hóa sau vài giây. Quá trình nguyên tử hóa được quan sát nhờ quang phổ kế trong đó bức xạ từ nguồn trực tiếp đi qua trên bề mặt được nung nóng. Qua một vài giây mật độ quang ở bước sóng hấp thụ tăng đến cực đại và sau đó giảm cho đến không, điều đó tương ứng với sự nguyên tử hóa và sự bay hơi tiếp mẫu. Chiều cao của pic dùng làm cơ sở cho phép phân tích.

Ưu việt của các máy nguyên tử hóa không dùng ngọn lửa là độ nhạy rất cao ở một thể tích nhỏ của mẫu. Thường chỉ tốn khoảng 0,5 – 10$\mu$l, giới hạn phát hiện trong trường hợp này nằm trong khoảng từ $10^{-10}$ – $10^{-13}$ gam chất được xác định.

Độ lặp tương đối của các phương pháp không dùng ngọn lửa thường dao động trong các giới hạn từ 5 – 10%, ở sự nguyên tử hóa có dùng ngọn lửa có thể chờ đợi độ lặp lại cỡ từ 1 – 2%.

*c) Các máy tạo bức xạ đơn sắc hay các kính lọc sáng*

Các máy đo hấp thụ nguyên tử cần phải đảm bảo bề rộng của dải đủ nhỏ để tách đường đã được chọn để đo khỏi các đường khác có thể xen phủ lên đường đã chọn hay làm giảm độ nhạy của phép xác định. Các kính lọc sáng thủy tinh thích hợp cho một số kim loại kiềm chỉ có một vài đường cộng hưởng rộng trong vùng khả kiến. Công nghiệp đã sản xuất được các máy đo được thiết kế bằng các kính lọc ánh sáng giao thoa dễ dàng thay thế cho nhau. Mỗi một nguyên tố cần dùng một kính lọc ánh sáng hay một nguồn bức xạ. Khi dùng máy đo này thì đảm bảo nhận được các kết quả thỏa mãn khi xác định 22 kim loại. Tuy nhiên phần lớn các máy đo được thiết kế bằng các máy tạo bức xạ đơn sắc có độ phân giải cao cho vùng khả kiến và tử ngoại.

*d) Các đêtectơ và các chỉ thị*

Không có sự khác nhau có tính nguyên tắc giữa các hệ đêtectơ – chỉ thị trong quang phổ kế hấp thụ nguyên tử và các quang phổ kế để đo trong vùng khả kiến và tử ngoại. Để cấu tạo lại năng lượng bức xạ nhận được thành tín hiệu điện chủ yếu người ta dùng các nhân quang điện. Như đã chỉ ra trên đây sơ đồ điện tử cần phải phân biệt được tín hiệu đã môđun hóa của nguồn và tín hiệu liên tục của ngọn lửa. Thang tính toán được chuẩn hóa trong các đơn vị mật độ quang hay độ truyền quang ; một số máy được thiết kế bằng các máy tính bằng số.

*3. Ứng dụng*

Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử là một phương pháp nhạy cho phép xác định hơn 60 nguyên tố ; các giới hạn phát hiện một số nguyên tố được dẫn ra trong bảng 2.6. Các đặc điểm xác định các nguyên tố này và một số nguyên tố khác có thể làm quen trong nhiều chuyên khảo [1].

*4. Các sai số*

Một nguyên tố được đặc trưng bằng một phổ hấp thụ. Nhờ máy tạo ánh sáng đơn sắc có khả năng phân giải đủ tốt mà có thể tách pic hấp thụ khỏi các pic của các nguyên tố cần

trở. Đáng tiếc là điều này không thể mở rộng cho các phản ứng hóa học trong ngọn lửa hay ở trên bề mặt nung nóng trong các máy nguyên tử hóa không dùng ngọn lửa ; trong trường hợp này xuất hiện các sai số do tương tác và các phản ứng hóa học cạnh tranh làm ảnh hưởng lên lượng các nguyên tử trên đường đi của chùm ánh sáng ở các điều kiện đã cho. Ảnh hưởng của các sai số này không thể dự đoán về mặt lí thuyết và thực vậy cần phải đánh giá bằng con đường thực nghiệm. Đặc biệt có sai số đáng kể trong các máy nguyên tử hóa không dùng ngọn lửa.

– *Ảnh hưởng của các cation*

Có thể tìm được các ví dụ mà trong đó sự hấp thụ của một cation bị ảnh hưởng của một ion khác. Ví dụ, khi có mặt nhôm thì các kết quả xác định magie có kết quả thấp hơn.

*BẢNG 2.6.* CÁC GIỚI HẠN PHÁT HIỆN CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ DÙNG NGỌN LỬA VÀ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CỦA PHÉP ĐO PHỔ PHÁT XẠ DÙNG NGỌN LỬA

| *Nguyên tố* | *Độ dài sóng, nm* | *Giới hạn phát hiện, μg/ml* | | |
|---|---|---|---|---|
| | | *Phát xạ ngọn lửa* | *Hấp thụ ngọn lửa*[a] | *Hấp thụ không dùng ngọn lửa*[b] |
| Nhôm | 396,2 | 0,005 ($N_2O$) | | 0,03 |
| | 309,3 | | 0,1 ($N_2O$) | |
| Canxi | 422,7 | 0,005 (Không khí) | 0,002 (không khí) | 0,0003 |
| Cadimi | 326,1 | 2 ($N_2O$) | | 0,0001 |
| | 228,8 | | | |
| Crom | 425,4 | 0,005 ($N_2O$) | | 0,005 |
| | 357,9 | | 0,005 (không khí) | |
| Sắt | 372,0 | 0,05 ($N_2O$) | | 0,003 |
| | 248,3 | | | |
| Liti | 670,8 | 0,00003 ($N_2O$) | 0,005 (không khí) | 0,005 |
| Magie | 285,2 | 0,005 ($N_2O$) | 0,0003 (không khí) | 0,00006 |
| Kali | 766,5 | 0,0005 (không khí) | 0,005 (không khí) | 0,0009 |
| Natri | 589,0 | 0,0005 (không khí) | 0,002 (không khí) | 0,0001 |

a) Các số liệu khi dùng ngọn lửa axetylen với chất oxi hóa được chỉ ra ở trong ngoặc.

b) Theo International Scientific Communications [1].

Người ta đã chỉ ra rằng sai số này gây ra bởi sự tạo thành các hợp chất chịu nhiệt của nhôm và magie và thực vậy bởi sự giảm nồng độ các nguyên tử magie trong ngọn lửa. Ảnh hưởng tương tự gây ra ở các kết quả xác định canxi, berili, nhôm và magie. Cũng may là các sai số loại này thường ít gặp.

– *Ảnh hưởng của các anion*

Bản chất và nồng độ anion có mặt trong dung dịch mẫu phân tích có thể ảnh hưởng lên tính chất hấp thụ của kim loại. Điều này không phải là điều ngạc nhiên vì năng lượng cần cho sự nguyên tử hóa hợp chất cần phải phụ thuộc vào lực hút giữa anion và cation. Ảnh hưởng này thường bị giảm đi khi tăng nhiệt độ và có thể hoàn toàn bị mất đi trong các ngọn lửa nóng hơn.

Ảnh hưởng cản trở của các anion cũng có khi được loại trừ bằng cách thêm vào mẫu chuẩn và vào mẫu cần phân tích thuốc thử tạo phức (ví dụ, EDTA). Trong trường hợp này khi phân hủy các phức luôn luôn xảy ra sự tạo thành các nguyên tử. Có thể làm một cách khác – để triệt tiêu ảnh hưởng của các anion có thể tạo ra chất chuẩn mà về thành phần anion tiến gần đến thành phần của mẫu phân tích.

*5. Kĩ thuật phân tích*

Trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử người ta dùng phương pháp đồ thị chuẩn và phương pháp thêm.

*a) Phương pháp đồ thị chuẩn* : Mặc dầu về mặt lí thuyết thì sự hấp thụ cần phải tỉ lệ thuận với nồng độ, có khi quan sát được sự lệch khỏi sự phụ thuộc tuyến tính. Do vậy cần phải xây dựng đồ thị chuẩn thực nghiệm. Ngoài ra, do nhiều yếu tố không thể khống chế được khi tạo ra hơi nguyên tử trong từng phép đo, cần phải kiểm tra mật độ quang cho dù của một mẫu chuẩn. Độ lệch của kết quả đo mẫu chuẩn vào đồ thị chuẩn

ban đầu có thể được dùng để tính hiệu chỉnh cho kết quả phân tích.

*b) Phương pháp thêm chất chuẩn*

Phương pháp thêm chất chuẩn được ứng dụng rộng rãi trong phép đo phổ hấp thụ nguyên tử dùng ngọn lửa. Trong trường hợp này hai hay một số lượng lớn các phần dung dịch của mẫu được chuyển vào các bình định mức. Người ta pha loãng một trong các bình đó đến vạch và đo mật độ quang của dung dịch. Trong bình thứ hai người ta thêm một lượng đã biết của cấu tử cần xác định và sau khi pha loãng đến cùng thể tích này người ta đo mật độ quang. Nếu giữa mật độ quang và nồng độ có sự phụ thuộc tuyến tính (và điều này được thiết lập bằng một vài lượng thêm chất chuẩn), có các biểu thức sau :

$$A_x = k.C_x$$

$$A_T = k(C_s + C_x)$$

Ở đây $C_x$ – nồng độ của nguyên tố cần xác định trong mẫu đã pha loãng, $C_s$ – nồng độ của chất chuẩn đã thêm, $A_x$ và $A_T$ là các giá trị mật độ quang. Bằng cách tổ hợp hai phương trình, ta nhận được :

$$C_x = C_s \cdot \frac{A_x}{(A_T - A_x)} \qquad (2.22)$$

Nếu thêm một vài lượng chất chuẩn ta có thể xây dựng đồ thị phụ thuộc $A_T$ và $C_s$. Có thể ngoại suy đường thẳng nhận được đến $A_T = 0$. Khi thay giá trị này vào phương trình (2.22) ta nhận được :

$$C_x = -C_s$$

Ưu việt của phương pháp thêm là ở chỗ người ta thường thành công trong việc triệt tiêu được ảnh hưởng của các sai số vật lí và hóa học.

*Độ chính xác* : Trong các điều kiện bình thường thì sai số tương đối của phép phân tích hấp thụ dùng ngọn lửa là 1 → 2%.

Nếu dùng các biện pháp đặc biệt để ngăn ngừa sai số thì có thể giảm đại lượng này đến một vài phần nghìn.

### 2.4.3. Phép đo phổ phát xạ dùng ngọn lửa

Phép đo phổ phát xạ dùng ngọn lửa (còn gọi là phép so màu ngọn lửa) được dùng rộng rãi để xác định các nguyên tố. Phương pháp có ý nghĩa lớn nhất khi xác định natri, liti và canxi, đặc biệt trong các môi trường sinh học và các loại vải sợi. Chính nhờ có sự thuận lợi, tốc độ và ảnh hưởng tương đối nhỏ của sai số mà phép đo phổ phát xạ dùng ngọn lửa đã trở thành một phương pháp chính của việc xác định các nguyên tố này, nếu dùng các phương pháp khác thì sẽ gặp khó khăn. Phương pháp này cũng được áp dụng (với những thành công nhất định) để xác định gần nửa số nguyên tố của hệ thống tuần hoàn. Như vậy phép đo phổ phát xạ dùng ngọn lửa được xem như một trong các phương pháp quan trọng nhất của phép phân tích.

*1. Các máy dùng cho phép đo phổ phát xạ dùng ngọn lửa*

Trong phương pháp phát xạ dùng ngọn lửa người ta đã dùng các máy so màu và các quang phổ kế. Các quang phổ kế có ứng dụng lớn do có độ chọn lọc cao và độ sử dụng đa năng. Các quang phổ kế bình thường có ngọn lửa được thiết kế không khác với các máy đo đã mô tả trong phần này chỉ trừ nguồn bức xạ trong đó là ngọn lửa ; Catot rỗng và máy môđun không cần dùng. Các máy hiện đại hơn có khả năng đo được độ phát xạ và hấp thụ.

*2. Các phổ của các kim loại trong ngọn lửa*

Việc nghiên cứu các phổ của ngọn lửa trong đó dung dịch hợp chất của kim loại đã được phun bụi đã chỉ ra rằng trong các phổ này có mặt cả các đường phổ và cả các dải phát xạ. Các phổ tuyến tính chỉ đặc trưng cho các nguyên tử kim loại. Các phân tử cho các dải phổ ; trong trường hợp này do kết quả xen phủ các mức dao động lên các mức năng lượng electron mà nhận được các đường phổ phân bố gần nhau nhập vào một dải.

*Các dải phổ.* Nếu hơi nóng trong ngọn đèn được tạo ra từ hiđro hay hiđrocacbon thì trong phổ quan sát được các dải gây ra bởi các gốc OH, CN và các phân tử $C_2$. Do vậy cần phải đưa hiệu chỉnh lên dạng này của phát xạ. Ngoài ra một số kim loại tạo ra các oxit bay hơi cho các dải trong phổ có thể được dùng trong các mục đích phân tích. Các bức xạ loại này được đặc trưng cho các nguyên tố kim loại kiềm thổ và các nguyên tố đất hiếm.

*Ảnh hưởng của nhiệt độ lên phổ :* Nhiệt độ của ngọn lửa khí – không khí khá thấp (gần 1800°C) chỉ gây ra sự kích thích các kim loại kiềm và kiềm thổ. Để nhận được các phổ của phần lớn các nguyên tố khác cần phải dùng oxi làm chất oxi hóa và các khí nhiên liệu như axetylen, hiđro hay đixian.

Nhiệt độ tối ưu của ngọn lửa cần được chọn bằng thực nghiệm vì nhiệt độ này được xác định bằng năng lượng kích thích nguyên tố, trạng thái hóa học của nó trong mẫu, độ nhạy cần dùng và sự có mặt các nguyên tố khác. Nhiệt độ cao cần để kích thích nhiều nguyên tố, trong số đó có các nguyên tố dễ bị kích thích nhưng lại bị liên kết vào các hợp chất khó bay hơi được tạo ra khi có oxi hay oxit nitơ (dùng làm các chất oxi hóa). Mặc dầu sự tăng nhiệt độ thường dẫn đến sự tăng cường độ phát xạ và cũng làm tăng độ nhạy, tuy nhiên có loại trừ trường hợp khi cần phải dùng ngọn lửa nhiệt độ thấp. Ví dụ, khi tăng nhiệt độ cao hơn 2000°C thì quan sát chỉ có sự tăng lên không lớn phát xạ đặc trưng của kali do tạo ra các ion kali phát bức xạ ở bước sóng khác. Ngoài ra ở các nhiệt độ cao tăng xác suất ảnh hưởng cản trở của các nguyên tố khác. Do vậy phép xác định phát xạ kali (và cả các kim loại kiềm khác) tốt hơn nên được thực hiện bằng ngọn lửa nhiệt độ thấp.

### *3. Các phương pháp phân tích định lượng*

Để nhận được các kết quả tin tưởng của các phép đo trắc quang ngọn lửa cần phải kiểm tra nghiêm ngặt nhiều biến số

khác. Các dung dịch chuẩn được dùng để nhận được đồ thị chuẩn, về khả năng cần phải có cùng thành phần như thành phần dung dịch chưa biết. Tốt hơn cả nên tiến hành chuẩn hóa đồng thời với phép phân tích. Thậm chí nếu tuân theo những sự ngăn ngừa cần thiết, thì cũng chỉ nhận được các kết quả tốt khi đo trên máy so màu quang điện với các kính lọc ánh sáng ở điều kiện là thành phần của mẫu tương đối đơn giản và chất xác định là cấu tử chính.

Để thực hiện các phép phân tích về so màu ngọn lửa người ta đã đề ra nhiều phương pháp. Người ta cũng dùng ở mức độ như nhau phương pháp xây dựng đồ thị chuẩn và phương pháp thêm chất chuẩn.

*4. Ứng dụng*

Người ta dùng phương pháp so màu ngọn lửa để phân tích nhiều vật liệu, trong đó có các môi trường sinh học, các chất có nguồn gốc thực vật, xi măng, thủy tinh và các loại nước thiên nhiên. Việc xác định các kim loại kiềm và canxi có ý nghĩa lớn nhất.

Trong bảng 2.6 có dẫn ra các giới hạn xác định nhiều nguyên tố đã biết của phép đo quang ngọn lửa và phép đo phổ hấp thụ nguyên tử. Từ các số liệu ta rút ra độ nhạy tương đối của cả hai phương pháp phụ thuộc vào bản chất của nguyên tố.

### 2.4.4. Phép đo phổ nguyên tử dùng tia lửa điện và hồ quang

Để nhận được các phổ phát xạ nguyên tử trong các vùng phổ tử ngoại và khả kiến ngoài ngọn lửa người ta còn dùng các nguồn năng lượng khác, trong đó có hồ quang điện và tia lửa điện. Trong trường hợp này người ta đưa mẫu vào plazma nóng chảy tạo được giữa các điện cực do kết quả phóng điện hồ quang hay tia lửa điện. Có thể dùng mẫu ở dạng rắn hay

dạng lỏng. Khi phân tích các mẫu kim loại thì một hay cả hai điện cực có thể chế tạo từ chính mẫu này. Có thể đưa mẫu dạng bột lên mặt phẳng của điện cực than chì hay kim loại. Người ta cũng có thể làm bay hơi dung dịch phân tích trên điện cực dạng tương tự.

*1. Các nguồn hồ quang*

Người ta tạo ra hồ quang bình thường dùng cho các mục đích phân tích quang phổ giữa hai điện cực bằng than chì hay bằng kim loại, được phân bố trên một khoảng cách từ 1 → 20 m.m. Người ta kích thích bằng sự phóng tia lửa điện với cường độ dòng nhỏ, dòng này tạo ra các ion dẫn điện trong không gian giữa các điện cực. Trong hồ quang xuất hiện dòng điện được duy trì nhờ sự ion hóa nhiệt. Trong hồ quang điển hình có một dòng điện hằng định hay biến thiên có cường độ từ 1 →30A. Hiệu thế của nguồn cố định thường bao gồm gần 200V đối với nguồn biến thiên thì hiệu thế phải là 2200 → 4400V.

Nhiệt độ trong plazma hồ quang đạt đến 4000 - 5000$^{o}$C, nhiệt độ này đủ để tạo ra một lượng cần thiết các ion để duy trì dòng điện xuất hiện trong sự kích thích hồ quang. Tuy nhiên ở các nhiệt độ này thì phần lớn các nguyên tố còn ở dạng các phân tử trung hòa, do vậy các phổ nhận được chủ yếu tương ứng với các phân tử trung hòa chứ không phải là các ion. Do trong hồ quang, nhiệt độ cao hơn trong ngọn lửa nên có một số lớn các phân tử được chuyển vào trạng thái bị kích thích và vì vậy mà phổ này có nhiều các đường phát xạ hơn phổ được kích thích trong ngọn lửa.

*2. Sự kích thích bằng tia lửa điện*

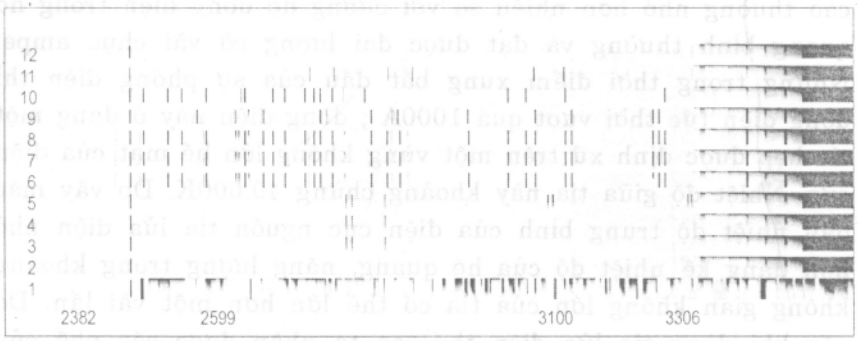
Khi đặt một thế hiệu 15.000 - 40.000V lên một đôi điện cực chứa mẫu phân tích và được phân cách bằng một khoảng không khí thì tạo ra một tia lửa điện, sau đó xuất hiện một loạt các sự phóng điện điều hòa liên tục hay các tia lửa điện.

Cường độ trung bình của dòng điện trong tia lửa điện thế cao thường nhỏ hơn nhiều so với cường độ dòng điện trong hồ quang bình thường và đạt được đại lượng cỡ vài chục ampe. Nhưng trong thời điểm xung bắt đầu của sự phóng điện thì dòng điện tức thời vượt quá 1000A ; dòng điện này ở dạng một tia hẹp được định xứ trên một vùng không lớn bề mặt của điện cực. Nhiệt độ giữa tia này khoảng chừng 40.000K. Do vậy mặc dầu nhiệt độ trung bình của điện cực nguồn tia lửa điện nhỏ hơn đáng kể nhiệt độ của hồ quang, năng lượng trong khoảng không gian không lớn của tia có thể lớn hơn một vài lần. Do vậy khi dùng tia lửa điện thế cao ta nhận được các phổ của các ion rõ.

### *3. Quang kế chụp phổ (Spectrograph) và máy quang phổ*

*Quang kế chụp phổ :* Đây là các máy phân giải bức xạ theo các độ dài sóng và chụp ảnh các phổ nhận được. Để đo độ phát xạ người ta cũng dùng các máy ghi điện quang tín hiệu ; nhưng việc chụp ảnh thì phổ biến hơn. Cần phải phân biệt quang kế chụp ảnh và các máy quang phổ khỏi các quang phổ kế được mô tả trong phần trước đây [2.2]. Các quang kế chụp phổ hay các máy quang phổ phát xạ ghi cường độ của tất cả hay một vài dường đồng thời trong tất cả các vùng phổ, trong lúc đó để nhận được thông báo khi làm việc trên máy phổ trắc quang cần phải thăm dò theo các bước sóng. Các máy chụp phổ đặc biệt thuận lợi cho phép phân tích quang phổ phát xạ vì chúng cho phép phát hiện và xác định một số nguyên tố từ một khối lượng không lớn.

Để đảm bảo cho sự ghi nhận đồng thời một cách dễ dàng cường độ của tất cả các đường người ta đặt bản chụp ảnh (hay phim) thay cho khe ra của máy tạo bức xạ đơn sắc (xem hình 2.12) trong mặt phẳng tiêu điểm của máy. Sau khi chiếu và hiện hình trên bản thì xuất hiện các vạch phổ ở dạng nhiều ảnh màu đen của khe vào phân bố dọc theo bản (xem hình 2.29).




HÌNH 2.30. Phổ điển hình nhận được trên máy chụp phổ với cách tử có bán kính độ cong là 3,4m. Các con số theo chiều ngang - các độ dài sóng (Å) ; Các phổ : 1 - Mẫu chuẩn sắt ; 2-5 - Các mẫu Cazein ; 6-8 - Các mẫu Asenit Cd-Ge ; 9-11 - Cd, Ge và As sạch tương ứng ; 12 - Điện cực than chì sạch.

Vị trí của đường cho ta một thông báo định tính về thành phần của mẫu, còn mức độ đen có thể liên quan đến cường độ của các đường và thực vậy với nồng độ.

Bức xạ xuất hiện trên các vị trí đã chọn trong mặt phẳng tiêu điểm cho phép đo trực tiếp và đồng thời cường độ của nhiều đường quang phổ.

*4. Ứng dụng*

Phép đo phổ phát xạ dùng hồ quang điện hay phóng tia lửa điện khi kích thích tức thời một vài miligam mẫu phân tích là một phương tiện hiệu quả cao cho phép phát hiện đến 70 nguyên tố. Để dùng cho các mục đích phân tích định tính thì dạng đo phổ này là rất tốt và không có các dạng đo phổ tương tự. Để phân tích, thực tế không cần đòi hỏi phải xử lí sơ bộ mẫu ; phương pháp có độ chọn lọc cao, giới hạn phát hiện nằm trong khoảng từ $10^{-4}$ - $10^{-7}$%.

B22.82
N.93

Giá trị của phép đo phổ phát xạ cho các phép xác định định lượng bị hạn chế bởi các khó khăn do sự lặp lại cường độ của bức xạ. Chỉ khi thực hiện cẩn thận phép phân tích thì có thể đạt được sai số tương đối đến từ 1 - 2% ; thường đạt sai số từ 10 - 20% và lớn hơn. Khi xác định các vết thì sai số này có thể chấp nhận được và không vượt nhiều sai số của các phương pháp khác. Tuy nhiên khi xác định lượng lớn thì phép đo phổ phát xạ không thể cạnh tranh được với các phương pháp khác. Ưu điểm của phương pháp là nhận được thông báo nhanh chóng. Thường dùng phương pháp quang phổ có thể xác định một số nguyên tố trong một vài phút sau khi nhận được mẫu. Có trường hợp (ví dụ khi kiểm tra các quá trình sản xuất), tốc độ nhận được thông báo lại quan trọng hơn cả độ chính xác cao của phép phân tích.

*Chương III*

# CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

## 3.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN THẾ

Thế điện cực có thể thay đổi khi có sự biến đổi nồng độ (hay đúng hơn là hoạt độ) của một hay một số chất trong dung dịch mà điện cực đã được nhúng vào. Như vậy bằng cách đo sự thay đổi thế của điện cực ta có thể nhận được thông báo định lượng về thành phần của dung dịch.

Phương pháp điện thế dựa trên việc đo hiệu các thế giữa hai điện cực thích hợp nhúng trong dung dịch phân tích. Thiết bị gồm một điện cực chỉ thị, một điện cực so sánh và dụng cụ để đo thế.

### 3.1.1. Đo thế

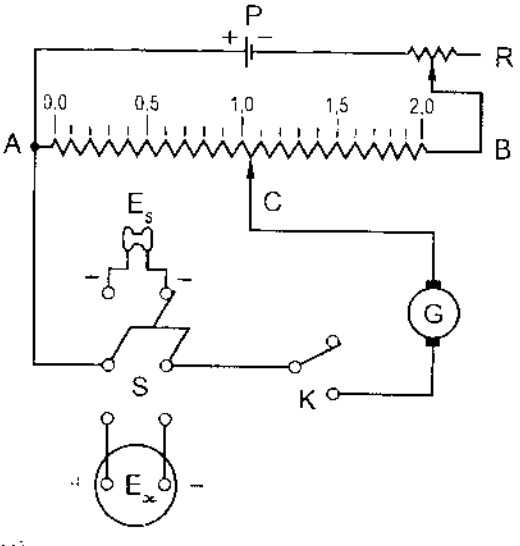
Không thể đo được sức điện động xuất hiện trong nguyên tố điện hóa chính xác bằng cách mắc vào các điện cực vôn kế dòng cố định vì để đưa nó vào trạng thái làm việc cần một dòng điện đáng kể. Nếu như dòng điện này do nguyên tố tạo ra thì thế của nó bị giảm đi do có sự thay đổi nồng độ các chất tác dụng và phóng điện của nguyên tố. Ngoài ra sự có mặt điện trở trong của nguyên tố gây ra sự giảm thế ôm làm thay đổi thế của nguyên tô. Do vậy thế đo được nhỏ hơn thế thực của nguyên tố. Để nhận được giá trị thực thế của nguyên tố trong thời gian đo, cần phải cho qua một dòng điện vô cùng nhỏ. Thiết bị đo thỏa mãn các đòi hỏi này là điện thế kế.

822.822

- *Do thế nhờ điện thế kế*

Trên hình (3.1) có dẫn ra sơ đồ của một điện thế kế đơn giản.

Acquy P được nối với các đầu phân chia tuyến tính của hiệu thế AB. Điện trở $R_{AC}$ từ một đầu A cho đến một điểm bất kì C tỉ lệ thuận với độ dài của điện trở AC, do vậy $R_{AC}$ = kAC, ở đây k – hệ số tỉ lệ. Để đo dòng điện người ta mắc một điện kế nhạy hoặc một máy khuếch đại dòng điện cố định. Khóa K dùng để đóng mạch còn khóa chuyển S có hai đầu cực cho phép để vào mạch đo hoặc là nguyên tố còn chưa biết $E_x$ hoặc là một nguyên tố chuẩn với thế đã biết $E_s$. Thế của acquy $E_p$ cao hơn so với $E_x$ hay $E_s$.




HÌNH 3.1. Sơ đồ của một điện thế kế với sự chia tuyến tính hiệu thế AB

- *Nguyên tắc làm việc của điện thế kế*

Dòng điện đi liên tục từ acquy qua AB gây ra sự giảm hiệu thế giữa các điểm A và B. Vì vậy theo định luật Ôm $E_{AB} = I.R_{AB}$. Dòng điện đi qua giữa A và C cũng bằng I và thực vậy sự giảm thế giữa A và C bằng $E_{AC} = I.R_{AC}$. Do điện trở dọc AB được thay đổi tuyến tính, có thể viết :

$$E_{AB} = I.R_{AB} = k.IAB$$

$$E_{AC} = I.R_{AC} = k.IAC$$

Chia phương trình thứ nhất cho phương trình thứ hai và biến đổi ta nhận được :

$$E_{AC} = E_{AB} \cdot \frac{AC}{AB} \qquad (3.1)$$

Nếu $E_{AC}$ lớn hơn $E_x$ (hay $E_s$) thì các electron sẽ chuyển từ phải sang trái qua nguyên tố chưa biết khi khóa K đóng lại, hướng sẽ thay đổi theo chiều ngược lại nếu $E_{AC}$ nhỏ hơn $E_x$ (hay $E_s$). Khi $E_{AC}$ đúng bằng $E_x$ trong mạch có G và K, dòng điện không đi qua. Chú ý rằng trong những điều kiện này dòng điện từ acquy P đi liên tục qua AB.

*Sử dụng phương trình (3.1) cho mạch gồm nguyên tố chưa biết và nguyên tố chuẩn ta có :*

$$E_x = E_{AC_x} = E_{AB} \cdot \frac{AC_x}{AB} \qquad (3.1a)$$

và

$$E_S = E_{AC_s} = E_{AB} \cdot \frac{AC_s}{AB} \qquad (3.1b)$$

Ở đây $AC_x$ và $AC_s$ là các phần tuyến tính tương ứng với trạng thái cân bằng cho cả hai trường hợp. Chia (3.1a) cho (3.1b) và biến đổi ta có :

$$E_x = E_S \cdot \frac{AC_x}{AC_s} \qquad (3.2)$$

Như vậy bằng cách đo các phần tuyến tính và biết sức điện động của nguyên tố chuẩn có thể tìm $E_x$.

– *Nguyên tố chuẩn Veston :*

Thường thì người ta dùng nguyên tố Veston để làm nguyên tố chuẩn, nguyên tố này được biểu diễn ở dạng :

Cd(Hg) / $CdSO_4$.8/3 $H_2O$ (bão hòa), $Hg_2SO_4$ (bão hòa) / Hg

Ở đây Cd(Hg) là dung dịch cađimi trong thủy ngân (hỗn hống). Khi dòng điện chạy qua nửa phản ứng :

$$Cd(Hg) \rightarrow Cd^{2+} + Hg \text{ (lỏng)} + 2e$$

$$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg \text{ (lỏng)}$$

Ở 25°C thế của nguyên tố Veston bằng 1,0183V.

Để thuận tiện người ta chuẩn hóa thang $AC_x$ trực tiếp trong đơn vị vôn (V). Để làm được điều đó, đầu tiên người ta mắc nguyên tố Veston vào mạch và thiết lập đường tiếp xúc vào vị trí để cho độ dài của phần $AC_s$ về giá trị số tương ứng với sức điện động của nguyên tố chuẩn. Sau đó nhờ R người ta điều chỉnh thế dọc theo AB sao cho không có dòng điện đi qua điện kế. Trong điện thế kế đã điều chỉnh $AC_s$ và $E_s$ sẽ bằng nhau về số ; từ phương trình (3.2) ta rút ra $AC_x$ và $E_x$ cũng sẽ bằng nhau ở sự cân bằng tương tự của nguyên tố chưa biết trong mạch.

Về nguyên tắc, nếu thay P bằng nguyên tố chuẩn $E_s$ thì không ảnh hưởng gì cho phép đo trực tiếp $E_x$. Tuy nhiên cần nhớ rằng từ acquy P có một dòng điện chạy liên tục và khi có sự thay thế như vậy thì thế của nguyên tố chuẩn không còn cố định nữa trong một thời gian dài.

*– Độ chính xác của điện thế kế*

Độ chính xác của phép đo thế bằng điện thế kế phụ thuộc vào sự hằng định B, độ tuyến tính AB và độ chính xác có thể đo AC. Tuy nhiên thường thì độ chính xác cực đại của máy có chất lượng tốt được xác định bằng độ nhạy của cấu trúc để đo tỉ số của dòng điện và điện trở của mạch. Ví dụ giả thiết rằng G – điện kế mà điện trở của nó cùng với điện trở của nguyên tố chưa biết là 1000Ω. Nếu điện kế này có khả năng phát hiện dòng điện 1 $\mu$A ($10^{-6}$A) thì theo định luật Ôm giá trị khác nhau cực tiểu của thế trong trường hợp này sẽ bằng $10^{-6}.1000 = 10^{-3}$V hay 1 mV. Nếu độ nhạy của điện kế $10^{-7}$A thì nó có khả năng ghi được độ lệch 0,1 mV. Các điện kế thường có độ nhạy cỡ này. Người ta cũng chế tạo được các điện kế hoàn thiện hơn với độ nhạy đến $10^{-10}$A cho phép đo thế các nguyên tố chính xác với điện trở cao cỡ MΩ hay cao hơn (1MΩ = $10^6$Ω).

*– Điện thế kế với bộ khuếch đại điện tử*

Để đo đúng thế của các nguyên tố dùng điện trở vài trăm MΩ thì trong mạch điện thế được biểu diễn trên hình 3.1, điện kế

G cần được thay bằng bộ phận khuếch đại điện tử làm tang dòng điện trong mạch không cân bằng một vài bậc. Sau đó có thể đo dòng điện đã khuếch đại bằng cách ghi trên một miliampe kế thường. Những máy như vậy thường được gọi là các pH–mét vì chúng dùng để đo thế của các nguyên tố chứa điện cực thủy tinh có điện trở cao làm việc nhạy với pH. Thang trượt của các máy này được chuẩn hóa ở đơn vị milivôn và cả ở các đơn vị pH. Những máy này thuận tiện cho việc đo thế của các nguyên tố với điện trở thấp và cả điện trở cao.

– *Các máy được dùng để tính thế đo được :*

Có thể chế tạo các vôn kế điện tử để làm việc với các dòng nhỏ cỡ ($10^{-12}$ – $10^{-14}$A) mà thế của nguyên tố được đo bằng máy này không thay đổi. Nhiều nhà máy đã bán các vôn kế tính trực tiếp. Chúng được thiết kế bởi các khuếch đại điện tử để nhận được tín hiệu, tín hiệu này có thể phát hiện nhờ máy tính bằng số hay nhờ cấu trúc đo mà thang của nó được chuẩn hóa trong các đơn vị pH và trong đơn vị vôn. Các máy này thích hợp khi làm việc với các nguyên tố có điện trở thấp và cao cũng được gọi là các pH–mét.

Các pH–mét dạng các điện thế kế cho ta độ chính xác cao hơn và đơn giản hơn so với phần lớn các máy tính trực tiếp nhưng trong nhiều trường hợp thì các máy tính trực tiếp hoàn toàn thỏa mãn.

### 3.1.2. Các điện cực so sánh

Nhiều phương pháp phân tích điện hóa cần có một điện cực có thế, hằng định và hoàn toàn không phụ thuộc vào thành phần của dung dịch cần đo. Điện cực thỏa mãn các nhu cầu này được gọi là điện cực so sánh. Điện cực được dùng trong tổ hợp với điện cực so sánh được gọi là điện cực chỉ thị, thế của nó phụ thuộc vào nồng độ của chất cần xác định.

Điện cực so sánh cần phải đơn giản trong khi chế tạo và cần phải có thế hằng định và lặp lại khi có các dòng điện không

lớn đi qua. Các điện cực của nhiều hệ khác nhau thỏa mãn các yêu cầu này.

*1. Điện cực calomen*

Điện cực Calomen có thể viết ở dạng :

$$Hg_2Cl_2 \text{ (bão hòa), KCl (X, M) } | \text{ Hg}$$

Ở đây X là nồng độ mol của kali clorua trong dung dịch. Phản ứng điện cực được mô tả bằng phương trình :

$$Hg_2Cl_2 \text{ (rắn)} + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

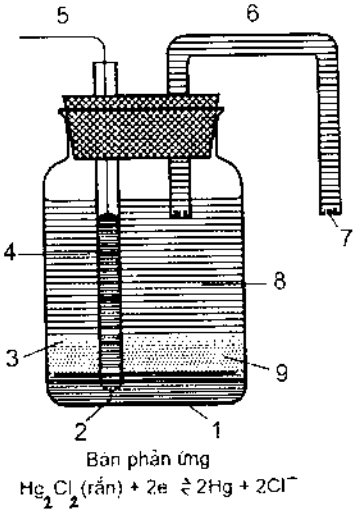
Thế của nửa nguyên tố này phụ thuộc vào nồng độ của ion clorua X và nồng độ này cần được giữ nguyên cho từng điện cực.

Trong bảng 3.1 có dẫn ra thành phần và các thế điện cực của ba điện cực calomen thường dùng nhất. Ta cần lưu ý rằng trong mỗi trường hợp dung dịch được bão hòa thủy ngân (I) clorua và các điện cực này chỉ khác nhau bởi nồng độ KCl. Cũng cần thấy rằng thế của điện cực calomen tiêu chuẩn cao hơn so với thế tiêu chuẩn của nửa phản ứng tương ứng bởi vì hoạt độ của các ion clorua trong dung dịch 1M KCl nhỏ hơn đáng kể so với 1.

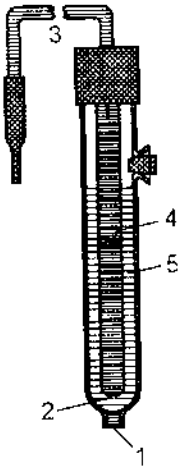
***Bảng 3.1.*** LIỆT KÊ CÁC ĐIỆN CỰC CALOMEN

| *Tên gọi của điện cực calomen* | *Nồng độ* | | *Thế của phản ứng khử $Hg_2Cl_2$ (rắn) + 2e ⇌ 2Hg + 2Cl so với điện cực hiđro tiêu chuẩn, vôn* |
|---|---|---|---|
| | $Hg_2Cl_2$ | KCl | |
| Bão hòa | Bão hòa | Bão hòa | $+0.242 - 7.6.10^{-4}(t - 25^oC)$ |
| Một mol | Bão hòa | 1,0M | $+0.280 - 2.4.10^{-4}(t - 25^oC)$ |
| 1/10 mol | Bão hòa | 0,1M | $+0.334 - 7.10^{-5}(t - 25^oC)$ |

Trong cột cuối của bảng 3.1 có đưa ra phương trình cho phép tính thế của các điện cực calomen ở bất cứ nhiệt độ nào khác với 25°C.




HÌNH 3.2. Điện cực calomen bão hòa
1, 4 – Thủy ngân ; 2 – dây platin ; 3 – KCl rắn ; 5 – Dây dẫn tiếp xúc ; 6 – Cầu muối ; 7 – Xốp hay bông tampôn ; 8 – Dung dịch bão hòa KCl và $Hg_2Cl_2$ ; 9 – $Hg_2Cl_2$ rắn




HÌNH 3.3. Điện cực calomen bão hòa do nhà máy sản xuất
1 – Xốp từ thủy tinh bột hay sợi asbet ; 2 – lỗ nhỏ ; 3 – Dây dẫn điện ; 4 – Ống bên trong chứa hồ từ Hg và $Hg_2Cl_2$ và dung dịch bão hòa KCl ; 5 – Dung dịch bão hòa KCl.

Các nhà hóa học phân tích thường dùng điện cực calomen bão hòa vì chế tạo nó rất đơn giản. So với hai điện cực calomen khác thì hệ số nhiệt độ của nó cao hơn nhưng nhược điểm này chỉ xuất hiện rõ trong trường hợp khi đo nhiệt độ bị thay đổi đáng kể.

Điện cực calomen bão hòa đơn giản được chỉ ra trên hình 3.2. Cầu muối là một ống được làm đầy bằng dung dịch bão hòa của KCl, đảm bảo cho sự tiếp xúc điện với dung dịch bao quanh điện cực chỉ thị. Cuối của cầu muối, được phủ bằng xốp hay bằng bông tampo để ngăn ngừa sự chảy của chất lỏng từ nửa nguyên tố và sự nhiễm bẩn dung dịch bởi các ion lạ.

Điện cực do nhà máy sản xuất được dẫn ra trên hình 3.3. Nó gồm một ống ngoài có chiều dài 5 – 15 cm và đường kính từ 0,5 – 1,0 cm và một ống trong ở đáy có để hổ thủy ngân

và HgCl. Trong ống cuối cùng có một lỗ nhỏ qua đó hổ tiếp xúc với dung dịch bão hòa của KCl trong ống ngoài. Sự tiếp xúc với nửa nguyên tố thứ hai được thực hiện bằng lỗ hở ở cuối ống ngoài được che bằng xốp hay sợi tơ amiăng. Các điện cực loại này có điện trở tương đối cao (2000 – 3000Ω) và tương đối dễ dàng bị phân cực.

*2. Điện cực bạc clorua*

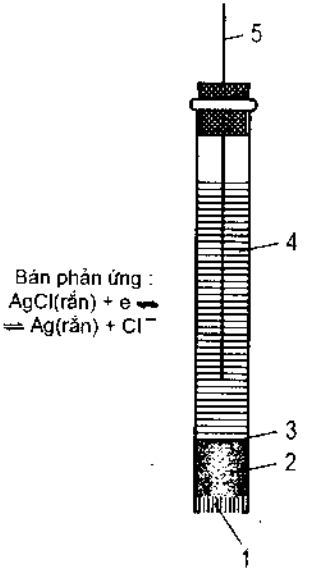
Điện cực bạc nhúng vào dung dịch kali clorua bão hòa tạo ra một hệ tương tự điện cực calomen :

$$||AgCl \text{ (bão hòa)}, KCl \text{ (XM)} \mid Ag,$$

và trong đó xảy ra nửa phản ứng tương ứng :

$$AgCl \text{ (rắn)} + e \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

Thường thì người ta chế tạo điện cực bạc clorua bằng cách dùng dung dịch bão hòa kali clorua, thế của nó ở 25°C bằng + 0,197V so với điện cực hiđro tiêu chuẩn. Một điện cực bạc clorua đơn giản và không phức tạp về cách chế tạo được dẫn ra ở hình 3.4. Người ta đặt điện cực vào ống thủy tinh pirec, phần cuối của ống được đậy bằng xốp từ bột thủy tinh (10mm) ; Nhà máy thủy tinh "Korning" đã chế tạo các mẫu điện cực này. Để ngăn ngừa sự mất dung dịch từ nửa nguyên tố phía trên của xốp người ta đặt một lớp nhờn từ agar – agar được bão hòa bằng kali clorua. Có thể chế tạo ống bằng cách tạo huyền phù (gần 5 gam agar–agar nguyên chất trong 100ml nước nóng và có thêm 35 gam KCl). Một phần của huyền phù khi đang còn nóng được đổ vào trong ống, khi làm lạnh nó sẽ biến thành chất nhờn (gel) với điện trở thấp. Người ta đặt lên gel một lớp kali clorua rắn và làm




HÌNH 3.4 Điện cực bạc–bạc clorua

1 – Ống xốp ; 2 – Ống agar–agar được bão hòa KCl ; 3 – KCl rắn ; 4 – Dung dịch bão hòa KCl + 1 hay 2 giọt $AgNO_3$ 1M ; 5 – Dây dẫn bằng bạc

đầy ống bằng một dung dịch bão hòa của muối, thêm một hay hai giọt dung dịch bạc nitrat 1M và ta nhúng một dây dẫn bằng bạc mảnh (đường kính từ 1 - 2mm) vào dung dịch.

### 3.1.3. Điện cực chỉ thị

Có hai dạng cơ bản của các điện cực chỉ thị cho các phép đo điện thế : các điện cực chỉ thị kim loại và các điện cực màng.

*- Điện cực chỉ thị kim loại*

Điện cực chỉ thị có thể được chế tạo từ các kim loại khác nhau có khả năng cho các nửa phản ứng thuận nghịch, ví dụ từ bạc, đồng, thủy ngân, chì hay cadimi. Thế của các kim loại này lặp lại và dự đoán được hoạt độ của các ion trong dung dịch. Ngược lại, một số kim loại không thích hợp để chế tạo các điện cực chỉ thị vì thế của chúng không lặp lại phụ thuộc vào thế hay sự biến dạng tinh thể và vào cấu tạo các lớp oxit trên các bề mặt kim loại. Sắt, niken, coban, vonfam và crom thuộc nhóm các kim loại như vậy.

Các điện cực chỉ thị kim loại được dùng không chỉ để xác định các ion riêng, chúng gián tiếp nhạy với các anion tạo các kết tủa ít tan với các cation. Trong trường hợp này chỉ cần bão hòa dung dịch nghiên cứu bởi muối ít tan. Ví dụ, thế của điện cực bạc sẽ phản ánh đúng nồng độ các ion clorua trong dung dịch được bão hòa bạc clorua. Ở đây hai cân bằng xác định tính chất của điện cực được thiết lập :

$$AgCl\ (rắn) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag\ (rắn),\ E^o_{Ag} = 0,779\ V$$

Tổ hợp các phương trình này, ta nhận được :

$$AgCl\ (rắn) + e \rightleftharpoons Ag\ (rắn) + Cl^-,\ E^o_{AgCl} = 0,222V$$

$$E^o_{AgCl} = E^o_{Ag} + 0,0591 \lg Tt$$

Áp dụng phương trình Nernst cho nửa phản ứng với sự tham gia của bạc clorua ta nhận được sự phụ thuộc thế điện cực vào nồng độ của anion. Như vậy :

$$E = 0,222 - 0,0591.\lg[Cl^-]$$

Điện cực bạc dùng như điện cực chỉ thị cho ion clorua là một ví dụ của điện cực loại hai vì nó đo nồng độ các ion không tham gia trực tiếp trong quá trình chuyển electron. Cũng chính điện cực này được dùng làm điện cực chỉ thị cho các ion bạc lại hoạt động như một điện cực loại một vì thế của nó phụ thuộc vào nồng độ của chất trực tiếp tham gia vào phản ứng điện cực.

Một điện cực loại hai khác là điện cực thủy ngân cho phép xác định gián tiếp nồng độ anion EDTA ($Y^{4-}$). Giữa điện cực thủy ngân và dung dịch chứa $Y^{4-}$ và một lượng hằng định, không lớn $HgY^{2-}$ có các cân bằng được thiết lập :

$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$$

$$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg \text{ (lỏng)}, \quad E^{o}_{Hg} = 0{,}854 \text{ V}$$

và

$$HgY^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg \text{ (lỏng)} + Y^{4-}$$

Thay biểu thức hằng số bền của $HgY^{2-}$ vào phương trình Nernst đối với điện cực thủy ngân ta nhận được biểu thức $E^{o}_{Hg}$ và $E^{o}_{HgY^{2-}}$ :

$$E = E^{o}_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{1}{a_{Hg^{2+}}} = E^{o}_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{Ka_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

$$E = E^{o}_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg K - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

Nếu $a_{Y^{2-}}$ và $a_{HgY^{2-}}$ bằng 1 thì theo định nghĩa $E = E^{o}_{HgY^{2-}}$

và $E^{o}_{HgY^{2-}} = E^{o}_{Hg} - \frac{0{,}0591}{2} \lg K$

$$= 0{,}854 - \frac{0{,}0591}{2} \lg 6{,}3 \cdot 10^{21} =$$

$$= 0{,}21 V$$

Và vì vậy có thể viết :

$$E_{Hg} = 0{,}21 - \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}} \qquad (3.3)$$

Vì $HgY^{2-}$ là hợp chất bền, thực tế thì tất cả thủy ngân (II) đã được liên kết vào phức và nồng độ của $HgY^{2-}$ về bản chất vẫn hằng định trong một khoảng rộng của nồng độ $Y^{4-}$. Như vậy thế chỉ phụ thuộc vào nồng độ $Y^{4-}$ và điện cực Hg là điện cực loại hai, lúc đó phương trình (3.3) có dạng :

$$E_{Hg} = Q - \frac{0,0591}{2} \lg [Y^{4-}] \qquad (3.4)$$

Ở đây Q là hằng số bằng :

$$Q = 0,21 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

Điện cực loại này thích hợp để xác định điểm cuối khi chuẩn độ bằng EDTA. Trong trường hợp này trước chuẩn độ người ta dựa vào một lượng đã biết $HgY^{2-}$.

Trong các phản ứng oxi hóa – khử các kim loại trơ như platin, vàng thường được dùng để làm điện cực chỉ thị. Thế xuất hiện trên các điện cực này phụ thuộc vào tỉ số các nồng độ các dạng oxi hóa và khử của một hay một vài chất trong dung dịch.

Các điện cực chỉ thị kim loại được chuẩn bị từ dây xoắn, bản kim loại phẳng hay bản hình ống, nặng. Thường thì khi nhúng điện cực có bề mặt lớn vào dung dịch thì đảm bảo đạt cân bằng nhanh. Điều quan trọng là trước khi làm việc cần phải làm sạch cẩn thận bề mặt ; một phương pháp thích hợp của việc làm sạch của nhiều kim loại là nhúng nhanh vào axit nitric đặc và rửa nhiều lần bằng nước cất.

### 3.1.4. Điện cực màng thủy tinh làm việc thuận nghịch với ion $H^+$

Để xét kĩ vấn đề này cần xem cuốn sách do Đarxt chủ biên (Các điện cực chọn lọc ion, Tuyển tập do R.Đarxt hiệu chỉnh, nhà XB Moskva, "Mir", 1972).

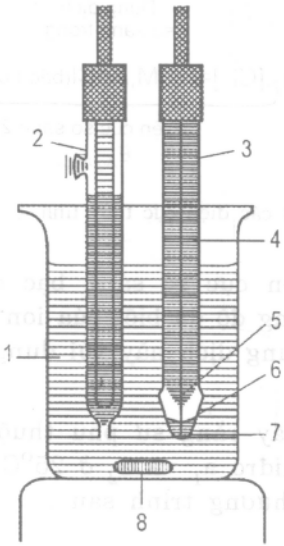
Phương pháp thuận lợi nhất của việc xác định pH là phương pháp dựa trên việc đo thế xuất hiện trên bề mặt của màng thủy tinh mỏng phân chia hai dung dịch với các nồng độ khác nhau của các ion hiđro. Hiện tượng này lần đầu tiên được Kremer mô tả đã được nghiên cứu bởi nhiều nhà khoa học, kết quả cho thấy độ nhạy và độ chọn lọc của các màng thủy tinh đối với pH được nghiên cứu khá tốt. Ngoài ra, ngày nay đã nghiên cứu được các điện cực màng dùng để xác định điện thế trực tiếp các ion khác, ví dụ như $K^+$, $Na^+$, $Li^+$, $F^-$ và $Ca^{2+}$.

Phụ thuộc vào vật liệu của màng mà các điện cực màng được phân chia một cách thuận lợi theo 4 nhóm :

1. Các điện cực thủy tinh
2. Các điện cực với màng lỏng
3. Các điện cực với màng rắn hay kết tủa
4. Các điện cực với màng nhạy với các chất khí

Chúng ta sẽ xem xét kĩ các tính chất và xử sự của điện cực thủy tinh, tính đến vai trò hiện tại và lịch sử của chúng.

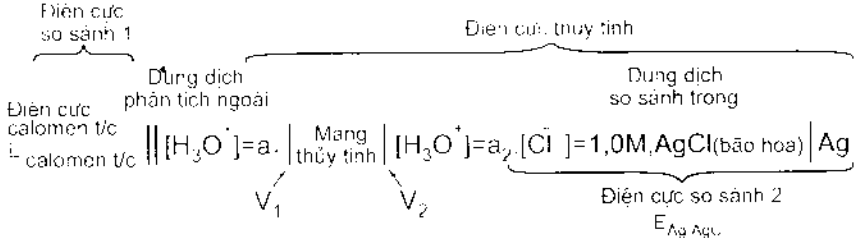
***1. Điện cực thủy tinh để đo pH***




HÌNH 3.5. Sơ đồ điển hình của các điện cực để đo pH
1. Dung dịch với pH chưa biết.
2. Điện cực calomen bão hòa.
3. Điện cực thủy tinh.
4. Cách li làm từ parafin.
5. Dây bạc.
6. Dung dịch HCl 0,1M bão hòa AgCl.
7. Màng thủy tinh mỏng.
8. Khuấy từ.

Trên hình 3.5 có dẫn ra sơ đồ của nguyên tố để đo pH. Nó gồm một điện cực calomen và một điện cực thủy tinh. Các điện cực được nhúng vào dung dịch có pH cần đo. Điện cực thủy tinh được chế tạo bằng cách gắn bầu điện cực mỏng làm từ loại thủy tinh nhạy với pH vào một ống thủy tinh có thành dày. Người ta làm đầy bầu (hình quả lê) bằng một dung dịch HCl (thường là 0,1M) được bão hòa bạc clorua. Nhúng một dây bạc vào dung dịch, dây này dùng làm dây dẫn ra ngoài nối với một trong các cực của máy đo thế. Điện cực Calomen được nối với cực còn lại. Ta lưu ý rằng nguyên tố chứa hai điện cực so sánh và thế của hai điện cực không phụ thuộc vào pH. Điện cực calomen bên ngoài là điện cực so sánh ; điện cực khác là điện cực bạc clorua bên trong (xem phần trước đây) là một phần của điện cực thủy tinh nhưng không nhạy với pH. Thực tế, nhạy với việc đo pH chính là màng thủy tinh mỏng trên bầu điện cực.

Hình 3.6. Biểu diễn sơ đồ nguyên tố đo pH ở hình 3.5




HÌNH 3.6. Sơ đồ biểu diễn của hệ từ các điện cực thủy tinh và calomen để đo pH

Điện cực thủy tinh gồm một điện cực so sánh bạc clorua được đặt trong một dung dịch với nồng độ đã biết của ion hiđro và một màng thủy tinh ngăn cách dung dịch này với dung dịch phân tích.

Về mặt thực nghiệm người ta thấy rằng sự phụ thuộc thế của nguyên tố vào các hoạt độ ion hiđro $a_1$ và $a_2$ ở 25°C được biểu diễn trên hình 3.6 tuân theo phương trình sau :

$$E = Q + 0{,}0591 \lg \frac{a_1}{a_2}$$

$$Q = E_{Ag,\ AgCl} - E_{cal.\ tiêu\ chuẩn} + j$$

Ở đây $E_{Ag,\ AgCl}$ và $E_{cal.\ tiêu\ chuẩn}$ là các thế của cả hai điện cực so sánh còn j – thế bất đối xứng, các nguyên nhân xuất hiện của thế này và các tính chất của nó sẽ được xét tiếp.

Hoạt độ của ion hiđro ở dung dịch bên trong $a_2$, thực tế được xác định bằng phương pháp điều chế nó và hoạt độ này hằng định. Do vậy có thể viết :

$$E = L + 0{,}0591\ \lg a_1 \qquad (3.5)$$

$$= L - 0{,}0591\ pH \qquad (3.6)$$

Ở đây L là một hằng số mới chứa hàm logarit $a_2$.

Điều quan trọng cần phải nhấn mạnh là trong thời gian đo pH các thế $E_{cal.\ (tiêu\ chuẩn)}$, $E_{Ag,\ AgCl}$ và j vẫn hằng định. Như vậy một đại lượng duy nhất phụ thuộc vào pH là màng thủy tinh. Nếu $a_1$ và $a_2$ khác nhau thì sự khác nhau về thế của hai bề mặt màng là $V_1 - V_2$. Việc dùng hai điện cực so sánh sẽ đảm bảo cho khả năng quan sát được sự khác nhau này.

– *Thành phần của các màng thủy tinh nhạy với pH :*

Không phải tất cả các màng thủy tinh đều có khả năng phản ứng với sự thay đổi pH phù hợp với phương trình (3.6). Thực vậy thạch anh và pirec hoàn toàn không nhạy với sự thay đổi của pH. Trong vòng 35 năm gần đây người ta đã tiến hành nhiều nghiên cứu về ảnh hưởng của thành phần thủy tinh lên độ nhạy màng đối với proton và các cation khác (các kết quả của các công trình này có dẫn ra trong công trình : Eisenman G, Glass Electrodes for Hydrogen and other cations, New York, Marcel Dekker, Inc, 1967).

Nhiều năm nay, người ta sử dụng rộng rãi loại thủy tinh mác Korning 015 có thànhh phần gần đúng như sau : 22% $Na_2O$, 6% CaO, 72% $SiO_2$. Loại thủy tinh này có độ chọn lọc cao đối với ion hiđro có pH ≈ 9. Ở các giá trị pH cao hơn thì

màng trở nên nhạy với các ion natri và các kim loại kiềm khác. Đại lượng pH tính theo phương trình (3.6) trong vùng này có thể thấp hơn một vài phần mười, đặc biệt đối với các dung dịch có nồng độ ion natri cao.

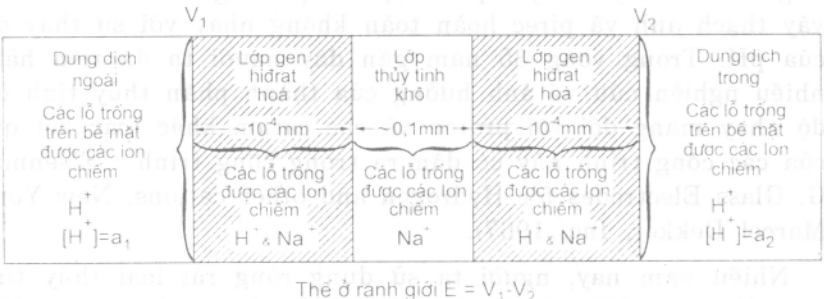
*– Tính hút nước của các màng thủy tinh*

Người ta đã chỉ ra rằng để màng thủy tinh hoạt động như một điện cực pH thì nó cần phải chứa nước. Thậm chí loại thủy tinh Korning 015 cũng phản ứng yếu đối với sự thay đổi pH sau khi đã làm mất nước khi bị khô nước. Độ nhạy đối với ion hiđro được phục hồi sau khi đã giữ điện cực trong nước trong vòng một vài giờ. Trong trường hợp này, 50 mg nước được $1cm^3$ thủy tinh hấp phụ.

Thực nghiệm cũng chỉ ra rằng sự hút nước của các màng nhạy pH có kèm theo sự trao đổi giữa các cation một điện tích của thủy tinh và các proton trong dung dịch. Trong quá trình trao đổi thì hầu như tất cả các cation một điện tích tham gia vì các cation hai hay ba điện tích được giữ chặt hơn trong cấu trúc của silicat. Do vậy mà có thể viết phản ứng trao đổi ion ở dạng : (Gl – thủy tinh)

$$\underset{\text{Dung dịch}}{H^+} + \underset{\text{rắn}}{Na^+_- Gl} \rightleftharpoons \underset{\text{Dung dịch}}{Na^+} + \underset{\text{rắn}}{H^+_- Gl}$$

$$\underset{\text{Dung dịch}}{H^+} + \underset{\text{rắn}}{Na^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Dung dịch}}{Na^+} + \underset{\text{rắn}}{H^+Gl} \qquad (3.7)$$




HÌNH 3.7. Sơ đồ biểu diễn màng thủy tinh đã tẩm ướt tốt

Hằng số cân bằng của phản ứng này lớn và bề mặt của màng thủy tinh chứa nước gần như bao gồm từ axit silixic ($H^+$ - thủy tinh) chỉ trừ các môi trường kiềm mạnh ở đấy nồng độ các ion hiđro rất nhỏ còn nồng độ ion natri lại lớn. Nếu giữ màng thủy tinh trong nước lâu thì lớp gel của axit silixic có thể có chiều dày $10^{-4}$ – $10^{-5}$ mm. Ở phía ngoài của gel tất cả các chỗ trống được các ion hiđro chiếm. Khi chuyển động từ bề mặt trong gel ta quan sát được sự giảm liên tục số lượng proton và sự tăng tương ứng số lượng ion natri. Sơ đồ biểu diễn cả hai bề mặt của màng thủy tinh có dẫn ra trên hình 3.7.

– *Ma sát của các màng thủy tinh*

Điện cực thủy tinh bình thường do nhà máy sản xuất với chiều dày của màng từ 0,03 → 0,1 mm có ma sát từ 50 đến 500 MΩ. Sự chuyển dòng điện qua lớp thủy tinh khô mang đặc tính ion, là sự chuyển động của các ion kim loại kiềm từ lỗ trống này đến lỗ trống khác. Ở giữa hai lớp gel dòng điện được chuyển bởi các ion hiđro và các kim loại kiềm. Trên mỗi bề mặt ngăn cách gel và dung dịch sự đi qua của dòng điện có kèm theo sự chuyển các proton. Trên một bề mặt ngăn cách xảy ra sự chuyển các proton từ gel vào dung dịch :

$$\underset{\text{rắn}}{H^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{rắn}}{Gl^-} + \underset{\text{dung dịch}}{H^+} \qquad (3.8)$$

Còn trên bề mặt khác của ngăn cách lại chuyển từ dung dịch vào gel :

$$\underset{\text{dung dịch}}{H^+} + \underset{\text{rắn}}{Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{rắn}}{H^+Gl^-} \qquad (3.9)$$

*2. Lí thuyết thế của điện cực thủy tinh*

Thế xuất hiện trên bề mặt của màng thủy tinh bao gồm các thế tiếp xúc và thế khuếch tán. Trong các trường hợp lí tưởng chỉ có thế tiếp xúc phụ thuộc vào pH.

Thế tiếp xúc của màng thủy tinh gồm hai thành phần, một trong chúng có liên quan với một trong các bề mặt ngăn cách gel – dung dịch. Nếu $V_1$ là thế xuất hiện trên bề mặt giữa dung dịch bên ngoài và gel (xem hình 3.9), còn $V_2$ là thế tương ứng trên bề mặt bên trong, thì thế tiếp xúc của màng E được xác định bằng phương trình :

$$E = V_1 - V_2 \qquad (3.10)$$

Thế $V_1$ được xác định bằng hoạt độ các ion hiđro trong dung dịch bên ngoài và trên bề mặt gel ; có thể xem nó như số đo sức điện động của phản ứng được mô tả bằng phương trình (3.9). Tương tự thế $V_2$ được xác định bằng hoạt độ các ion hiđro trong dung dịch bên trong và trên bề mặt tương ứng của gel.

Trên cơ sở các khái niệm nhiệt động học có thể chỉ ra rằng $V_1$ và $V_2$ có liên quan với các hoạt độ ion hiđro trên các bề mặt tương ứng của gel :

$$V_1 = j_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a'_1} \qquad (3.11)$$

$$V_2 = j_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a'_2} \qquad (3.12)$$

Ở đây R, T, F có giá trị bình thường đã chấp nhận ; $a_1$ và $a_2$ là hoạt độ các ion hiđro trong dung dịch ở hai phía của màng ; $a'_1$ và $a'_2$ là hoạt độ các ion hiđro trong hai lớp tiếp xúc với hai dung dịch. Nếu bề mặt của cả hai lớp gel chứa cùng một lượng chỗ trống (các chỗ trống này có các proton đã đi khỏi) thì hai hằng số $j_1$ và $j_2$ sẽ tương tự ; hoạt độ $a'_1$ và $a'_2$ cũng sẽ tương tự ở điều kiện là tất cả các ion natri đầu tiên ở trên bề mặt được thay thế bằng các proton (có nghĩa cân bằng được mô tả bằng phương trình (3.7) sẽ được chuyển mạnh sang phía phải). Nếu các đẳng thức này đúng thì việc thay các phương trình (3.11 và 3.12) vào phương trình (3.10) cho ta :

$$E = V_1 - V_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (3.13)$$

Như vậy, ở điều kiện các bề mặt của cả hai gel tương tự thì thế tiếp xúc E chỉ phụ thuộc vào các hoạt độ ion hiđro trong các dung dịch ở cả hai phía của màng. Nếu như hoạt độ một trong các dung dịch $a_2$ được giữ hằng định thì phương trình (3.13) khi đơn giản tiếp tục biến thành phương trình :

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_1 \qquad (3.14)$$

Và thế trở thành số đo hoạt độ các ion hiđro trong dung dịch bên ngoài.

Ngoài thế tiếp xúc, trong hai lớp của gel cũng xuất hiện thế khuếch tán. Nguyên nhân xuất hiện của thế này là linh độ các ion hiđro và các ion kim loại kiềm trong màng khác nhau. Hai thế khuếch tán bằng nhau và ngược dấu nếu các bề mặt của hai gel là tương tự. Trong các điều kiện này thì thế khuếch tán tổng bằng không, và sức điện động của điện cực màng chỉ phụ thuộc vào thế tiếp xúc tương ứng với phương trình (3.13).

– *Thế bất đối* : Nếu như về hai phía của màng (hình 3.7) có các dung dịch như nhau và các điện cực so sánh như nhau thì hiệu $(V_1 - V_2)$ cần phải bằng không. Tuy nhiên người ta tìm thấy rằng khi tiến hành thực nghiệm này thường xuất hiện thế không lớn gọi là thế bất đối. Ngoài ra thế bất đối của một điện cực thủy tinh đã cho thay đổi chậm theo thời gian.

Các nguyên nhân xuất hiện thế bất đối còn chưa được rõ ; chúng chắc chắn bao gồm các yếu tố như sự khác nhau về thế thiết lập trên các bề mặt bên trong và bên ngoài khi chuẩn bị màng, các tương tác cơ học và hóa học hay sự nhiễm bẩn bề mặt bên ngoài trong quá trình sử dụng.

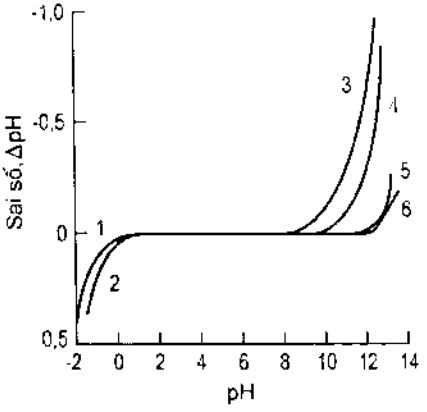
Để loại trừ ảnh hưởng của thế bất đối lên kết quả đo pH ta cần phải hiệu chỉnh cố hệ thống điện cực theo dung dịch đệm chuẩn có pH đã biết.

– *Sai số kiềm* : Trong các dung dịch với pH = 9 và cao hơn thì một số màng thủy tinh tương tác không những lên sự thay đổi nồng độ của ion hiđro mà còn lên sự thay đổi của nồng độ



14PTLYHOÁ A

ion các kim loại kiềm. Trên hình (3.8) có chỉ ra các đại lượng sai số xuất hiện khi làm việc với bốn màng khác nhau về thành phần.




HÌNH 3.8. Các sai số axit và kiềm của một số điện cực thủy tinh ở 25°C.

1. Korning 015, $H_2SO_4$.
2. Korning 015, HCl.
3. Korning 015, dung dịch $Na^+$ 1M.
4. Bekman GP, dung dịch $Na^+$, 1M.
5. Thủy tinh "I. và Black", dung dịch $Na^+$, 1M.
6. Bekman dạng E, dung dịch $Na^+$, 1M.

Khi xây dựng mỗi đường cong này người ta giữ nồng độ ion natri hằng định và bằng 1mol/l còn pH thì thay đổi. Chú ý khi xác định pH quan sát được sai số âm. Kết quả này dẫn ta đến kết luận điện cực nhạy với các ion natri và cả với proton. Sự quan sát này được xác nhận bằng các số liệu nhận được đối với các dung dịch với các nồng độ khác nhau của ion natri. Ví dụ, ở pH = 12 sai số kiềm đối với loại thủy tinh Korning 015 gần −0,7pH ở nồng độ ion natri là 1mol/l (Hình 3.8) và chỉ có gần −0,3 pH trong các dung dịch với nồng độ 0,1mol/l. Các cation một điện tích đều gây ra sai số kiềm, giá trị sai số phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại và thành phần của thủy tinh.

Sự hiện diện của sai số có thể được giải thích một cách thỏa đáng nếu giả thiết có sự tồn tại cân bằng trao đổi giữa các ion hiđro trên bề mặt của thủy tinh và các cation từ dung dịch.

Quá trình này có thể viết ở dạng :

$$\underset{\text{gel}}{H^+Gl^-} + \underset{\text{dung dịch}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{gel}}{B^+Gl^-} + \underset{\text{dung dịch}}{H^+}$$

Ở đây B là cation một điện tích, ví dụ ion natri. Hằng số cân bằng của phản ứng này :

$$K_{trd} = \frac{a_1 \cdot b'_1}{a'_1 \cdot b_1} \qquad (3.15)$$

Ở đây $a_1$ và $b_1$ là các hoạt độ $H^+$ và $B^+$ trong dung dịch, còn $a'_1$ và $b'_1$ là các hoạt độ của các ion này trên bề mặt của gel. Hằng số $K_{trd}$ phụ thuộc vào thành phần của màng thủy tinh và thường là không lớn. Như vậy phần các chỗ trống trên bề mặt mà các cation chuyển đến khác ít so với các ion hiđro (chỉ trừ các trường hợp khi nồng độ ion hiđro rất thấp, còn nồng độ các cation $B^+$ cao).

Ảnh hưởng các kim loại kiềm lên sức điện động của điện cực màng có thể được biểu diễn một cách định lượng bằng cách viết phương trình (3.15) ở dạng :

$$\frac{a_1}{a'_1} = \frac{(a_1 + K_{trd} \cdot b_1)}{(a'_1 + b'_1)} \qquad (3.16)$$

Việc giải tổ hợp các phương trình (3.16), (3.11) và (3.12) cho ta :

$$E = V_1 - V_2 = k_1 - k_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_1 + K_{trd} \cdot b_1)\, a'_2}{(a'_1 + b'_1) \cdot a_2} \qquad (3.17)$$

Nếu số các chỗ trống hai phía của màng giống nhau, hoạt độ ion hiđro ở mặt trong gần bằng tổng các hoạt độ của hai cation ở mặt ngoài có nghĩa $a'_2 = (a'_1 + b'_1)$. Tiếp theo $k_1 = k_2$ do vậy phương trình (3.17) được đơn giản :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1 + K_{trd} \cdot b_1}{a_2}$$

Cuối cùng, nếu $a_2$ hằng định, thì :

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln (a_1 + K_{trd} \cdot b_1) \qquad (3.18)$$

Người ta đã tìm thấy rằng một phần nào đó của các chỗ trống trên bề mặt màng được chiếm bởi các cation khác ion hiđro thì không những thế tiếp xúc mà cả thế khuếch tán trên mặt này của màng cũng thay đổi. Trong trường hợp này, không nên trừ đi thế khuếch tán như đã làm trong trường hợp trước và E không mô tả tương ứng sức điện động tổng cộng xuất hiện khi có cation khác. Người ta đã chỉ ra rằng hiệu ứng này có thể mô tả bằng một phương trình có dạng thay đổi của (3.18) :

$$E = \text{Const} + \frac{RT}{F} \ln \left[ a_1 + K_{trd} \left( \frac{U_B}{U_H} \right) . b_1 \right] \qquad (3.19)$$

Ở đây $U_B$ và $U_H$ là các hoạt độ $B^+$ và $H^+$ trong lớp gel.

Đối với nhiều loại thủy tinh thì số hạng $K_{trd} . (U_B/U_H).b_1$ nhỏ so với hoạt độ ion hiđro $a_1$ ở pH của dung dịch thấp hơn 9. Trong các điều kiện này thay cho phương trình (3.19) có thể dùng phương trình (3.14). Tuy nhiên khi các cation một điện tích có nồng độ cao và ở các giá trị pH cao hơn thì số hạng thứ hai trong phương trình (3.19) đóng vai trò rất quan trọng trong việc xác định E. Đại lượng $K_{trd} (U_B/U_H).b_1$ được xác định bằng thành phần của màng thủy tinh ; biến số này tương đối nhỏ đối với các loại thủy tinh dùng để làm việc trong các dung dịch kiềm. Điện cực thủy tinh với màng từ thủy tinh dạng Bekman - E được chỉ ra trên hình 3.8 là loại điện cực này.

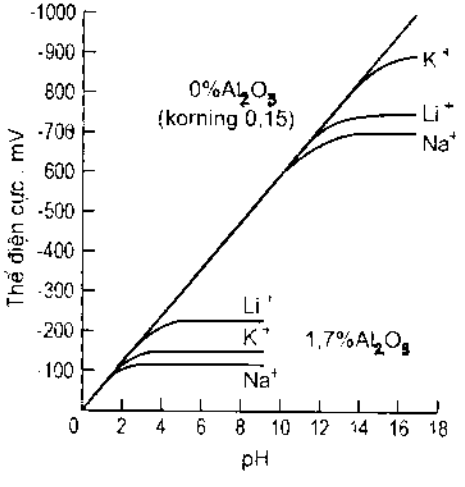
- *Sai số axit :* Như đã thấy từ hình 3.8, trong các dung dịch với pH nhỏ hơn 1 thì điện cực thủy tinh điển hình cho ta sai số ngược dấu với sai số kiềm, do vậy trong vùng này ta nhận được các giá trị pH cao hơn. Đại lượng của sai số phụ thuộc vào nhiều yếu tố và thường có độ lặp lại kém. Các nguyên nhân của sai số axit còn chưa được nghiên cứu kĩ.

*3. Các điện cực thủy tinh để xác định các cation khác*

Sự có mặt sai số kiềm ở các điện cực thủy tinh có cấu trúc như trước đây dẫn đến việc nghiên cứu ảnh hưởng thành phần

của thủy tinh lên sai số này. Kết quả là đã chế tạo được các thủy tinh mà số hạng $K_{trd}\ (U_B/U_H).b_1$ trong phương trình (3.19) trở nên nhỏ và sai số kiềm là không đáng kể cho đến pH = 12. Có các nghiên cứu theo hướng tìm ra thành phần của các loại thủy tinh đặc trưng bởi giá trị cao của số hạng này với mục đích tìm ra các điện cực thủy tinh để xác định các cation khác ion hiđro. Muốn vậy thì hoạt độ của ion hiđro $a_1$ trong phương trình (3.19) rất nhỏ để có thể bỏ qua so với số hạng thứ hai chứa hoạt độ của cation $b_1$. Trong các điều kiện này thì thế của điện cực không phụ thuộc vào pH nhưng lại thay đổi tỉ lệ thuận với pB.

Nhiều nghiên cứu đã cho thấy rằng sự có mặt $Al_2O_3$ hay $B_2O_3$ trong thủy tinh sẽ cho hiệu ứng cần thiết. Eizenman và cộng tác viên đã tiến hành nghiên cứu có hệ thống các loại thủy tinh chứa $Na_2O$, $Al_2O_3$ và $SiO_2$ khác nhau. Họ đã chỉ ra rằng có thể chế tạo các màng để xác định một cách chọn lọc




HÌNH 3.9. Tín hiệu của hai màng thủy tinh khi có các ion kim loại kiềm (mỗi dung dịch của các cation trên hình vẽ có nồng độ 0,1M). (Theo Eisenman G. in "Advances in Analytical chemistry and Instrumentation" Relley C. E. Ed. Vol. 4. New York. John Willey and Sons. Inc. 1965. p. 213).

một số cation khi có các cation khác. Ngày nay, người ta đã sản xuất được các điện cực để xác định các ion kali và natri.

Trên hình (3.9) chỉ ra cách hoạt động của các điện cực thủy tinh hai dạng đối với sự thay đổi pH trong dung dịch muối các kim loại kiềm có nồng độ 0,1M. Một trong các điện cực được chuẩn bị từ thủy tinh Korning 0,15 mà thành phần của nó không có $Al_2O_3$. Đối với điện cực này ở pH < 9 thì số hạng $K_{trd}(U_B/U_H)b_1$ trong phương trình (3.19) nhỏ so với đại lượng $a_1$. Ở các giá trị pH cao hơn thì số hạng thứ hai trong phương trình sẽ quyết định. Ta lưu ý rằng đại lượng này phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại kiềm có mặt.

Đối với thủy tinh chứa $Al_2O_3$ cả hai số hạng trong phương trình (3.19) xác định thế của điện cực đều đáng kể ở các giá trị pH thấp nhưng ở pH > 5 thì thế của điện cực không còn phụ thuộc vào pH. Trong vùng này $a_1 \ll K_{trd}\ (U_B/U_H).b_1$ và kết quả có thể chờ đợi là thế sẽ phụ thuộc tuyến tính vào pNa, pK hay pLi. Giả thiết này được khẳng định bằng thực nghiệm và một điện cực thủy tinh như vậy có thể dùng để xác định nồng độ các ion đã nói trên. Ái lực tương đối của các lỗ trống anion trong lớp bề mặt gel đối với các ion hiđro so với các ion natri, (và ở một mức độ nhỏ hơn) quan hệ của các linh độ ion trong cả hai loại thủy tinh là các cách xử sự khác nhau của các loại thủy tinh hai dạng được chỉ ra trên hình 3.9 (ví dụ đối với $Na^+$). Ở pH > 4 thủy tinh chứa $Al_2O_3$ không nhạy với các ion hiđro và các chỗ trống anion được chiếm bởi các ion kim loại chứ không phải các ion hiđro ; trong trường hợp này điện cực xử sự như một điện cực natri lí tưởng. Khi có mặt các ion liti thì sự bão hòa chỉ xảy ra ở nồng độ thấp hơn của ion hiđro (pH ≈ 6). Như vậy bề mặt có ái lực nhỏ hơn đối với các ion liti so với các ion natri.

Những nghiên cứu như vậy đã dẫn đến việc tạo ra các màng thủy tinh thích hợp cho việc xác định điện thế trực tiếp nồng độ $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$, $Rb^+$, $Li^+$ và $Ag^+$. Một số trong các loại thủy tinh này hoàn toàn chọn lọc (bảng 3.2).

822.822

***Bảng 3.2.*** CÁC TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ ĐIỆN CỰC CATION CHỌN LỌC (a)

| *Cation cần xác định* | *Thành phần của thủy tinh, %* | *Các đặc trưng của độ chọn lọc (b)* | *Ghi chú* |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 15 $Li_2O$<br>25 $Al_2O_3$<br>60 $SiO_2$ | $K_{Li^+, Na^+} \approx 3$<br>$K_{Li^+, K^+} > 1000$ | Điện cực tốt nhất đối với $Li^+$ khi có $H^+$ và $Na^+$ |
| $Na^+$ | 11 $Na_2O$<br>18 $Al_2O_3$<br>71 $SiO_2$ | $K_{Na^+, K^+} \approx 2800$<br>ở pH = 11 | Phụ thuộc tuyến tính cho đến nồng độ $Na^+ \approx 10^{-5}$ mol/l |
| | 10,4 $Li_2o$<br>22,6 $Al_2O_3$<br>67 $SiO_2$ | $K_{Na^+, K^+} \approx 300$<br>ở pH = 7<br>$K_{Na^+, K^+} \approx 10^5$ | Có độ chọn lọc cao đối với $Na^+$ các chỉ số không ổn định theo thời gian |
| $K^+$ | 27 $Na_2O$<br>5 $Al_2O_3$<br>68 $SiO_2$ | $K_{K^+, Na^+} \approx 20$ | Phụ thuộc tuyến tính cho đến nồng độ $K^+ < 10^{-4}$ mol/l. |
| $Ag^+$ | 28,8 $Na_2O$<br>19,1 $Al_2O_3$<br>52,1 $SiO_2$ | $K_{Ag^+, H^+} \approx 10^5$ | Điện cực có độ nhạy và độ chọn lọc cao so với $Ag^+$ nhưng các chỉ số ít ổn định. |
| | 11 $Na_2O$<br>18 $Al_2O$<br>71 $SiO_2$ | $K_{Ag^+, Na^+} > 1000$ | Ít chọn lọc so với $Ag^+$ nhưng tin cậy hơn. |

(a) Theo hội hóa học Mĩ : Rechnitz G.A, Chem. Eng. News, 45 (25), 146 (1967).

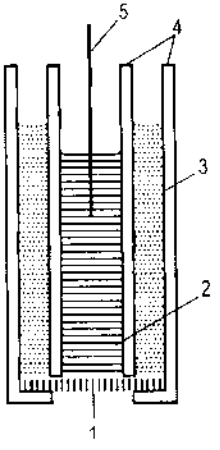
(b) Hệ số chọn lọc $K_{i,j}$ là số đo độ nhạy tương đối của điện cực so với hai chất i và j. Ví dụ, đối với điện cực natri đại lượng $K_{Na^+, K^+}$ chỉ ra rằng điện cực này đối với ion Natri nhạy hơn 2800 lần so với ion Kali. Như vậy để đạt được cùng giá trị của thế điện cực như ở nồng độ duy nhất của ion natri thì cần nồng độ của ion kali gấp 2800 lần. Một phương pháp khác của sự biểu diễn hoạt độ là việc tìm đại lượng nghịch đảo với đại lượng vừa mô tả có nghĩa $K_{Na^+, K^+} = \frac{1}{2800} = 3.6.10^{-4}$. Thực vậy dung dịch với nồng độ ion natri $3,6.10^{-4}$ mol/l sẽ cho ta cùng hiệu ứng như là dung dịch ion kali với nồng độ 1 mol/l. Đáng tiếc là trong tài liệu người ta dùng các hằng số của cả hai dạng (thường không có sự chỉ dẫn). Ví dụ trong bảng 3.3 có đưa ra các hệ số chọn lọc nghịch đảo với các hệ số được dẫn ra trong bảng này.

Trong những năm gần đây người ta tiến hành chế tạo ngày càng nhiều các màng chọn lọc cho các cation khác với các cation hiđro, các công trình trong lĩnh vực này vẫn được tiến hành tiếp tục cho đến ngày hôm nay. Không nghi ngờ gì nữa rằng trong tương lai gần sẽ xuất hiện những thành phần mới của các loại thủy tinh có các tính chất quý báu cho phân tích.

*4. Các điện cực dùng màng lỏng*

Việc ứng dụng các màng lỏng dựa trên cơ sở : các màng lỏng có thể được thiết lập trên bề mặt giữa dung dịch cần phân tích và chất lỏng không trộn lẫn, hoạt động một cách chọn lọc với ion cần xác định. Các điện cực dùng màng lỏng cho phép tiến hành việc xác định điện thế trực tiếp một số cation nhiều điện tích và cả nhiều anion.

Điện cực dùng màng lỏng khác với điện cực thủy tinh ở chỗ dung dịch với hoạt độ đã biết và hằng định được ngăn cách khỏi dung dịch phân tích bằng một lớp mỏng không trộn lẫn với nước của chất lỏng hữu cơ chứ không phải bằng một màng thủy tinh. Trên hình 3.10 có đưa ra sơ đồ biểu diễn của một đĩa nhựa có lỗ, kị nước (hay đẩy nước ra) giữ một lớp hữu cơ giữa hai dung dịch nước. Đĩa xốp hay màng ngăn cản sự chảy chất lỏng hữu cơ từ bầu được đặt giữa hai ống đặc. Ống giữa được làm đầy bằng một dung dịch chuẩn, $MCl_2$, ở đây $M^{2+}$ là cation mà hoạt độ của nó cần xác định. Dung dịch này cũng được bão hòa AgCl để khi nhúng dây dẫn bạc thì điện cực so sánh Ag – AgCl được tạo ra. Chất lỏng hữu cơ là một ionit không bay hơi không trộn lẫn với nước chứa các




HÌNH 3.10. Điện cực với màng lỏng nhạy với $M^{2+}$.
1 – Màng nhựa, xốp giữ ionit hữu cơ
2 – Dung dịch nước bão hòa AgCl chứa $MCl_2$, $[M^{2+}] = a_2$;
3 – Ionit, hữu cơ lỏng.
4 – Các ống thủy tinh hay nhựa
5 – Điện cực bạc

822.822

nhóm chức axit, bazơ hay tạo phức chelat. Nếu cân bằng với dung dịch nước của cation điện tích +2 được thiết lập thì quá trình này có thể biểu diễn như sau :

$$\underset{\text{pha hữu cơ}}{RH_{2x}} + \underset{\text{pha nước}}{xM^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{pha hữu cơ}}{RM_x} + \underset{\text{pha nước}}{2xH^+}$$

Bằng cách xử lí nhiều lần thì toàn bộ ionit lỏng có thể được chuyển vào dạng cation $RM_x$ và ở dạng này nó được dùng trong các điện cực để xác định $M^{2+}$.

***Bảng 3.3*** CÁC ĐIỆN CỰC VỚI CÁC MÀNG LỎNG ĐÃ ĐƯỢC BÁN
(Analytical Methods Guide, 6th ed. Cambridge Mass : Orion Research, Inc, August, 1973)

| *Ion cần xác định* | *Khoảng nồng độ mol/l* | *Vùng pH tối ưu* | *Hệ số chọn lọc (a)* |
|---|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | $10^{0}$ - $10^{-5}$ | 6 - 8 | $Zn^{2+}$, 3,2 ; $Fe^{3+}$, 0,8 ; $Pb^{2+}$, 0,63 ; $Mg^{2+}$, 0,014 |
| $Cl^-$ | $10^{-1}$ - $10^{-5}$ | 2 - 11 | $I^-$, 17 ; $NO_3^-$, 4,2 ; $Br^-$, 1,6 ; $HCO_3^-$ 0,19 ; $SO_4^{2-}$, 0,14 ; $F^-$, 0,10. |
| $BF_4^-$ | $10^{-1}$ - $10^{-5}$ | 3 - 10 | $NO_3^-$, 0,1 ; $Br^-$, 0,04 ; $Ac^-$, 0,004 ; $HCO_3^-$, 0,004 ; $Cl^-$, 0,001. |
| $NO_3^-$ | $10^{-1}$ - $10^{-5}$ | 3 - 10 | $I^-$, 20 ; $Br^-$, 0,1 ; $NO_2^-$, 0,04 ; $Cl^-$, 0,004 ; $SO_4^{2-}$, 0,00003 ; $CO_3^{2-}$, 0,0002 ; $ClO_4^-$, 1000 ; $F^-$, 0,00006. |
| $ClO_4^-$ | $10^{-1}$ - $10^{-5}$ | 3 - 10 | $I^-$, 0,012 ; $NO_3^-$, 0,0015 ; $Br^-$, 0,00056 ; $F^-$, 0,00025 ; $Cl^-$, 0,00022 |
| $K^+$ | $10^{0}$ - $10^{-5}$ | 3 - 10 | $Cs^+$, 1,0 ; $NH_4^+$, 0,03 ; $H^+$, 0,01 ; $Ag^+$, 0,001 ; $Na^+$, 0,002 ; $Li^+$, 0,001 |
| $Ca^{2+}$+ $Mg^{2+}$ | $10^{0}$ - $10^{-8}$ | 5 - 8 | $Zn^{2+}$, 3,5 ; $Fe^{2+}$, 3,5 ; $Cu^{2+}$, 3,1 ; $Ni^{2+}$, 1,35 ; $Ba^{2+}$, 0,94 ; $Na^+$, 0,015 |

(a) Ở đây hệ số chọn lọc là một đại lượng nghịch đảo với các hệ số chỉ ra trong bảng 3.2

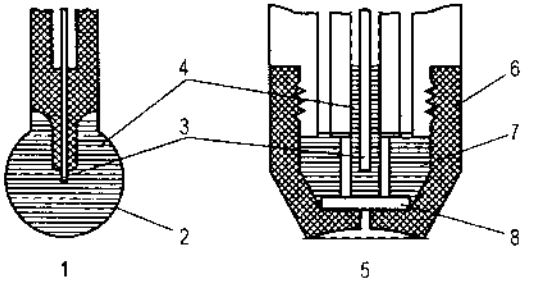
Để xác định pH thì điện cực được biểu diễn trên hình 3.10 được nhúng vào dung dịch phân tích trong đó cũng có điện cực so sánh, thường là điện cực calomen bão hòa. Thế giữa các điện cực bên ngoài và bên trong tỉ lệ thuận với pM.

Hình 3.11 chỉ ra cấu trúc của một điện cực được bán ở thị trường với màng lỏng chọn lọc với ion canxi. Ete của axit photphoric với hai gốc béo hòa tan trong dung môi phân cực được dùng làm ionit. Mạch béo của ete chứa từ 8 đến 16 nguyên tử cacbon. Phân tử ete có chứa một proton, duy nhất có khả năng phân li, để liên kết cation mang điện tích +2 thì trong trường hợp này canxi cần có hai phân tử. Ái lực của ete đối với canxi là độ chọn lọc của điện cực. Nồng độ của canxi clorua ở dung dịch bên trong tiếp xúc với ionit là hằng định ; điện cực so sánh bạc clorua được nhúng vào dung dịch này. Khi xác định ion canxi, dung dịch phân tích được tách khỏi dung dịch so sánh chứa canxi clorua bởi một màng xốp được bão hòa ionit.

Trên cả hai bề mặt của màng có các cân bằng được thiết lập :

$$[(RO)_2POO]_2Ca \rightleftharpoons 2(RO)_2POO^- + Ca^{2+}$$

pha hữu cơ pha hữu cơ pha nước




HÌNH 3.11. So sánh điện cực chọn lọc Ca dùng màng lỏng và điện cực thủy tinh (Theo "Orion Research", Inc. Cambridge, Mass).
1 - Điện cực thủy tinh thường để đo pH ; 2 - Màng thủy tinh ; 3 - Điện cực so sánh bạc clorua ; 4 - Dung dịch nước bên trong của chất điện giải ; 5 - Điện cực Ca dùng màng lỏng ; 6 - Bầu chứa ionit ; 7 - Lớp ionit lỏng ; 8 - Màng xốp bão hòa bởi ionit lỏng.

Do nhiều nguyên nhân như đã xét đối với màng thủy tinh thế của điện cực được mô tả bằng phương trình :

$$E = K + \frac{0,0591}{2} \lg a_I$$

Ở đây $a_I$ – hoạt độ của $Ca^{2+}$.

Có những số liệu cho biết rằng các đặc trưng của điện cực canxi như đã mô tả ở trên không phụ thuộc vào pH trong khoảng từ 5,5 đến 11. Ở các giá trị pH thấp hơn các ion hiđro lại ở một mức trao đổi đáng kể đối với các ion canxi trong ionit và thế của điện cực vừa phụ thuộc vào pH lại vừa phụ thuộc vào pCa. Độ nhạy của điện cực đối với các ion canxi lớn hơn 50 lần đối với các ion magie và 1000 lần đối với các ion natri hay kali. Nó có thể được dùng để xác định hoạt độ các ion canxi trong các dung dịch với nồng độ cỡ $10^{-5}$ mol /l. Điện cực màng canxi là một thiết bị quý cho các nghiên cứu về sinh lí vì ion canxi đóng vai trò quan trọng trong dây thần kinh, trong sự tạo ra xương, giữ cơ bắp, giữ nhịp đập của tim và chức năng dây chằng của tim và các tuyến thận. Điều quan trọng cần thấy rằng, một số trong các quá trình này lại phụ thuộc vào hoạt độ nhiều hơn là nồng độ canxi. Hoạt độ là một biến số được đo bằng điện cực.

Một điện cực chọn lọc ion khác rất quý giá cho các nghiên cứu về sinh lí là điện cực kali vì sự chuyển các xung thần kinh lại bao gồm cả chuyển động của các ion này qua các màng thần kinh. Để xác định quá trình này phải cần có điện cực cho phép xác định những nồng độ nhỏ của ion kali khi có những lượng lớn đáng kể của ion natri. Nhiều điện cực dùng màng lỏng có sự thỏa mãn được các nhu cầu này. Một trong số điện cực này sử dụng dung dịch valinomixin trong điphênyl ete. Chất kháng sinh valinomixin là một ete có cấu trúc mạch vòng, có ái lực mạnh hơn đáng kể với các ion kali so với các ion natri.

Khi xác định kali khi có natri thì màng lỏng loại này được đặc trưng bằng hệ số chọn lọc cao hơn 10.000.

Trong bảng 3.3 có liệt kê các điện cực sử dụng màng lỏng được nhà máy chế tạo. Trong các điện cực nhạy với các anion thì người ta dùng dung dịch anionit trong dung môi hữu cơ.

*5. Các điện cực sử dụng màng rắn*

Trong những năm gần đây nhiều công trình được tiến hành để chế tạo ra các màng rắn chọn lọc với các anion tương tự như một số thủy tinh chọn lọc với các cation. Chúng ta thấy rằng độ chọn lọc của màng thủy tinh được gây ra do sự có mặt các lỗ trống anion trên bề mặt của nó, có ái lực đối với các ion tích điện dương. Tương tự có thể thấy rằng màng có các lỗ trống cation sẽ có độ chọn lọc đối với các anion. Để hiện thực hóa khả năng này người ta thử điều chế các màng từ các muối chứa anion cần xác định và cả cation kết tủa một cách chọn lọc anion này từ các dung dịch nước, ví dụ, bari sunfat được đề nghị dùng để xác định ion sunfat còn bạc halogenua được dùng để xác định các ion halogenua khác nhau. Ở đây xuất hiện vấn đề cần tìm khả năng điều chế màng từ muối này với độ bền, độ dẫn điện và ma sát cần thiết cho sự mài mòn và ăn mòn.

Người ta cũng mô tả điện cực dùng màng rắn chọn lọc đối với các ion florua. Màng được làm từ đơn tinh thể lantan florua đã được hoạt hóa bằng các nguyên tố đất hiếm để tăng độ dẫn điện. Màng được phân bố giữa các dung dịch chuẩn và phân tích có chứa florua với độ lệch lí thuyết (có nghĩa $E = K + 0{,}0591\ \lg a_{F^-}$) đến nồng độ florua cỡ $10^{-6}$ M. Độ chọn lọc của điện cực này đối với các ion florua cao hơn một vài bậc so với các anion thường khác. Chỉ có ion hiđroxil gây cản trở đáng kể.

Các màng được điều chế từ các hóa chất được nén của các bạc halogenua được dùng một cách hiệu quả trong các điện cực

để xác định một cách chọn lọc các ion clorua, bromua và iotua. Các điện cực được bán khác dùng màng rắn được liệt kê trong bảng 3.4.

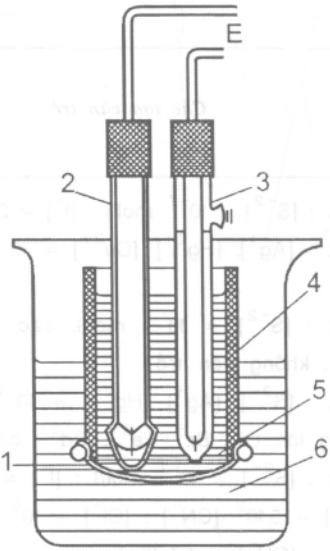
– *Các điện cực nhạy với các chất khí*

Trên hình 3.12 có đưa ra sơ đồ biểu diễn của điện cực nhạy với chất khí gồm một điện cực so sánh, điện cực màng và một dung dịch chất điện giải được đặt vào một ống nhựa. Người ta gắn vào đầu một ống một màng mỏng nhạy với chất khí dùng để ngăn cách dung dịch bên trong của chất điện giải khỏi dung dịch phân tích. Màng này cần phải mỏng và xốp, lỗ nhỏ, nó được chế tạo từ chất dẻo kị nước.

***Bảng 3.4.*** CÁC ĐIỆN CỰC ĐƯỢC BÁN Ở THỊ TRƯỜNG SỬ DỤNG MÀNG RẮN

| *Ion cần xác định* | *Khoảng các nồng độ, M* | *Khoảng pH tối ưu* | *Các ion cản trở* |
|---|---|---|---|
| $Br^-$ | $10^0$ - $5.10^{-6}$ | 2 - 12 | Max : $[S^{-2}] = 10^{-7}$ mol/l : $[I^-] = 2.10^{-4}$ $[Br^-]$ |
| $Cd^{2+}$ | $10^0$ - $10^{-7}$ | 3 - 7 | Max : $[Ag^+]$, $[Hg^{2+}]$, $[Cu^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l |
| $Cl^-$ | $10^0$ - $5.10^{-5}$ | 2 - 11 | Max : $[S^{-2}] = 10^{-7}$ mol/l, các vết $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, không cản trở |
| $Cu^{2+}$ | $10^0$ - $10^{-7}$ | 3 - 7 | Max : $[S^{2-}]$, $[Ag^+]$, $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l Ở lượng lớn $Cl^-$, $Br^-$, $Fe^{3+}$, $Cd^{2+}$ cản trở |
| $CN^-$ | $10^0$ - $10^{-6}$ | 11 - 13 | max : $[S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l : $[I^-] = 0.1$ $[CN^-]$, $[Br^-] = 5.10^2$ $[CN^-]$ : $[Cl^-] = 10^6$ $[CN^-]$ |
| $F^-$ | $10^0$ - $10^{-6}$ | 5 - 8 | Max : $[OH^-] = 0.1$ $[F^-]$ |
| $I^-$ | $10^0$ - $2.10^{-7}$ | 3 - 12 | Max : $[S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l |

| *Ion cần xác định* | *Khoảng các nồng độ, M* | *Khoảng pH tối ưu* | *Các ion cản trở* |
|---|---|---|---|
| $Pb^{2+}$ | $10^{0}$ - $10^{-7}$ | 4 - 7 | Max : $[Ag^{+}]$, $[Hg^{2+}][Cu^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l ; ở các lượng lớn $Cd^{2+}$ và $Fe^{3+}$ cản trở |
| $Ag^{+}$ | $10^{0}$ – $10^{-7}$ | 2 - 9 | Max : $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l |
| $S^{2-}$ | $10^{0}$ - $10^{-7}$ | 13 - 14 | Max : $[Hg^{2+}] = 10^{-7}$ mol/l |
| $Na^{+}$ | $10^{0}$ - $10^{-6}$ | 9 - 10 | Các hệ số chọn lọc : $Li^{+}$, 0,002 ; $K^{+}$, 0,001 ; $Rb^{+}$, 0,00003 ; $Cs^{+}$, 0,0015 ; $NH_4^{+}$, 0,00003, $Tl^{+}$, 0,0002 ; $Ag^{+}$, 350 ; $H^{+}$, 100 |
| $SCN^{-}$ | $10^{0}$ - $5.10^{-6}$ | 2 - 12 | Max : $[OH^{-}] = [SCN^{-}]$ ; $[Br^{-}] = 0{,}003\ [SCN^{-}]$ ; $[Cl^{-}] = 20\ [SCN^{-}]$, $[NH_3] = 0{,}13\ [SCN^{-}]$ $[S_2O_3^{2-}] = 0{,}01\ [SCN^{-}]$ ; $[CN^{-}] = 0{,}007\ [SCN^{-}]$ ; $[I^{-}]$, $[S^{2-}] = 10^{-7}$ mol/l. |




HÌNH 3.12. Sơ đồ biểu diễn của một điện cực nhạy với chất khí. Biểu diễn một hệ từ các điện cực thủy tinh và calomen (xem hình 3.5) ; Có thể dùng điện cực chọn lọc ion khác hay điện cực so sánh.

1 – Màng dẫn cho qua chất khí
2 – Điện cực chỉ thị
3 – Điện cực so sánh
4 – Ống nhựa
5 – Dung dịch bên trong
6 – Dung dịch bên ngoài chứa chất khí cần phân tích hòa tan.

Nước và các chất điện giải đi qua các lỗ nhỏ của màng bị loại trừ do các tính chất đẩy nước của nó. Như vậy các lỗ nhỏ chỉ được làm đầy bằng không khí hay bằng các chất khí khác,

chúng tác động lên màng và không chứa nước. Nếu dung dịch chứa chất cần xác định dạng khí, ví dụ lưu huỳnh đioxit, tiếp xúc với màng thì $SO_2$ đi qua vào các lỗ nhỏ phù hợp với phương trình :

$$\underset{\text{Dung dịch bên ngoài}}{SO_2\ (\text{nước})} \rightleftharpoons \underset{\text{Các lỗ nhỏ của màng}}{SO_2\ (\text{khí})}$$

Vì có nhiều lỗ nhỏ nên trạng thái cân bằng được thiết lập rất nhanh.

Trong các lỗ nhỏ của màng $SO_2$ tiếp xúc với dung dịch bên trong và vì vậy dễ dàng xảy ra phản ứng thứ hai :

$$\underset{\text{Các lỗ nhỏ của màng}}{SO_2\ (\text{khí})} \rightleftharpoons \underset{\text{Dung dịch bên trong}}{SO_2\ (\text{nước})}$$

Kết quả của hai phản ứng này là : lớp mỏng của dung dịch bên trong gần với màng nhanh chóng chuyển vào cân bằng với dung dịch bên ngoài (từ một vài giây cho đến một vài phút). Tiếp theo, một cân bằng khác gây ra sự thay đổi pH ở bề mặt bên trong của lớp mỏng được thiết lập :

$$SO_2\ (\text{nước}) + 2H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+$$

Để nhận được phản ứng tổng cộng của các quá trình vừa được mô tả, người ta phải tính đến cân bằng hóa học thứ ba :

$$\underset{\text{Dung dịch bên ngoài}}{SO_2\ (\text{nước})} + \underset{\text{Dung dịch bên trong}}{2H_2O} \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

Hằng số cân bằng của phản ứng này :

$$\frac{[H_3O^+][HSO_3^-]}{[SO_2\ (\text{nước})]_{\text{ngoài}}} = K$$

Nếu như tạo ra nồng độ $HSO_3^-$ ở dung dịch bên trong tương đối cao, để hằng số cân bằng không bị thay đổi đáng kể do sự đi đến của $SO_2$ thì :

$$\frac{[H_3O^+]}{[SO_2\ (\text{nước})]_{\text{bên ngoài}}} = K/[HSO_3^-] = K_{\text{chung}}$$

Có thể viết lại biểu thức này như sau :

$$a_1 = [H_3O^+] = K_{chung}\ [SO_2]\ (nước)]_{bên\ ngoài}$$

Ở đây $a_1$ – hoạt độ ion hiđro trong dung dịch bên trong. Thế của nguyên tố gồm điện cực so sánh và một điện cực chỉ thị nào đó được mô tả bằng phương trình (3.29) (xem tiếp), có nghĩa :

$$-lga_1 = -\frac{E_{quan\ sát} - K'}{0,0591/n},$$

Ở đây $a_1$ – hoạt độ ion xác định thế điện cực, K' là hằng số phụ thuộc vào các đặc tính của điện cực chỉ thị và của điện cực so sánh. Trong nguyên tố đã xét thì điện cực thủy tinh nhạy pH có n = 1,00 được dùng làm điện cực chỉ thị. Như vậy, kết hợp hai phương trình cuối cùng ta có :

$$-lga_1 = -lg(K_{chung}\ [SO_2\ (nước)]_{bên\ ngoài} = \frac{E_{quan\ sát} - K'}{0,0591},$$

$$hay\ -lg\ [SO_2\ (nước)]_{bên\ ngoài} = \frac{E_{quan\ sát} - K'}{0,0591} + lgK_{chung}$$

Cuối cùng, sau khi tổ hợp K' và $K_{chung}$ ta có :

$$-lg[SO_2\ (nước)]_{ngoài} = pSO_2 = \frac{E_{quan\ sát} - K''}{0,0591}$$

Ở đây $K'' = K' - 0,0591\ lgK_{chung}$

Có thể tính hằng số K'' bằng cách đo $E_{quan\ sát}$ đối với dung dịch với nồng độ đã biết $SO_2$. Như vậy thế của nguyên tố gồm điện cực so sánh bên trong và điện cực chỉ thị được xác định bằng nồng độ $SO_2$ ở dung dịch bên ngoài. Ta lưu ý rằng điện cực không tiếp xúc trực tiếp với dung dịch phân tích, đúng hơn nên gọi cấu trúc này là nguyên tố nhạy với chất khí chứ không phải là điện cực nhạy với chất khí. Ta cần lưu ý rằng chỉ có các chất khí hòa tan có khả năng thấm qua màng và thay đổi pH của dung dịch bên trong, sẽ cản trở phép xác định.

Có khả năng tăng độ chọn lọc của điện cực nhạy với chất khí bằng cách dùng điện cực bên trong nhạy với các ion khác

với các ion hiđro ; ví dụ điện cực nhạy với $NO_3^-$ (xem bảng 3.3) để chế tạo nguyên tố nhạy đối với đioxit nitơ.

Trong trường hợp này :

$$2NO_2 \text{ (nước)} + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + NO_2^- + 2H^+$$

Dung dịch bên ngoài — Dung dịch bên trong

Điện cực này cần phải được thích hợp để xác định $NO_2$ khi có các chất khí như $SO_2$, $CO_2$ và $NH_3$, các chất khí này cũng làm thay đổi pH của dung dịch bên trong.

Công nghiệp đã chế tạo được các điện cực nhạy với chất khí như $SO_2$, $NO_2$ và $NH_3$. Một số dạng có thể có của các điện cực nhạy với chất khí được dẫn ra trong bảng 3.5.

***Bảng 3.5.*** MỘT SỐ HỆ ĐIỆN CỰC NHẠY VỚI CHẤT KHÍ CÓ THỂ CÓ

| *Các chất cần xác định* | *Các chất khuếch tán* | *Các cân bằng ở trong dung dịch bên trong* | *Ion mà điện cực nhạy với nó* |
|---|---|---|---|
| $NH_3$ hay $NH_4^+$ | $NH_3$ | $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$<br>$xNH_3 + M^{n+} \rightleftharpoons M(NH_3)_x^{n+}$ | $H^+$<br>$M = Ag^+$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$ |
| $SO_2$, $H_2SO_3$ hay $SO_3^{2-}$ | $SO_2$ | $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$ | $H^+$ |
| $NO_2^-$, $NO_2$ | $NO_2$ + NO | $2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + NO_2^- + 2H^+$ | $H^+$, $NO_3^-$ |
| $S^{2-}$, $HS^-$ $H_2S$ | $H_2S$ | $H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + 2H_3O^+$ | $S^{2-}$ |
| $CN^-$, HCN | HCN | $2HCN + Ag^+ \rightarrow Ag(CN)_2^- + 2H^+$ | $Ag^+$ |
| $F^-$, HF | HF | $HF \rightarrow H^+ + F^-$ | $F^-$ |
| HAc, $Ac^-$ | HAc | $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$ | $H^+$ |
| $CO_2$, $H_2CO_3$ $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$ | $CO_2$ | $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ | $H^+$ |
| $X_2$, $OX^-$, $X^-$ ($X = Cl^-$, $Br^-$, $I^-$) | $X_2$ hay HX | $X_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + XO^- + X^-$ | $H^+$, $X^-$ |

### 3.1.5. Đo điện thế trực tiếp

Trước kia, người ta thường dùng các phép đo điện thế trực tiếp. Phương pháp của các phép đo như vậy đơn giản và chính là sự so sánh thế của điện cực chỉ thị trong dung dịch của chất cần xác định với thế của cùng điện cực này nhúng trong dung dịch tiêu chuẩn của chính chất này. Vì điện cực chỉ thị chọn lọc đối với chất cần xác định nên không cần đến sự phân chia ban đầu để loại các ion cản trở.

Cuối cùng, phương pháp này dễ tạo điều kiện thuận lợi cho việc ghi tự động của các kết quả phân tích.

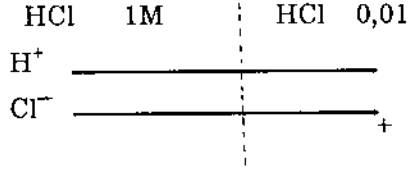
*1. Thế tiếp xúc lỏng*

Khác với các phương pháp phân tích khác độ chính xác của các phép đo điện thế trực tiếp bị giới hạn bởi sai số do thế tiếp xúc lỏng. Do vậy chúng ta cần phải xét kĩ các nguyên nhân của hiện tượng này. Thế tiếp xúc lỏng xuất hiện do kết quả của sự phân bố không đồng đều của các cation và anion dọc theo các ranh giới giữa các dung dịch của hai chất điện giải, thế này được gây ra bởi tốc độ di chuyển của các phần tử tích điện khác nhau dưới tác dụng của các lực khuếch tán.

Ví dụ ta xét các hiện tượng xảy ra trên giới hạn ngăn cách của các dung dịch 1M và 0,01M của axit clohiđric. Chúng ta có thể kí hiệu bề mặt của giới hạn này như sau :

$$HCl\ (1M)\ |\ HCl\ (0,01M).$$

Các ion hiđro và các ion clorua khuếch tán qua giới hạn này từ dung dịch đặc hơn vào dung dịch loãng hơn ; Sức điện động di chuyển tỉ lệ thuận với hiệu các nồng độ. Tốc độ di chuyển của các ion ở sức điện động đã có khác nhau đáng kể (có nghĩa là các linh độ của các ion là khác nhau). Các ion hiđro linh động hơn các ion clorua. Do vậy nếu có các điều kiện khuếch tán thì các ion hiđro sẽ có khuynh hướng di chuyển nhanh hơn các ion clorua và kết quả xảy ra sự phân chia các điện tích :



Do sự di chuyển nhanh hơn của các ion hiđro nên giới hạn về phía dung dịch loãng hơn sẽ có điện tích dương, còn giới hạn về phía dung dịch đặc hơn do có sự chuyển động chậm hơn của các ion clorua có điện tích âm.

Vì các điện tích cơ khuynh hướng xóa đi sự khác nhau về độ linh động cả hai loại ion và không bao lâu sẽ đạt được trạng thái cân bằng. Hiệu các thế xuất hiện do kết quả phân chia các điện tích có thể đạt giá trị một vài phần mười vôn và có khi có giá trị lớn.

Trong hệ đơn giản đã xét ở đây nếu chỉ tính đến đóng góp của hai loại ion thì thế tiếp xúc lỏng có thể xác định nếu biết các hoạt độ ion. Tuy nhiên các nguyên tố thường dùng trong thực tế lại có thành phần tương đối đơn giản để cho phép tiến hành các tính toán tương tự.

Thực nghiệm đã tìm thấy rằng để giảm thế tiếp xúc lỏng giữa hai dung dịch cần phải đặt một dung dịch đặc của chất điện giải (cầu nối). Hiệu quả tương tác của cầu nối được cải thiện bằng cách tăng nồng độ muối trong cầu và cả khi dùng muối với các hoạt độ gần nhau của các ion. Dung dịch bão hòa kali clorua thỏa mãn cả hai nhu cầu : Ở nhiệt độ trong phòng nồng độ của nó cao hơn 4M còn các linh độ của các ion thì chỉ khác nhau 4%. Khi dùng cầu nối này thế nối lỏng thường là vài milivôn hay nhỏ hơn có nghĩa có đại lượng không đáng kể đối với phần lớn các phương pháp phân tích điện hóa (chỉ trừ phép đo điện thế trực tiếp).

### *2. Các phương trình đo điện thế trực tiếp*

Thế quan sát được của nguyên tố dùng cho phép đo điện thế trực tiếp có thể được biểu diễn qua thế của điện cực so sánh, thế của điện cực chỉ thị và thế tiếp xúc lỏng :

$$E_{\text{quan sát}} = E_{\text{so sánh}} - E_{\text{chỉ thị}} + E_j \qquad (3.20)^*$$

---

* Trong một số trường hợp điện cực chỉ thị là catot, còn điện cực so sánh là anot ; trong các trường hợp khác các dấu của các điện cực lại ngược nhau.

Thế tiếp xúc xuất hiện giữa dung dịch trong điện cực so sánh ngoài và dung dịch phân tích như đã nói trước đây có thể cho giá trị tối thiểu khi dùng cầu muối nhưng trong các phép đo điện thế trực tiếp thì không thể bỏ qua thế này.

Thế của điện cực chỉ thị thường có liên quan với hoạt độ $a_i$ của ion $M^{n+}$ bằng một hệ thức dạng phương trình Nernst. Ở 25°C ta có :

$$E_{chỉ\ thị} = j + \frac{0,0591}{n} \lg a_i \qquad (3.21)$$

Ở đây j - hằng số. Việc giải tổ hợp các phương trình (3.20) và (3.21) và cấu tạo lại, dẫn đến biểu thức :

$$pM = - \lg a_i = \frac{E_{quan\ sát} - (E_{s.sánh} + E_j - j)}{0,0591/n} \qquad (3.22)$$

hay :

$$pM = - \lg a_i = \frac{E_{q.sát} - K'}{0,0591/n} \qquad (3.23)$$

K' chứa ba hằng số, trong đó ít nhất có một hằng số (là thế tiếp xúc lỏng) không thể đánh giá được về mặt lí thuyết. Đối với một số điện cực j là thế tiêu chuẩn của điện cực chỉ thị, tuy nhiên, đối với các điện cực màng, j - thế chưa biết bất đối xứng mà đại lượng của nó được thay đổi theo thời gian.

Người ta đưa ra các phương pháp phân tích khác nhau bằng phương pháp đo điện thế trực tiếp dựa trên việc dùng trực tiếp hay gián tiếp phương trình (3.23). Thông báo tỉ mỉ hơn về vấn đề này xem trong công trình : "Các điện cực chọn lọc ion". Tuyển tập các bài báo do R. Đarxt hiệu chính, NXB "Mir", M, 1972.

*3. Phương pháp đường chuẩn*

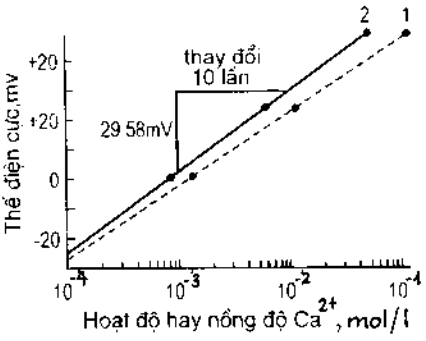
Trong phương pháp đường chuẩn để xác định K' trong phương trình (3.23) người ta đo $E_{q.sát}$ đối với một hay một số lớn các

dung dịch chuẩn với pM đã biết. Tiếp theo người ta giả thiết rằng K' không thay đổi theo thời gian đo dung dịch phân tích. Thường thì người ta thực hiện động tác chuẩn cùng với phép đo pM của dung dịch phân tích, nếu các phép đo được tiến hành trong vòng vài giờ thì nên tiến hành chuẩn lại.

Phương pháp đường chuẩn có những ưu điểm là đơn giản, nhanh, thuận tiện, cho phép đo lâu dài pM. Tuy nhiên nó có hai nhược điểm đáng kể. Thứ nhất, các kết quả phân tích được thể hiện ở hoạt độ chứ không phải ở nồng độ, và thứ hai độ đúng của các kết quả phân tích bị giới hạn bởi các sai số đặc trưng cho phương pháp mà không thể hoàn toàn loại trừ chúng được.

Hoạt độ và nồng độ : Tín hiệu của điện cực có liên quan đến hoạt độ chứ không phải nồng độ của chất cần xác định. Thường thì người nghiên cứu quan tâm đến nồng độ và việc tính nồng độ từ các số liệu của phép đo điện thế cần các kiến thức của các hệ số hoạt độ. Về nguyên tắc thì các hệ số hoạt độ không đầy đủ vì thường lực ion của dung dịch hoặc chưa biết hoặc lớn và phương trình Debye - Hückel không áp dụng được. Đáng tiếc là việc giả thiết cho rằng hoạt độ và nồng độ là tương tự nhau có thể dẫn đến các sai số vài phần trăm, đặc biệt nếu các ion của chất cần xác định có nhiều điện tích.

Sự khác nhau giữa hoạt độ và nồng độ được chỉ ra trên hình 3.13. Đường cong dưới cho ta sự thay đổi thế của điện cực canxi như một hàm nồng độ canxi (chú ý rằng thang nồng độ là thang logarit). Tính không tuyến tính của đồ thị được gây ra do có sự tăng lên lực ion và sự giảm đi tương ứng hệ số hoạt độ ion canxi khi có sự tăng nồng độ của chất điện giải. Nếu như các nồng độ này biến thành các hoạt độ thì nhận được đường cong phía trên. Ta chú ý rằng đường thẳng này có độ dốc bằng độ dốc lí thuyết : 0,0296 (0,0591/2).




HÌNH 3.13. Tín hiệu của điện cực ion chọn lọc Ca phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ và hoạt độ các dung dịch được chuẩn bị từ canxi clorua tinh khiết. (Theo Orion Research, Inc, Cambridge, Mass)
1. Thế phụ thuộc vào nồng độ
2. Thế phụ thuộc vào hoạt độ

Hệ số hoạt độ của ion một điện tích phụ thuộc vào sự thay đổi của lực ion ở mức độ nhỏ hơn so với các hệ số hoạt độ của các ion mang điện tích cao. Do vậy mà hiệu ứng được chỉ ra trên hình 3.13 sẽ ít thấy được hơn đối với các điện cực dùng để xác định $H^+$, $Na^+$ và các ion mang điện tích một (+1).

Trong các phép đo điện thế, pH của dung dịch đệm tiêu chuẩn dùng để chuẩn hóa thường được xác định bằng hoạt độ các ion hiđro và vì vậy kết quả xác định ion hiđro cũng được biểu diễn trong các đơn vị hoạt độ. Nếu như dung dịch phân tích có lực ion cao thì nồng độ các ion hiđro cần tìm sẽ khác đáng kể vào hoạt độ đo được.

### *4. Các sai số đặc trưng của phương pháp đường chuẩn*

Một nhược điểm nghiêm trọng của phương pháp đường chuẩn là sai số riêng do giả thiết cho rằng K' sau khi chuẩn hóa điện cực là hằng định. Giả thiết này nếu có thể có thì ít khi đúng vì thành phần của chất điện giải chưa biết luôn luôn khác với thành phần của dung dịch được dùng để chuẩn hóa. Do vậy mà thế tiếp xúc lỏng tham gia vào đại lượng K' sẽ bị thay đổi một ít thậm chí khi đã dùng cầu nối, thường sai số này có giá trị cỡ một milivôn, đáng tiếc là do có mối quan hệ của thế với hoạt độ mà sai số này gây ảnh hưởng đáng kể lên độ chính xác đặc trưng của phương pháp. Có thể tìm sai số khi xác định

nồng độ chất bằng cách lấy đạo hàm phương trình (3.23), giả thiết rằng $E_{q.sát}$ hằng định :

$$\frac{lge}{a_1} da_1 = \frac{0,434da_1}{a_1} = \frac{dK'}{0,0591/n}$$

hay :
$$\frac{da_1}{a_1} = \frac{ndK'}{0,0257}$$

Bằng cách thay $da_1$ và dK' bằng các gia số $\Delta a_1$ và $\Delta K'$ và nhân cả hai phần của phương trình cho 100, ta có :

$$\frac{\Delta a_1}{a_1} \cdot 100 = \text{Sai số tương đối, \%} = 3900.n.\Delta K'$$

Đại lượng $\frac{\Delta a_1}{a_1}$ là sai số tương đối của phép xác định $a_1$ gây ra do sai số tuyệt đối $\Delta K'$ ở giá trị K'. Ví dụ, nếu như, $\Delta K' = \pm 0,01$ thì có thể chờ đợi có sai số tương đối cỡ $\pm 4n\%$.

*Điều quan trọng cần phải hiểu rằng sai số này đặc trưng cho tất cả các phép đo được tiến hành với nguyên tố chứa cầu nối và sai số này không được loại trừ ngay cả khi đo một cách cẩn thận nhất thế của nguyên tố.*

Hình như không có khả năng tìm được một phương pháp loại trừ hoàn toàn sai số ở đại lượng K'.

### *5. Phương pháp các đường cong chuẩn trong phép đo điện thế trực tiếp*

Để đưa kết quả của các phép đo điện thế vào các đơn vị nồng độ người ta dùng đường cong chuẩn thực nghiệm như đường cong dưới trên hình 3.13. Để sử dụng có hiệu quả phương pháp này thì thành phần ion của dung dịch chuẩn phải gần giống như thành phần của dung dịch phân tích, điều này khó thực hiện được khi phân tích các mẫu phức tạp.

Khi phân tích các mẫu với nồng độ không cao của chất điện giải, ta nên pha loãng mẫu và các dung dịch chuẩn bằng một lượng thừa của chất điện giải trơ dùng để xây dựng đồ thị chuẩn. Trong các điều kiện này, ảnh hưởng phụ của chất điện giải từ mẫu phân tích trở nên không đáng kể và đường cong chuẩn đã được xây dựng cho các kết quả ở các đơn vị nồng độ, phương pháp loại này được dùng để xác định điện thế florua trong nước ở các ống dẫn nước. Người ta pha loãng mẫu phân tích các dung dịch chuẩn ở tỉ lệ 1 : 1 bằng một dung dịch chứa natri clorua, dung dịch đệm xitrat và đệm axetat. Vì chất pha loãng đủ đặc, lực ion của mẫu phân tích và các dung dịch chuẩn khác nhau không đáng kể. Phương pháp này cho phép đo nhanh nồng độ ion florua ở mức 1$\mu$g/ml với sai số tương đối cỡ 5%.

### *6. Phương pháp thêm chuẩn*

Trong phương pháp thêm chuẩn, thế của hệ điện cực được đo trước và sau khi thêm một thể tích không lớn của dung dịch chuẩn vào một thể tích đã biết của dung dịch phân tích. Người ta giả thiết rằng việc thêm này không làm thay đổi lực ion và thực vậy, không làm thay đổi hệ số hoạt độ f của chất phân tích.

Nếu như giá trị các thế trước và sau khi thêm là $E_1$ và $E_2$ và ion cần xác định là ion mang một điện tích, bằng cách dùng phương trình (3.23) ta có thể viết :

$$-\lg C_x \cdot f = \frac{E_1 - K'}{0{,}0591}$$

Ở đây $C_x.f = a_1$, có nghĩa là hoạt độ của ion cần xác định trong mẫu. $C_x$ – nồng độ mol của nó. Nếu bây giờ $V_{chuẩn}$ (ml) của dung dịch chuẩn với nồng độ mol $C_{TC}$ được thêm vào $V_x$ (ml) của mẫu thì thế sẽ bằng :

$$-\lg \frac{C_x V_x + C_{TC} \cdot V_{TC}}{V_x + V_{TC}} \cdot f = \frac{E_2 - K'}{0{,}0591}$$

Tổ hợp hai phương trình này và cấu tạo lại cho ta :

$$C_x = \frac{C_{TC} \cdot V_{TC}}{V_x + V_{TC}} \left( 10^{-\Delta E/0,0591} - \frac{V_x}{V_x + V_{TC}} \right)^{-1}$$

Ở đây $\Delta E = E_2 - E_1$.

Khi dùng phương pháp thêm chuẩn luôn luôn phải kiểm tra tính hợp lí bằng thực nghiệm xem sự thay đổi tín hiệu của điện cực có phù hợp với đại lượng lí thuyết 0,0591/n vôn hay không khi tăng nồng độ lên 10 lần. Có thể hoàn thành việc kiểm tra này bằng cách đo thế điện cực sau hai lần thêm kế tiếp dung dịch chuẩn vào dung dịch chưa biết.

Người ta dùng phương pháp thêm chuẩn để xác định các ion clorua và florua trong các mẫu photphat bán ở thị trường. Trong trường hợp này, người ta dùng hai điện cực chỉ thị và điện cực so sánh và thêm dung dịch chuẩn chứa các lượng đã biết của cả hai anion. Độ lệch chuẩn tương đối của các phép đo trong phép phân tích các mẫu song song là 0,7% đối với ion florua, 0,4% đối với ion clorua. Thường thì các sai số tương đối của phương pháp nằm trong khoảng từ 1 đến 2%.

*7. Các phép đo pH dùng điện cực thủy tinh*

Điện cực thủy tinh là điện cực chỉ thị quan trọng nhất cho ion hiđro, nó gần như thay thế cho tất cả các điện cực khác trong các phép đo pH. Nó thuận tiện cho công việc và chịu tác dụng của các nhiễm bẩn đi kèm ở mức độ nhỏ hơn so với các điện cực khác.

Có các điện cực thủy tinh có giá thành tương đối thấp và khác nhau về dạng và kích thước. Điện cực thủy tinh điển hình được vẽ ở hình 3.5. Từ hình vẽ ta thấy rằng điện cực calomen bão hòa bán ở thị trường được dùng làm điện cực so sánh.

Hệ các điện cực thủy tinh–calomen là một dụng cụ đa năng và rất tốt để đo pH trong các điều kiện khác nhau. Có thể

dùng điện cực mà không lo có ảnh hưởng cản trở của các chất oxi hóa, chất khử mạnh, các chất protit và các chất khí có mặt trong dung dịch để xác định pH của các chất lỏng nhớt hay thậm chí dạng keo. Có các điện cực chuyên dụng. Trong số này có các điện cực nhỏ để đo pH trong một giọt (hay trong một thể tích nhỏ) của dung dịch hay trong khoang răng các vi điện cực cho phép đo pH giữa tế bào sống, dòng chất lỏng chuyển động được đưa vào các hệ để đo pH liên tục và cả các điện cực thủy tinh nhỏ có thể nuốt được để xác định độ axit trong dạ dày (điện cực calomen được đặt vào miệng).

*Thông báo về các sai số có ảnh hưởng lên phép đo pH dùng điện cực thủy tinh :*

Việc dễ kiếm được các pH–met và việc ứng dụng rộng rãi điện cực thủy tinh tạo cho nhà hóa học một lòng tin vào sự đúng đắn của bất cứ phép đo nào được tiến hành nhờ dụng cụ này. Tuy nhiên không nên quá tin tưởng vì có những hạn chế khi dùng hệ điện cực này. Những hạn chế này đã được thảo luận trong các phần trước và có thể tổng kết lại như sau :

a) *Sai số kiềm.* Điện cực thủy tinh bình thường lại trở nên (ở một mức độ nhất định) nhạy với các ion các kim loại kiềm ở pH > 9.

b) *Sai số axit :* Ở pH < 0 thì các đại lượng pH nhận được bằng điện cực thủy tinh có giá trị hơi cao.

c) *Đề hidrat hóa :* Sự đề hidrat hóa điện cực có thể gây ra những giá trị không ổn định và có sai số.

d) *Các sai số trong các dung dịch trung tính không đệm :*

Cân bằng giữa lớp bề mặt của điện cực và dung dịch trong các dung dịch gần trung tính kém đệm được thiết lập chậm. Vì thế đo được, được xác định bằng lớp bề mặt của chất lỏng, nếu không chờ cho thời gian đạt được cân bằng (một vài phút) thì có thể xuất hiện sai số. Khi xác định pH trong các dung dịch kém đệm thì trước khi đo cần phải rửa kĩ bằng nước cất. Sau đó, nếu dung dịch phân tích có một lượng đủ thì cần nhúng

các điện cực vào các phần liên tục của dung dịch cho đến lúc nhận được giá trị pH hằng định. Việc khuấy trộn dung dịch cũng bổ ích. Cần đợi vài phút để đạt được các chỉ số ổn định.

e) *Thay đổi thế tiếp xúc lỏng*

Một lần nữa cần nhấn mạnh là sai số cơ bản khi đo pH không thể hiện chính xác được. Việc đo các đại lượng tuyệt đối với độ tin cậy cao hơn 0,01 đơn vị pH thường không đạt được. Thậm chí việc đo với độ tin cậy 0,03 đơn vị pH cũng cần phải thận trọng. Mặt khác thường khi đo pH của hai dung dịch tương tự hay pH của cùng một dung dịch có thể đo được cả sự khác nhau 0,001 đơn vị pH. Do nguyên nhân này mà nhiều pH mét được dùng để đo theo thang tính không nhỏ hơn 0,01 đơn vị pH.

*g) Sai số về pH của dung dịch đệm*

Vì thường cần phải chuẩn hóa điện cực thủy tinh nên bất cứ sự không chính xác nào khi chuẩn bị dung dịch đệm hay sự thay đổi thành phần của nó khi bảo quản sẽ kéo theo sai số đo pH.

### 3.1.6. Chuẩn độ điện thế

*1. Cơ sở lí thuyết*

Nhờ thế của điện cực chỉ thị thích hợp mà ta có thể tìm được điểm tương đương chuẩn độ (chuẩn độ điện thế). Khi chuẩn độ điện thế thường nhận được những số liệu khác so với khi đo điện thế. Ví dụ, đo trực tiếp với điện cực nhạy pH cho ta nồng độ ion hiđro trong dung dịch axit axetic. Chuẩn độ điện thế của cùng dung dịch này cho thông báo về lượng axit có mặt trong dung dịch.

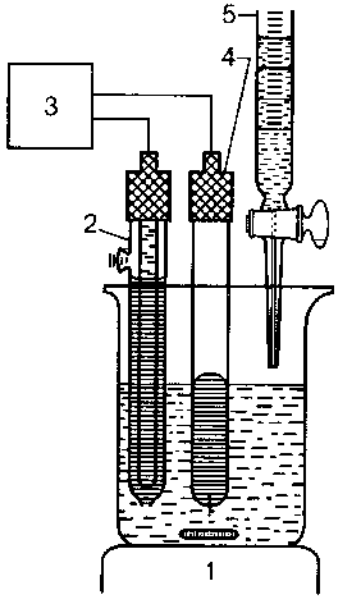
Việc ghi nhận điện thế được dùng rộng rãi để xác định điểm cuối chuẩn độ, về bản chất cho ta các số liệu chính xác hơn so với phương pháp chỉ thị tương ứng. Sự ghi nhận này đặc biệt thuận lợi khi chuẩn độ các dung dịch màu hay không trong

suốt và để phát hiện các chất trong dung dịch mà sự tồn tại của nó không được đề xuất. Đáng tiếc là phương pháp này hơi phức tạp hơn so với phép chuẩn độ với chất chỉ thị.

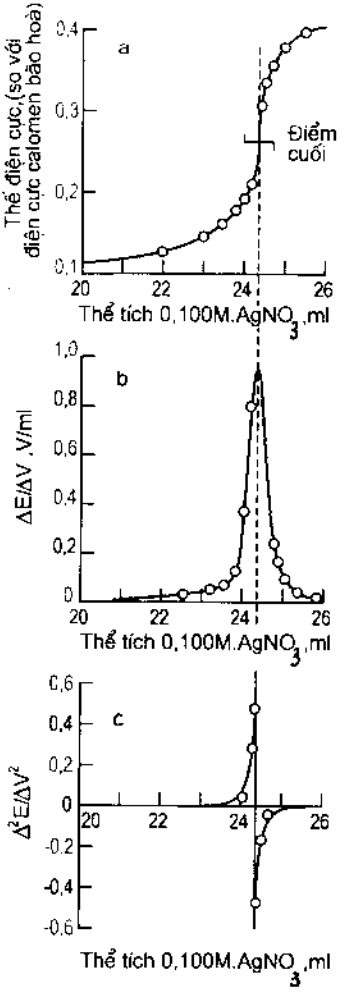
Trên hình 3.14 có chỉ ra thiết bị điển hình để tiến hành phép chuẩn độ điện thế. Thường thì phép chuẩn độ gồm phép đo và ghi thế của nguyên tố (hay chỉ số pH) sau mỗi lần thêm thuốc thử. Đầu chuẩn độ người ta thêm từng phần lớn chất chuẩn độ, khi gần điểm cuối thì thêm các phần ít hơn (Điều này có thể thấy có sự thay đổi thế lớn khi thêm phần nhỏ của chất chuẩn độ).

***Bảng 3.6.*** CÁC SỐ LIỆU CỦA PHÉP CHUẨN ĐỘ 2,433 mili ĐƯƠNG LƯỢNG GAM (m. dlg) CỦA CLORUA BẰNG DUNG DỊCH BẠC NITRAT 0,1000 N.

| *Thể tích $AgNO_3$ ml* | *E, V (so với điện cực Calomen tiêu chuẩn)* | *$\Delta E/\Delta V$ Vôn/ml* | *$\Delta^2 E/\Delta V^2$ $Vôn^2/ml^2$* |
|---|---|---|---|
| 5,0 | 0,062 | | |
| 15,0 | 0,085 | 0,002 | |
| 20,0 | 0,107 | 0,004 | |
| 22,0 | 0,123 | 0,008 | |
| 23,0 | 0,138 | 0,015 | |
| 23,50 | 0,146 | 0,016 | |
| 23,80 | 0,161 | 0,050 | |
| 24,00 | 0,174 | 0,065 | |
| 24,10 | 0,183 | 0,09 | |
| 24,20 | 0,194 | 0,11 | |
| 24,30 | 0,233 | 0,39 | 0,28 |
| 24,40 | 0,316 | 0,83 | 0,44 |
| 24,50 | 0,340 | 0,24 | - 0,59 |
| 24,60 | 0,351 | 0,11 | - 0,13 |
| 24,70 | 0,358 | 0,07 | - 0,04 |
| 25,00 | 0,373 | 0,050 | |
| 25,50 | 0,385 | 0,024 | |
| 26,0 | 0,396 | 0,022 | |
| 28,0 | 0,426 | 0,015 | |




HÌNH 3.14. Thiết bị dùng cho phép chuẩn độ điện thế.
1. Khuấy từ.
2. Điện cực calomen bão hòa.
3. pH - met với thang milivôn.
4. Điện cực chỉ thị.
5. Buret.




HÌNH 3.15. Đường cong chuẩn độ điện thế
a - chuẩn độ 2,433 $\mu$ đương lượng gam, $Cl^-$ bằng dung dịch $AgNO_3$ ;
b - Đường cong theo đạo hàm bậc nhất.
c - Đường cong theo đạo hàm bậc hai.

Sau mỗi lần thêm thuốc thử thì cần phải chờ một thời gian để đạt được cân bằng. Trong phép chuẩn độ kết tủa, để đạt được cân bằng có thể cần đến vài phút, đặc biệt ở gần điểm tương đương. Khi tiến gần đến vị trí cân bằng thì sự giảm thế (khi có sự thay đổi thế) đến vài milivôn. Việc khuấy trộn tốt thường làm tăng một cách có hiệu quả sự đạt được cân bằng.

Hai cột đầu tiên của bảng 3.6 chứa nhiều số liệu điển hình của phép chuẩn độ điện thế dùng thiết bị ghi ở hình 3.14. Về mặt đồ thị thì các số liệu này là đường cong a trên hình 3.15. Ta lưu ý rằng đường cong thực nghiệm hoàn toàn giống với đường cong chuẩn độ được tính về mặt lí thuyết.

*2. Xác định điểm cuối chuẩn độ*

Để xác định điểm cuối của phép chuẩn độ điện thế có thể dùng các phương pháp đồ thị khác nhau. Phương pháp đơn giản nhất là xây dựng đồ thị phụ thuộc thế vào thể tích thuốc thử (đường cong a trên hình 3.15). Sau đó người ta xác định bằng mắt điểm trung bình của phần tương ứng với đoạn thẳng đứng của đường cong và người ta chấp nhận nó làm điểm cuối chuẩn độ. Người ta đề ra một số các phương pháp cơ học khác nhau của việc tìm điểm trung bình nhưng chúng không cải thiện nhiều lắm độ chính xác của việc tìm ra điểm này.

Phương pháp thứ hai là tính sự thay đổi thế trên một đơn vị thay đổi thể tích thuốc thử (có nghĩa là tìm $\Delta E/\Delta V$) như đã làm trong cột 3 bảng 3.6. Đồ thị được xây dựng nhờ tham số này như một hàm của thể tích có cực đại dốc ở điểm cuối (xem đường cong b trên hình 3.15). Mặt khác, có thể tính tỉ số này trong thời gian chuẩn độ và viết nó thay cho thế. Như rút ra từ các số liệu dẫn ra trong cột 3 của bảng 3.6 thì cực đại ở giữa 24,3 và 24,4 ml, việc chọn 24,35 ml sẽ thích hợp cho nhiều trường hợp

Lingein chỉ ra rằng có thể điều chỉnh thuốc thử một cách chính xác hơn bằng cách xác định điểm trong đó đạo hàm bậc hai của thế theo thể tích (có nghĩa $\Delta E^2/\Delta V^2$) bằng không. Các

tính toán này không phức tạp nếu như gần điểm tương đương người ta thêm các phần bằng nhau của dung dịch thuốc thử. Các đại lượng $\Delta^2E/\Delta V^2$ được tính khi trừ các số liệu tương ứng của $\Delta E/\Delta V$ được dẫn ra trong cột thứ tư của bảng 3.6. Hàm này cần phải bằng không ở một điểm nào đó giữa hai thể tích ở đấy xảy ra sự thay đổi dấu. Người ta nhận thể tích tương ứng với điểm này bằng cách ngoại suy. Đường cong C trên hình 3.15 là đồ thị phụ thuộc $\Delta^2E/\Delta V^2$.

Những phương pháp xét trên đây dựa trên giả thiết cho rằng đường cong chuẩn độ là đối xứng so với điểm tương đương và điểm uốn của đường cong tương ứng với điểm này. Giả thiết này hoàn toàn đúng ở điều kiện các chất tham gia trong phản ứng hóa học tương tác với nhau theo các tỉ lệ tỉ lượng và quá trình điện cực hoàn toàn thuận nghịch. Nếu như các điều kiện này không được thỏa mãn thì ta nhận được một đường cong bất đối xứng. Ta lưu ý rằng đường cong chuẩn độ Fe (II) bằng dung dịch Ce (IV) đối xứng so với điểm tương đương. Mặt khác một mol pemanganat oxi hóa năm mol Fe (II), điều đó dẫn đến việc nhận được một đường cong chuẩn độ hoàn toàn bất đối xứng. Thường ở gần điểm tương đương của các đường cong có những sự thay đổi thế đủ lớn và vì vậy nếu chấp nhận điểm trung bình của phần đi lên thẳng đứng của phần đường cong chuẩn độ thì sai số chuẩn độ sẽ không đáng kể. Chỉ trong trường hợp đòi hỏi độ chính xác rất cao hay làm việc với các dung dịch rất loãng thì cần phải tính đến nguồn sai số này. Khi cần thiết có thể hiệu chỉnh phần thực nghiệm bằng cách tiến hành chuẩn độ dung dịch chuẩn. Mặt khác khi sai số gây ra do tính không đối xứng của phản ứng thì có thể tính vị trí điểm tương đương bằng lí thuyết.

Những phương pháp khác của việc phát hiện điểm cuối là chuẩn độ cho đến giá trị thế điện cực được tính về mặt lí thuyết hay tốt hơn cho đến thế được thiết lập về mặt thực nghiệm khi chuẩn độ các dung dịch chuẩn. Việc áp dụng phương pháp này đòi hỏi có độ lặp của điểm tương đương của hệ.

*a) Chuẩn độ kết tủa*

*Các hệ điện cực :* Trong phương pháp chuẩn độ kết tủa kim loại làm việc thuận nghịch với từng cation thường được dùng làm điện cực chỉ thị. Có thể dùng các điện cực màng nhạy với một trong các ion tham gia trong quá trình điện cực.

*– Các đường cong chuẩn độ :*

Dễ dàng xây dựng được các đường cong chuẩn độ điện thế lí thuyết. Ví dụ ta có thể mô tả sự thay đổi thế của điện cực bạc trong quá trình chuẩn độ các ion clorua bằng các ion bạc nhờ phương trình sau

$$E_{Ag} = 0,222 - 0,0591 \lg [Cl^-]$$

Ở đây 0,222 – thế chuẩn của nửa phản ứng

$$AgCl \text{ (rắn)} + e \rightleftharpoons Ag \text{ (rắn)} + Cl^-$$

có thể mô tả sự thay đổi thế bằng phương trình :

$$E_{Ag} = 0,799 - 0,0591 \lg \frac{1}{[Ag^+]}$$

Ở đây 0,799 – thế tiêu chuẩn của nửa phản ứng tạo ra bạc từ các ion bạc. Có thể dùng một cách thuận lợi hơn phương trình thứ nhất để tính thế trước điểm tương đương vì nồng độ chung của các ion clorua đã biết và ta có thể viết :

$$[Cl^-] \approx C_{Cl^-}$$

Sau điểm tương đương thuận lợi hơn nên dùng phương trình thứ hai. Trong trường hợp này ta có :

$$[Ag^+] = C_{Ag^+}$$

Nếu điện cực calomen dùng làm anot, tổ hợp thế của nó với thế của điện cực bạc cho ta :

$$E_{\text{Nguyên tố}} = E_{Ag} - 0,242$$

Đường cong lí thuyết của quá trình chuẩn độ sẽ khác một ít với đường cong thực nghiệm vì rằng chúng ta không thể tính thế tiếp xúc lỏng.

822.822

*- Các đường cong chuẩn độ các hỗn hợp*

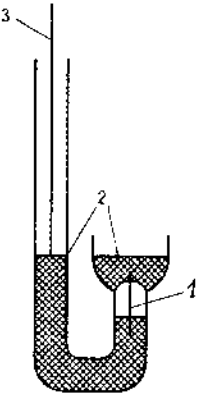
Nếu như mẫu phân tích chứa nhiều hơn một chất tương tác thì trong chuẩn độ điện thế thường quan sát được một vài điểm cuối chuẩn độ. Chuẩn độ hỗn hợp các halogenua bằng dung dịch bạc nitrat là một ví dụ trực quan. Vì đại lượng thế đo được tỉ lệ thuận với trừ logarit nồng độ ion bạc, đường cong thực nghiệm của phép chuẩn độ điện thế cũng có cùng dạng mặc dầu ở trục tung phải khác đi.

Đường cong thực nghiệm chuẩn độ hỗn hợp các halogenua không có điểm uốn rõ trong điểm tương đương thứ nhất. Điều cần lưu ý là thể tích bạc nitrat cần để đạt điểm tương đương thứ nhất thường có cao hơn một ít so với lí thuyết nhưng thể tích chung thì lại tiến gần đến giá trị đúng. Những quan sát này liên quan đến chuẩn độ các hỗn hợp clorua - bromua, clorua - iodua và bromua - iotua có thể được giải thích nếu giả thiết rằng bạc halogenua tan nhiều hơn bị cộng kết theo thời gian tạo ra hợp chất ít tan hơn. Do vậy mà đã quan sát được sự vượt quá lượng tiêu tốn của thuốc thử trong phần chuẩn độ thứ nhất.

Mặc dầu có các sai số xuất hiện do kết quả cộng kết nhưng phương pháp điện thế vẫn được ứng dụng để phân tích hỗn hợp các halogenua. Nếu như các halogenua có mặt trong hỗn hợp ở các lượng gần bằng nhau thì sai số tương đối có thể không vượt quá 1 → 2%.

*b) Chuẩn độ tạo phức*

Để phát hiện điểm cuối trong các phản ứng dẫn đến sự tạo ra các phức hòa tan có thể sử dụng các điện cực kim loại và điện cực màng. Điện cực thủy ngân được vẽ trên hình 3.16 đặc biệt được dùng khi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA. Khi chuẩn độ các cation




HÌNH 3.16. Điện cực thủy ngân điển hình.
1. Dây dẫn platin
2. Thủy ngân
3. Nối với điện thế kế.



16PTLYHOÁ A

tạo các phức ít bền hơn so với $HgY^{2-}$ thì điện cực này hoạt động như một điện cực chỉ thị.

Smiđt và Reili đã tiến hành nghiên cứu có hệ thống việc xác định điểm cuối và mô tả các điều kiện cần trong các phép chuẩn độ khác nhau dùng EDTA.

*c) Chuẩn độ axit – bazơ*

Dạng các đường cong lí thuyết gần với các đường cong thực nghiệm axit – bazơ. Tuy nhiên thường thì các đường cong thực nghiệm được dịch chuyển tương đối so với các đường cong lí thuyết vì khi xây dựng các đường cong lí thuyết thường dùng nồng độ chứ không phải hoạt độ. Nghiên cứu các đường cong lí thuyết chỉ ra rằng sai số không lớn của phép chuẩn độ điện thế pH không có ý nghĩa khi xác định điểm cuối.

Phép chuẩn độ axit – bazơ điện thế đặc biệt thuận tiện khi phân tích hỗn hợp các axit hay các bazơ đa chức vì nó tách được ra các điểm cuối chuẩn độ. Từ các đường cong của phép chuẩn độ điện thế có thể xác định được các giá trị gần đúng của các hằng số phân li của các chất tương tác. Về mặt lí thuyết, có thể tính đại lượng này từ bất cứ điểm nào trên đường cong chuẩn độ và thực tế thì có thể dễ dàng tìm được nó từ giá trị pH trong điểm trung hòa 50% (một nửa). Ví dụ, khi chuẩn độ một axit yếu HA ở điểm trung bình có thể giả thiết rằng :

$$[HA] \approx [A^-]$$

và vì vậy :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+]$$

$$pK_a = pH$$

Điều quan trọng cần lưu ý là các hằng số phân li được xác định bằng phương pháp này khác với các hằng số được dẫn ra trong các bảng vì các hằng số cuối được tính từ các hoạt độ, trong lúc đó thì các hằng số đầu được tính từ các nồng độ.

*– Các đường cong chuẩn độ các hỗn hợp*

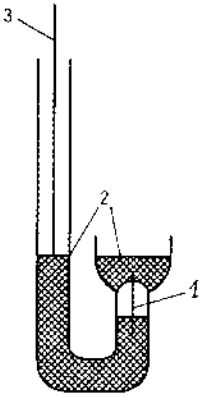
Nếu như mẫu phân tích chứa nhiều hơn một chất tương tác thì trong chuẩn độ điện thế thường quan sát được một vài điểm cuối chuẩn độ. Chuẩn độ hỗn hợp các halogenua bằng dung dịch bạc nitrat là một ví dụ trực quan. Vì đại lượng thế đo được tỉ lệ thuận với trừ logarit nồng độ ion bạc, đường cong thực nghiệm của phép chuẩn độ điện thế cũng có cùng dạng mặc dầu ở trục tung phải khác đi.

Đường cong thực nghiệm chuẩn độ hỗn hợp các halogenua không có điểm uốn rõ trong điểm tương đương thứ nhất. Điều cần lưu ý là thể tích bạc nitrat cần để đạt điểm tương đương thứ nhất thường có cao hơn một ít so với lí thuyết nhưng thể tích chung thì lại tiến gần đến giá trị đúng. Những quan sát này liên quan đến chuẩn độ các hỗn hợp clorua – bromua, clorua – iođua và bromua – iotua có thể được giải thích nếu giả thiết rằng bạc halogenua tan nhiều hơn bị cộng kết theo thời gian tạo ra hợp chất ít tan hơn. Do vậy mà đã quan sát được sự vượt quá lượng tiêu tốn của thuốc thử trong phần chuẩn độ thứ nhất.

Mặc dầu có các sai số xuất hiện do kết quả cộng kết nhưng phương pháp điện thế vẫn được ứng dụng để phân tích hỗn hợp các halogenua. Nếu như các halogenua có mặt trong hỗn hợp ở các lượng gần bằng nhau thì sai số tương đối có thể không vượt quá 1 → 2%.

*b) Chuẩn độ tạo phức*

Để phát hiện điểm cuối trong các phản ứng dẫn đến sự tạo ra các phức hòa tan có thể sử dụng các điện cực kim loại và điện cực màng. Điện cực thủy ngân được vẽ trên hình 3.16 đặc biệt được dùng khi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA. Khi chuẩn độ các cation




HÌNH 3.16. Điện cực thủy ngân điển hình.
1. Dây dẫn platin
2. Thủy ngân
3. Nối với điện thế kế.

Như vậy, nếu chúng ta viết biểu thức hằng số phân li chính xác hơn, ta có :

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot [A^-] \cdot f_{A^-}}{[HA] \cdot f_{HA^-}}$$

Một lần nữa ta chấp nhận rằng $[A^-]$ và [HA] gần bằng nhau, ngoài ra thế của điện cực thủy tinh cho ta giá trị gần đúng $a_{H_3O^+}$. Do vậy :

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+}[A^-] \cdot f_{A^-}}{[HA] \cdot f_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Lấy logarit hai phần của phương trình và thay đổi dấu ta có :

$$-\lg K_a = -\lg a_{H_3O^+} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}.$$

Sau đó, sau khi dẫn đến hàm p và cấu tạo lại ta có :

$$(pK_a)_{thực nghiệm} = pH = pK_a + \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Như vậy thì giá trị thực $pK_a$ sẽ khác với giá trị thực nghiệm một đại lượng là logarit tỉ số các hệ số hoạt độ. Thường thì khi chuẩn độ lực ion bằng 0,1 hay lớn hơn thực vậy, tỉ số $f_{A^-}/f_{HA}$ ít nhất bằng 0,75 nếu HA không tích điện. Đối với các hợp chất như $H_2PO_4^-$ và $HPO_4^{2-}$ thì tỉ số này cần phải cao hơn.

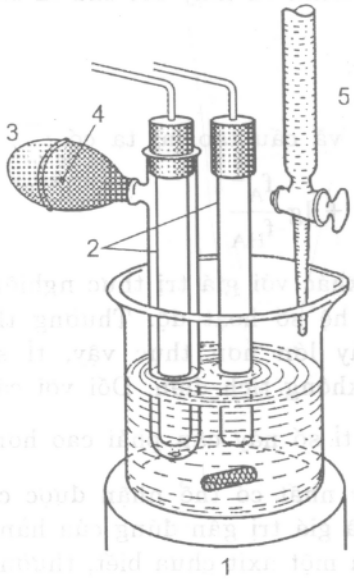
Từ một phép chuẩn điện thế duy nhất có thể nhận được cả đại lượng khối lượng tương đương và giá trị gần đúng của hằng số phân li của dạng nguyên chất của một axit chưa biết, thường thì thông báo này đủ để nhận biết axit này.

*d) Chuẩn độ oxi hóa - khử*

Việc xây dựng đường cong chuẩn độ oxi hóa - khử được xét trong phần lí thuyết chuẩn độ oxi hóa - khử. Trong mỗi ví dụ, thế điện cực xác định bằng tỉ số nồng độ các dạng oxi hóa

và khử của các chất tương tác, từ đó tìm được hàm thể tích của chất chuẩn. Có thể lặp lại các đường cong này bằng thực nghiệm (một lần nữa, chúng có thể được dịch chuyển so với trục tung do ảnh hưởng của lực ion), nếu có một điện cực chỉ thị nhạy ít nhất với một trong các chất tham gia vào phản ứng. Những điện cực này đối với phần lớn các thuốc thử được mô tả trong [1].

Các điện cực cho phép dùng chuẩn độ oxi hóa – khử được chế tạo từ platin, vàng, thủy ngân hay bạc. Điện cực kim loại được chọn cần phải trơ với các chất tham gia trong phản ứng, nó chỉ được dùng để chuyển electron. Tất nhiên là điện cực platin thường hay được dùng nhiều nhất trong phép chuẩn độ oxi hóa – khử. Các đường cong chuẩn độ có thể nhận được bằng thực nghiệm bằng cách dùng hệ platin – điện cực calomen. Điểm cuối chuẩn độ tìm được bằng các phương pháp đã mô tả trước đây.




HÌNH 3.17. Sơ đồ dùng cho phép chuẩn độ điện thế vi phân.
1 – Khuấy từ
2 – Các điện cực chỉ thị tương đương
3 – Quả lê
4 – Khe hở nhỏ
5 – Buret

*d) Chuẩn độ vi phân*

Như chúng ta đã thấy từ đường cong đạo hàm được xây dựng theo các số liệu chuẩn độ điện thế bình thường (đường cong b trên hình 3.15), gần điểm tương đương xuất hiện một cực đại rõ. Nhờ một thiết bị đặc biệt mà người ta có thể nhận được trực tiếp các số liệu ở dạng đạo hàm.

Để tiến hành phép chuẩn độ vi phân cần có hai điện cực chỉ thị tương đương, một trong hai điện cực này được cách li

khỏi dung dịch. Thiết bị điển hình cho phép chuẩn độ vi phân vẽ ở hình 3.17. Ở đây một trong các điện cực được đặt vào một ống nghiệm có lớp vỏ ngoài. Sự tiếp xúc với dung dịch được thực hiện qua một lỗ nhỏ (∽ 1 m.m) ở đáy của ống nghiệm. Do vậy mà thành phần của dung dịch bao quanh điện cực được cách li, sau khi thêm chất chuẩn vào, khối lượng cơ bản của dung dịch sẽ thay đổi từ từ. Sự khác nhau trong thành phần của dung dịch dẫn đến việc xuất hiện các thế ΔE giữa các điện cực. Sau mỗi lần đo thế, người ta làm cho dung dịch trở nên đồng nhất bằng cách bóp quả lê cao su trong vài phút và vì vậy ΔE lại bằng không. *Nếu như thể tích của dung dịch trong ống nghiệm cách li điện cực sẽ không lớn* (ví dụ từ 1 → 5 ml) thì sai số xuất hiện do phần cuối cùng của chất chuẩn không thể tương tác với thể tích trên của dung dịch sẽ nhỏ và có thể bỏ qua được.

Đối với phép chuẩn độ oxi – khử có thể dùng hai điện cực dây platin làm điện cực, một trong hai dây này được đặt vào trong xilanh dùng trong y tế bình thường.

Ưu điểm cơ bản của phương pháp chuẩn độ vi phân là không có điện cực so sánh và cầu muối, thường quan sát được cực đại rõ ở điểm cuối chuẩn độ như đã vẽ trên hình 3.15 (đường cong b).

*e) Chuẩn độ tự động*

Trong những năm gần đây trên thị trường xuất hiện các máy chuẩn độ tự động khác nhau dựa trên nguyên tắc chuẩn độ điện thế. Khi cần thực hiện một số lớn các phép phân tích hàng loạt dùng các máy này rất thuận lợi. Các thiết bị này không thể cho kết quả chính xác hơn so với các kết quả nhận được bằng phương pháp đo tay nhưng chúng lại giảm bớt thời gian phân tích và vì vậy có những ưu điểm về mặt kinh tế.

Về nguyên tắc có hai kiểu máy tự động. Các máy loại thứ nhất ghi được đường cong chuẩn độ trong các tọa độ thế – thể tích thuốc thử $\Delta E/\Delta V$ hay $\Delta^2E/\Delta V^2$ – thể tích. Sau đó người ta tìm điểm cuối từ đường cong chuẩn độ. Trong các máy loại thứ hai phép chuẩn độ được dừng lại khi thế của hệ điện cực đạt

được một đại lượng đã cho ; thể tích của thuốc thử đã tiêu tốn sau đó được tính từ máy hay được in trên băng giấy.

Trong các máy chuẩn độ tự động người ta thường dùng một hệ burét với các van điện từ để kiểm tra dòng thuốc thử hay xilanh mà pittông của nó được đưa vào vị trí làm việc bằng động cơ điện được nối với một vi kế. Trong cả hai trường hợp, để tránh chuẩn độ quá, tốc độ thêm thuốc thử trong suốt thời gian chuẩn độ cần phải đủ nhỏ hay khi gần điểm cuối cần dùng bất cứ phương pháp nào có thể để giảm thể tích của phần thuốc thử. Nên dùng phương pháp thứ hai vì đòi hỏi một thời gian ngắn hơn. Người ta thiết kế được nhiều máy có thể dự đoán được điểm cuối và thêm từng phần thuốc thử như người đo máy vẫn làm. (Các máy này được mô tả trong tài liệu : Lingane J.J, Electroanalytical Chemistry, 2d. ed, New York ; Interscience Publisher, Inc, 1958, p. 93).

## BÀI TẬP

*1. a) Hãy tính thế tiêu chuẩn của nửa phản ứng :

$$CuSCN\ (rắn) + e \rightleftharpoons Cu\ (rắn) + SCN^-$$

b) Hãy biểu diễn sơ đồ nguyên tố với điện cực chỉ thị bằng đồng để làm anot và điện cực calomen bão hòa để làm catot, nguyên tố này có thể dùng để xác định $SCN^-$.

c) Hãy đưa ra phương trình liên hệ thế đo được của nguyên tố (b) với pSCN, giả thiết rằng thế nối lỏng bằng không.

d) Hãy tính pSCN của dung dịch thioxianua bão hòa CuSCN tiếp xúc với điện cực đồng trong nguyên tố (b) nếu giá trị thế đo được là 0,076V.

2. a) Hãy tính thế tiêu chuẩn của nửa phản ứng :

$$Ag_2S\ (rắn) + 2e \rightleftharpoons 2Ag\ (rắn) + S^{2-}$$

b) Hãy biểu diễn sơ đồ nguyên tố với điện cực chỉ thị là bạc dùng làm catot và một điện cực calomen bão hòa dùng làm anot, để có thể dùng nguyên tố này để xác định $S^{2-}$.

c) Hãy dẫn ra phương trình liên hệ thế đo được của nguyên tố (b) với pS, giả thiết rằng thế tiếp xúc lỏng bằng không.

d) Hãy tính pS của dung dịch bão hòa $Ag_2S$ được dùng trong nguyên tố (b) nếu thế đo được bằng 0,538V.

*3. Hãy đưa ra sơ đồ biểu diễn của một trong các nguyên tố dưới đây và hãy lập phương trình mô tả sự phụ thuộc thế của nguyên tố vào nồng độ của chất cần xác định. Cho rằng có thể bỏ qua thế tiếp xúc lỏng, còn nồng độ nếu cần thì bằng $1,00.10^{-4}$M. Trong tất cả các trường hợp điện cực chỉ thị làm catot.

a) Nguyên tố với điện cực chỉ thị thủy ngân để xác định pCl.

b) Nguyên tố với điện cực chỉ thị bạc để xác định $pCO_3$.

c) Nguyên tố với điện cực platin để xác định pSn (IV).

4. Hãy đưa ra sơ đồ biểu diễn của mỗi một trong các nguyên tố chỉ ra dưới đây và hãy thiết lập phương trình mô tả sự phụ thuộc thế của nguyên tố vào nồng độ của chất cần xác định. Cho rằng có thể bỏ qua thế tiếp xúc lỏng, còn nồng độ nếu cần bằng $1,00.10^{-4}$M. Trong tất cả các trường hợp điện cực chỉ thị dùng làm catot.

a) Nguyên tố với điện cực chỉ để xác định $pCrO_4$.

b) Nguyên tố với điện cực chỉ thị bạc để xác định $pAsO_4$.

c) Nguyên tố với điện cực platin để xác định pTl (III).

*5. Khi xác định $pCrO_4$ người ta đã dùng nguyên tố sau :

Điện cực calomen bão hòa || $Ag_2CrO_4$ (bão hòa), $CrO_4^{2-}$ (xM)| Ag.

Hãy tính $pCrO_4$ nếu thế của nguyên tố bằng 0,402N.

6. Hãy tính thế của nguyên tố, bỏ qua thế nối lỏng

Điện cực chỉ thị || Điện cực calomen bão hòa.

Ở đây điện cực chỉ thị là thủy ngân trong dung dịch

a) $3,12.10^{-5}$ M $Hg^{2+}$

b) $3,12.10^{-5}$ M $Hg_2^{2+}$

c) Được bão hòa $Hg_2Br_2$ và chứa $5,00.10^{-4}$M $Br^-$

d) $3,00.10^{-6}$M $Hg(NO_3)_2$ và 0,020M KCl

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2,\ K = 6,1.10^{12}$$

đ) $3,00.10^{-6}$M $Hg(NO_3)_2$ và 0,0020M KCl

*7. Hằng số tạo ra axetat thủy ngân (II) hòa tan đối với phản ứng $Hg^{2+} + 2Ac^- \rightleftharpoons Hg(Ac)_2$ bằng $2,5.10^8$. Hãy tính thế tiêu chuẩn của nửa phản ứng :

$$Hg\ (Ac)_2 + 2e \rightleftharpoons Hg\ (lỏng) + 2Ac^-$$

8. Hãy tính thế tiêu chuẩn của nửa phản ứng :

$$HgY^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg\ (lỏng) + Y^{4-}$$

Ở đây $Y^{4-}$ – anion EDTA. Hằng số tạo thành của phản ứng

$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-}$ bằng $6,3.10^{21}$

*9. Hãy tính thế của nguyên tố (bỏ qua thế tiếp xúc lỏng)

$Hg\ |\ HgY^{2-}$ ($7,24.10^{-4}$M), $Y^{4-}$ (xM)| Điện cực calomen bão hòa

Ở đây $Y^{4-}$ – anion EDTA và hằng số tạo thành $HgY^{2-}$ bằng $6,3.10^{21}$. (Đối với nửa phản ứng $HgY^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg\ (lỏng) + Y^{4-}$, $E^o = 0,210V$).

Nồng độ $Y^{4-}$ :

a) $2,00.10^{-1}$M

b) $2,00.10^{-3}$M

c) $2,00.10^{-5}$M

10. Hãy tính thế của nguyên tố :

$Hg\ |\ HgY^{2-}$ ($7,24.10^{-4}$M), EDTA ($C_{EDTA} = 2,00.10^{-2}$M)|| điện cực calomen bão hòa nếu pH của dung dịch ở phần trái bằng :

a) 7,00 ; b) 8,00 ; c) 9,00. Giá trị $\alpha_4$ (xem bảng 13.3 [1] và $E^o$ trong bài tập 9.

822.82

*11. Hãy tính thế của nguyên tố :

Hg | $HgY^{2-}$ ($7,24.10^{-4}$M), EDTA ($5.10^{-4}$M), $Ca^{2+}$ (xM)|| điện cực calomen bão hòa. Dung dịch dư kiềm sao cho hầu như tất cả EDTA được tạo phức với $Ca^{2+}$. Nồng độ chung của ion canxi bằng

a) 0,0200 M ; b) 0,0400 M ; c) 0,100 M. Giá trị $E^o$ xem bài tập 9.

12. Trong dung dịch kiềm $Ca^{2+}$ nồng độ $HgY^{2-}$ và EDTA tương ứng bằng $3,37.10^{-4}$M và $2,26.10^{-4}$M. Dung dịch này tạo một phần của nguyên tố

Hg | $HgY^{2-}$ ($3,37.10^{-4}$M), EDTA ($2,26.10^{-4}$M), $Ca^{2+}$ (xM)| điện cực calomen bão hòa

Hãy tính pCa của dung dịch nếu thế bằng :

a) – 0,269 V ; b) – 0,174V ; c) – 0,100V. Giá trị $E^o$ xem trong bài tập 9. Cho rằng dung dịch dư kiềm và thực tế tất cả EDTA nằm ở dạng $CaY^{2-}$.

13. Người ta tìm thấy rằng thế của nguyên tố dưới đây bằng 0,2094 V nếu điện cực thủy tinh được nhúng vào dung dịch đệm với pH = 4,006.

Điện cực thủy tinh | $H^+$ (a = x)|| điện cực calomen bão hòa. Dưới đây có dẫn ra các giá trị của thế nhận được khi thay dung dịch đệm bằng các dung dịch chưa biết. Hãy tính pH và hoạt độ các ion hiđro đối với từng dung dịch.

*a) 0,3011V.

*b) 0,0710V.

c) 0,4829V.

d) 0,6163V.

*14. Giả thiết rằng sự khác nhau giữa các thế tiếp xúc lỏng khi chuẩn hóa và các phép đo mô tả trong bài tập 13 là –0,0005V. Hãy tính % sai số tương đối của việc xác định pH và hoạt độ ion hiđro.

**15.** Người ta tìm thấy rằng thế của nguyên tố :

Điện cực màng đối với $Mg^{2+}/Mg^{2+}$ ($a = 9,62.10^{-3}M$)|| điện cực calomen bão hòa bằng 0,367 V.

a) Người ta tìm ra thế bằng 0,544 V khi người ta thay dung dịch có hoạt độ đã biết của magie bằng một dung dịch chưa biết. Giá trị pMg của dung dịch chưa biết này là bao nhiêu ?

b) Khoảng tin cậy các hoạt độ $Mg^{2+}$ là bao nhiêu, biết trong khoảng này có thể xác định giá trị thực của $a_{Mg^{2+}}$ nếu sai số khi xác định thế tiếp xúc lỏng là ± 0,002 V ?

*__16.__ Người ta tìm thấy rằng thế của nguyên tố

Cd | $CdX_2$ (bão hòa), $X^-$ (0,0100 M) || Đ.c calomen bão hòa bằng 0,971 V. Hãy tính độ tan $CdX_2$, bỏ qua thế tiếp xúc lỏng.

**17.** Người ta tìm thấy rằng thế của nguyên tố

Pt, $H_2$ (1 at) | HA (0,300 M), NaA (0,200 M) || đ.c calomen bão hòa bằng 0,741 V. Hãy tính hằng số phân li HA bỏ qua đại lượng thế tiếp xúc lỏng.

**18.** Người ta pha loãng 40,0 ml dung dịch $HNO_2$ 0,100 N cho đến 75,0 ml và chuẩn bằng dung dịch $Ce^{4+}$ 0,080N. Trong quá trình chuẩn độ $[H^+]$ trong dung dịch được giữ bằng 1,00 (thế biểu kiến của hệ $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ = 1,44 V).

*a) Hãy tính thế của điện cực chỉ thị so với điện cực so sánh calomen bão hòa sau khi thêm 5,00 ; 10,0 ; 15,0 ; 25,0 ; 40,0 ; 49,0 ; 50,0 ; 51,0 ; 55,0 ; 60,0 ml dung dịch Ce [IV].

b) Theo các số liệu nhận được hãy xây dựng đường cong chuẩn độ.

**19.** Hãy tính thế của điện cực bạc (so với đ.c calomen bão hòa) sau khi thêm 5,00 ; 15,0 ; 25,0 ; 30,0 ; 35,0 ; 39,0 ; 40,0 ; 41,0 ; 45,0, 50,0 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,10 M vào 50,0 ml dung dịch KSeCN 0,0800 M. Theo các số liệu này hãy xây dựng đường cong chuẩn độ ($Tt_{AgSeCN}$ bằng $4,0.10^{-16}$).

**20.** Hãy tính thế ở điểm tương đương đối với mỗi một trong các trường hợp mô tả dưới đây của phép chuẩn độ điện thế. Trong các trường hợp điện cực chỉ thị làm catot, điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa và các nồng độ ban đầu của các dung dịch thuốc thử và chất cần chuẩn là 0,100N.

*a) Chuẩn độ $SCN^-$ bằng dung dịch chuẩn $Hg_2(NO_3)_2$ (đối với $Hg_2(SCN)_2$, Tt = $3{,}0.10^{-20}$ dùng điện cực chỉ thị thủy ngân.

*b) Chuẩn độ $Sn^{2+}$ bằng dung dịch $I_3^-$, dùng điện cực chỉ thị platin (cho rằng trong điểm tương đương $[I^-]$ = 0,400 M),

c) Chuẩn độ $I^-$ bằng dung dịch $Pb(NO_3)_2$ với việc dùng điện cực chì.

d) Chuẩn độ $U^{4+}$ bằng dung dịch $MnO_4^-$ dùng điện cực platin (cho rằng trong điểm tương đương $[H^+]$ = 0,200 M).

**21.** Quinhiđron là hỗn hợp đồng phân tử của quinon Q và hiđroquinon $H_2Q$. Hai hợp chất này tương tác thuận nghịch trên điện cực platin :

$$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q,\ E^o = 0{,}699V$$

Nếu dung dịch bão hòa quinhiđron, đặt ở phần trái của nguyên tố

Pt | quinhiđron (bão hòa), $H^+$ (xM) || đ.c calomen bão hòa

thì có thể xác định pH của dung dịch. Người ta tìm thấy rằng thế của nguyên tố này bằng – 0,313 V. pH của dung dịch là bao nhiêu nếu thế tiếp xúc lỏng bằng không ?

ĐÁP SỐ

**1.** a) – 0,32 V ; b) Cu | CuSCN (bão hòa), $SCN^-$ (xM)|| Đ.c calomen bão hòa

b) $E_{\text{nguyên tố}} = E_{\text{đ/c calomen bão hòa}} - (E^{o}_{CuSCN} - 0{,}0591\lg[SCN])$ –

$- \lg[SCN^-] = pSCN = \dfrac{E_{\text{đ/c calomen b.h}} - E^{o}_{CuSN} - E_{\text{ngtố}}}{0{,}0591}$,

$pSCN = (0{,}56 - E_{\text{ng.tố}})/0{,}0591$

d) 8,2.

**3.** a) đ/c calomen b.hòa $||Hg_2Cl_2$ (b.hòa), $Cl^-$ (xM)| Hg, pCl = $(E_{\text{ngtố}} - 0{,}026)/0{,}0591$

b) đ/c calomen b.hòa $||Ag_2CO_3$ (b.hòa), $CO_3^{2-}$ (xM)| Ag, $pCO_3 = (E_{\text{ngtố}} - 0{,}229)$ . 2/0,0591.

c) đ/c calomen b.hòa $||Sn^{4+}$ (xM), $Sn^{2+}$ $(1{,}00.10^{-4}M)|$ Pt, pSn (IV) = $(0{,}030 - E_{\text{ngtố}})$ . 2/0,0591.

**5.** 6,70

**7.** 0,606 V

**9.** a) 0,104 V ; b) 0,045 V ; c) – 0,014 V

**11.** a) – 0,238 V ; b) – 0,247V ; c) – 0,259 V

**13.** a) 5,558 ; b) 1,665

**14.** a) 0,2% và – 2% ; b) 0,5% và – 2%.

**16.** $9{,}3.10^{-16}$

**18.**

a)

| Thể tích | E so với đ/c Cal. b.h., V | Thể tích | E so với đ/c Cal. b.h., V |
|---|---|---|---|
| 5,00 | 0,67 | 49,0 | 0,75 |
| 10,0 | 0,68 | 50,0 | 0,86 |
| 15,0 | 0,69 | 51,0 | 1,10 |
| 25,0 | 0,70 | 55,0 | 1,14 |
| 40,0 | 0,72 | 60,0 | 1,16 |

**20.** a) 0,35 V ; b) 0,097V

## 3.2. CÁC HIỆN TƯỢNG XUẤT HIỆN KHI CÓ DÒNG ĐIỆN ĐI QUA NGUYÊN TỐ ĐIỆN HÓA

Các phương pháp điện hóa xét trong ba phần sau đây khác với phương pháp điện thế ở hai phương diện. Thứ nhất, các phương pháp này dựa trên dòng điện đi qua nguyên tố điện hóa, trong lúc đó thì trong các phép đo điện thế người ta cố gắng giảm dòng điện đến tối thiểu. Thứ hai, trong các phương pháp này thì các thế tiếp xúc lỏng không đáng kể lắm và trên thực tế như trong phần lí thuyết các phương pháp này có thể bỏ qua chúng.

Khi có dòng điện đi qua nguyên tố điện hóa thì sự giảm thế ôm, sự phân cực nồng độ và sự phân cực động học ảnh hưởng lên thế chung của nguyên tố điện hóa. Các hiện tượng này được xét trong chương này.

### 3.2.1. Độ giảm thế ôm IR

Để có dòng điện đi qua nguyên tố điện hóa thì cần một sức điện động hay một thế để khắc phục điện trở chống lại sự chuyển động của chúng đến catot hay anot. Cũng như các dây dẫn kim loại, sức điện động này tuân theo định luật Ôm và bằng tích số của cường độ dòng (ampe) nhân với điện trở (ôm). Người ta thường gọi là độ giảm thế ôm IR.

Độ giảm thế ôm dẫn đến sự tăng thế cần cho công việc của nguyên tố điện hóa và dẫn đến sự giảm đi thế đo được của nguyên tố điện hóa. Do vậy người ta luôn luôn phải trừ từ giá trị lí thuyết của thế nguyên tố điện hóa

$$E_{n.t.d.h} = E_{catot} - E_{anot} - IR \qquad (3.24)$$

Ví dụ : 1) Hãy tính thế của nguyên tố điện hóa sinh ra dòng điện bằng 0,100A

$$Cd|Cd^{2+}\ (1{,}00\ M)||\ Cu^{2+}\ (1{,}00\ M)\ |\ Cu$$

Giả thiết rằng điện trở của nguyên tố bằng 4,00Ω.

Vì nồng độ của cả hai ion bằng 1,00 M, các thế của cả hai nửa phản ứng bằng các thế chuẩn, do vậy :

$$E = E^{o}_{Cu} - E^{o}_{Cd} = 0,337 - (-0,403) = 0,740 \text{ V}.$$

$$E_{\text{pin điện}} = 0,740 - IR = 0,740 - 0,100 \times 4,00 = 0,340 \text{ V}$$

Như vậy thì lúc mới bắt đầu phóng điện của nguyên tố thì sức điện động bị giảm đi đáng kể.

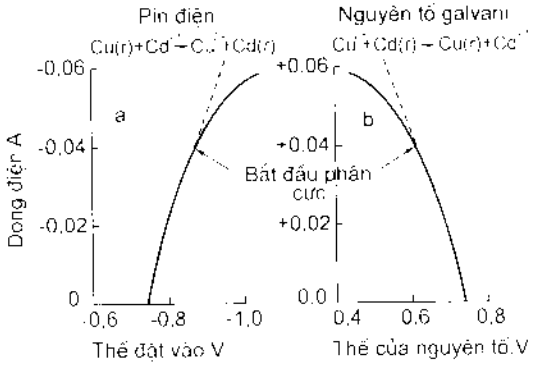
2) Hãy tính thế cần để có dòng điện bằng 0,100A, trong hướng ngược lại ở nguyên tố điện hóa được mô tả ở trên :

$$E = E^{o}_{Cd} - E^{o}_{Cu} = -0,403 - 0,337 = -0,740 \text{ V}$$

Như vậy để gây ra sự tách ra kim loại Cađimi và sự hòa tan điện cực đồng với tốc độ phù hợp với sự đi qua dòng điện 0,100 A cần đòi hỏi một thế bên ngoài cao hơn 1,140 V.

### 3.2.2. Hiện tượng phân cực

Giữa thế và dòng tức thời đi qua nguyên tố điện hóa (phương trình 3.24) tồn tại sự phụ thuộc tuyến tính ở các giá trị nhỏ của cường độ dòng, ở các giá trị cao của cường độ dòng quan




HÌNH 3.18. Các đường cong phụ thuộc cường độ dòng vào thế đối với các nguyên tố điện hóa
a) Cu $|Cu^{2+}$ (1,00 M)$||$ $Cd^{2+}$ (1,00 M)$|$ Cd
b) Cd $|Cd^{2+}$ (1,00 M) $||$ $Cu^{2+}$ (1,00 M)$|$ Cu

sát có sự lệch đáng kể khỏi sự phụ thuộc tuyến tính. Ở những điều kiện như vậy thì nguyên tố bị phân cực (Hình 3.18). Như vậy để có dòng điện cần thiết đi qua pin điện bị phân cực cần đặt một thế cao hơn thế lí thuyết lên nguyên tố điện hóa này, tương tự thế của nguyên tố bị phân cực sẽ thấp hơn thế lí thuyết. Có khi sự phân cực có thể cao đến mức mà cường độ dòng điện, về bản chất là không còn phụ thuộc vào thế, trong trường hợp này nguyên tố được xem là hoàn toàn bị phân cực.

Sự phân cực là hiện tượng hai điện cực hay chỉ một điện cực trong chúng bị phân cực. Các yếu tố sau đây gây ảnh hưởng lên mức độ phân cực : kích thước, dạng và vật liệu của điện cực, thành phần của dung dịch chất điện giải, nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn, cường độ dòng, trạng thái tập hợp của các chất tham gia trong phản ứng điện cực. Một số yếu tố trong các yếu tố này được nghiên cứu khá tốt để có thể đánh giá một cách định lượng ảnh hưởng lên các quá trình xảy ra trong pin điện. Các yếu tố khác chỉ có thể đánh giá bằng thực nghiệm.

Các hiện tượng phân cực được phân ra một cách thuận tiện thành hai loại. Sự phân cực nồng độ và sự phân cực động học (hay quá thế).

*1. Sự phân cực nồng độ*

Nếu như phản ứng trên điện cực xảy ra nhanh và thuận nghịch thì nồng độ của chất tác dụng trong lớp dung dịch trực tiếp tiếp xúc với điện cực luôn luôn được thiết lập phù hợp với phương trình Nernst. Ví dụ nồng độ các ion cađimi ở gần sát với bề mặt điện cực cađimi được xác định bằng phương trình :

$$E = E^{0}_{Cd} - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{1}{[Cd^{2+}]}$$

không phụ thuộc vào nồng độ của ion cađimi trong thể tích của dung dịch. Vì sự khử các ion cađimi xảy ra nhanh và thuận nghịch nên nồng độ của chúng trong lớp dung dịch bao quanh điện cực trong bất kì thời điểm nào cũng được xác định bằng thế của điện cực cađimi. Khi có sự thay đổi thế thì lập tức

thay đổi nồng độ các ion cađimi trong lớp gần điện cực phù hợp với phương trình Nernst điều đó dẫn đến việc tách ra cađimi kim loại trên điện cực hay dẫn đến sự hòa tan điện cực.

So với các quá trình xảy ra tức thời này thì tốc độ đạt được cân bằng giữa điện cực và dung dịch có thể rất nhỏ, nó phụ thuộc vào cường độ dòng điện trong pin điện, thể tích dung dịch và nồng độ của chất tan.

Nếu như đặt một thế đủ lớn lên nguyên tố điện hóa tương tự thì các ion cađimi sẽ bị khử và gây ra sự chạy qua tức thời của dòng điện. Để cường độ dòng tương ứng với giá trị tính theo phương trình (3.24) thì sự chuyển các cation vào lớp gần điện cực cần phải có với tốc độ đủ lớn. Nếu như đòi hỏi này do sự chuyển khối lượng của chất tương tác không đáp ứng được thì sự phân cực nồng độ sẽ xuất hiện và cường độ của dòng điện giảm đi. Như vậy, sự phân cực nồng độ quan sát được trong trường hợp tốc độ chuyển chất tương tác từ lòng dung dịch vào lớp gần điện cực là không đủ lớn để giữ được dòng điện phù hợp với định luật ôm. Kết quả là cường độ dòng điện không còn phụ thuộc tuyến tính vào thế như đã chỉ rõ trên hình 3.18 (đường cong a). Tốc độ nhỏ của sự chuyển khối lượng có thể gây ra sự phân cực nồng độ và tương tự như trong nguyên tố điện hóa đã mô tả bởi đường cong b trên hình 3.18. Trong trường hợp này dòng điện sẽ được giới hạn bởi tốc độ chuyển các ion đồng (II).

Các ion và các phân tử có thể di chuyển vào dung dịch dưới tác dụng : 1) lực khuếch tán ; 2) lực hút tĩnh điện hay lực đẩy và 3) Các lực cơ học hay lực đối lưu. Ta xét một cách ngắn gọn ảnh hưởng của các yếu tố này lên các quá trình điện cực.

Bất cứ lúc nào khi trong dung dịch xuất hiện gradien nồng độ thì các phân tử hay các ion khuếch tán từ các lớp đặc hơn của dung dịch vào lớp loãng hơn. Tốc độ chuyển chất tỉ lệ thuận với hiệu nồng độ. Trong quá trình điện phân xảy ra việc tổ hợp bởi các ion của lớp dung dịch trực tiếp tiếp xúc với

catot và xuất hiện gradien nồng độ. Kết quả các ion khuếch tán với tốc độ được xác định bằng hệ thức :

$$\text{Tốc độ khuếch tán đến bề mặt catot} = k(C - C_0) \quad (3.25)$$

Ở đây : C – nồng độ của chất tương tác trong thể tích của dung dịch

$C_0$ – nồng độ cân bằng của nó trên bề mặt catot,

k – hệ số tỉ lệ.

Đại lượng $C_0$ được xác định bằng thế của điện cực và có thể tính được theo phương trình Nernst. Khi tăng thế của điện cực thì đại lượng $C_0$ bị giảm đi, còn tốc độ khuếch tán tăng lên. Các lực tĩnh điện cũng ảnh hưởng lên tốc độ di chuyển các ion chất tác dụng đến bề mặt điện cực hay đi ra khỏi nó. Các lực hút tĩnh điện (hay đẩy) giữa các ion riêng biệt và điện cực bị giảm đi với sự tăng lên nồng độ chung của chất điện giải trong dung dịch và thực tế dẫn đến không nếu chất tương tác chiếm một phần không lớn so với lượng chung của các ion có điện tích đã cho.

Chất tương tác có thể đi đến điện cực do kết quả khuấy trộn cơ học. Vì vậy mà việc khuấy trộn dung dịch dẫn đến sự giảm đi sự phân cực nồng độ. Sự di chuyển chất tương tác do đối lưu xuất hiện vì có chênh lệch nhiệt độ hay khối lượng riêng trong các phần khác nhau của dung dịch.

Như vậy sự phân cực nồng độ được quan sát trong trường hợp khi lực khuếch tán, sức hút tĩnh điện và di chuyển cơ học không đảm bảo cho sự chuyển khối lượng chất tác dụng đến bề mặt điện cực (hay đi ra khỏi nó) với tốc độ đủ để duy trì cường độ dòng như dự đoán theo lí thuyết. Sự phân cực nồng độ gây ra sự giảm đi thế nguyên tố điện hóa so với đại lượng được tính theo các thế nhiệt động có tính đến sự giảm thế ôm. Để duy trì lực dòng điện đã cho cần phải đặt một thế bên ngoài âm hơn so với giá trị đã được tính.

Sự phân cực nồng độ có một ý nghĩa quan trọng trong các phương pháp phân tích điện hóa. Trong một số phương pháp

người ta cố gắng giảm sự phân cực nồng độ, còn trong một số phương pháp khác sự phân cực nồng độ là cơ sở của phương pháp, và do vậy người ta tìm mọi cách để tạo điều kiện cho việc xuất hiện nó.

*2. Sự phân cực động học*

Sự phân cực nồng độ xuất hiện ở tốc độ nhỏ của phản ứng điện hóa ở trên một hay cả hai điện cực, trong trường hợp này để khắc phục hàng rào năng lượng của nửa phản ứng thì cần một năng lượng bổ sung (quá thế). Khác với sự phân cực nồng độ trong trường hợp này cường độ dòng được kiểm tra bởi tốc độ chuyển các electron chứ không phải là tốc độ chuyển khối lượng chất tương tác.

Chỉ trừ một số ngoại lệ, các kết quả các nghiên cứu thực nghiệm của quá thế có thể khái quát hóa như sau :

1) Quá thế tăng lên với sự tăng mật độ dòng (mật độ dòng được biểu diễn ở đơn vị ampe trên 1 $cm^2$ của bề mặt điện cực).

2) Quá thế thường bị giảm đi khi tăng nhiệt độ.

3) Quá thế phụ thuộc vào vật liệu điện cực, mặt khác nó thường có giá trị cao hơn trên các điện cực được chế tạo từ các kim loại mềm, ví dụ từ chì, kẽm và đặc biệt từ thủy ngân.

4) Quá thế đáng kể hơn đối với các quá trình điện cực xảy ra với sự tạo thành các sản phẩm khí. Quá thế thường không có nếu kết quả phản ứng điện cực xảy ra sự tách kim loại hay sự thay đổi mức độ oxi hóa ion.

5) Không thể dự đoán chính xác đại lượng quá thế trong từng trường hợp cụ thể vì rằng đại lượng này được xác định bằng nhiều tham số không khống chế được.

Các nhà hóa học cần lưu ý quá thế cao đặc trưng cho quá trình tạo ra hiđro và oxi. Trong bảng 3.7 có đưa ra các số liệu minh họa mức độ quá thế của hiđro và oxi trong các điều kiện

khác nhau. Đặc biệt cần lưu ý có sự khác nhau trong các đại lượng quá thế của oxi và hiđro trên các điện cực platin phẳng và có răng cưa (được platin hóa). Chủ yếu sự khác nhau này gây ra do tăng lên bề mặt thực của điện cực có răng, do sự platin hóa, mật độ dòng thực trên nó thấp hơn đại lượng dự đoán. Khi điều chế điện cực hiđro tiêu chuẩn người ta luôn luôn dùng các bản platin hóa để giảm mật độ dòng và tương ứng để giảm quá thế.

***Bảng 3.7.*** QUÁ THẾ ĐỘNG HỌC CỦA SỰ TẠO RA HIĐRO VÀ OXI TRÊN CÁC ĐIỆN CỰC KHÁC NHAU Ở 25°C (a)

| *Kim loại điện cực* | *Quá thế, V ở* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Mật độ dòng 0,001 A/cm²* | | *Mật độ dòng 0,01 A/cm²* | | *Mật độ dòng 1 A/cm²* | |
| | $H_2$ | $O_2$ | $H_2$ | $O_2$ | $H_2$ | $O_2$ |
| Pt thẳng | 0,024 | 0,721 | 0,068 | 0,85 | 0,676 | 1,49 |
| Pt được platin hóa | 0,015 | 0,348 | 0,030 | 0,521 | 0,048 | 0,76 |
| Au | 0,241 | 0,673 | 0,391 | 0,963 | 0,798 | 1,63 |
| Cu | 0,497 | 0,422 | 0,584 | 0,580 | 1,269 | 0,793 |
| Ni | 0,563 | 0,353 | 0,747 | 0,519 | 1,241 | 0,853 |
| Hg | 0,9 (b) | | 1,1 (c) | | 1,1 (d) | |
| Zn | 0,716 | | 0,746 | | 1,229 | |
| Sn | 0,856 | | 1,077 | | 1,231 | |
| Pb | 0,52 | | 1,090 | | 1,262 | |
| Bi | 0,78 | | 1,05 | | 1,23 | |

a) Theo National Academy of Science, International Critical Tables of Numerical Data, Vol. 6, New York, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 1929, pp. 330-340.

b) 0,556 V ở mật độ dòng 0,000077 A/cm², 0,929V ở 0,00154 A/cm².

c) 1,063 V ở mật độ dòng 0,00769 A/cm².

d) 1,126 V ở mật độ dòng 1,153 A/cm².

Quá thế cao của hiđro cho phép tiến hành điện phân kết tủa các kim loại mà thế tách ra của chúng âm hơn so với thế tách hiđro. Ví dụ trên cơ sở thế chuẩn dễ dàng chỉ ra rằng trong dung dịch trung tính hiđro tạo ra đáng kể trước khi đạt thế tách kẽm. Nhờ quá thế của hiđro trên điện cực thủy ngân hay đồng cao mà có thể tách kẽm một cách định lượng ; hiđro trong quá trình điện phân nhìn chung không tách ra hay được tách ra ở một lượng không đáng kể.

Từ các số liệu có trong thực nghiệm, trong trường hợp tốt nhất chỉ có thể đánh giá thô đại lượng quá thế.

Thế của nguyên tố trong đó xuất hiện quá thế không thể tính được chính xác. Cũng như đại lượng giảm thế ôm IR người ta đã tính quá thế từ giá trị lí thuyết của thế nguyên tố điện hóa.

## 3.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN KHỐI LƯỢNG

Việc kết tủa bằng điện phân đã được dùng từ lâu để xác định trọng lượng các kim loại. Trong nhiều trường hợp người ta kết tủa kim loại trên catot platin, sau đó cân và xác định sự tăng khối lượng của nó. Tách chì ở dạng đioxit chì trên anot platin và ion clorua ở dạng bạc clorua trên anot bạc là trường hợp ngoại lệ.

Trước đây trong nhiều phương pháp để thực hiện sự khử kim loại trong một thời gian ngắn người ta tiến hành kết tủa điện phân ở mật độ dòng đủ cao. Để cường độ dòng trong quá trình điện phân được giữ hằng định người ta tăng thế cần dùng. Nhược điểm của phương pháp kết tủa điện phân ở cường độ dòng cố định là mật độ chọn lọc đặc trưng. Mặt khác, nếu thế của điện cực làm việc được giữ ở giá trị đã chọn xác định thì phép kết tủa điện phân cho phép tiến hành nhiều phép phân chia bổ ích. Dưới đây ta sẽ xét hai phương pháp – điện khối lượng ở cường độ dòng hằng định và ở thế hằng định của catot và phương pháp không cần đặt quá thế ở bên ngoài.

### 3.3.1. Quan hệ giữa dòng điện và thế trong quá trình điện phân

Cần xét các mối quan hệ giữa cường độ dòng điện, thế và thời gian của nguyên tố điện hóa nếu như trong thời gian làm việc được giữ nguyên :

1) Thế đặt cố định ; 2) Cường độ dòng cố định và 3) thế cố định của một trong các điện cực (điện thế làm việc).

*1) Sự làm việc của nguyên tố điện hóa ở thế đặt hằng định*

Để đánh giá quan hệ dòng điện – thế trong thời gian điện phân ở thế đặt hằng định ta xét nguyên tố điện hóa từ hai điện cực platin, (bề mặt của mỗi một điện cực là 100 $cm^2$) đặt vào một dung dịch chứa 0,100 M đồng (II) và 1,00 M axit. Điện trở của nguyên tố điện hóa 0,50 ôm. Khi có dòng điện đi qua thì trên catot tách ra đồng kim loại còn trên anot tách ra oxi (áp suất riêng phần : 1 at). Có thể hình dung phản ứng tổng cộng bằng phương trình :

$$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow Cu_{(rắn)} + \frac{1}{2}O_{2\,(khí)} + 2H^+$$

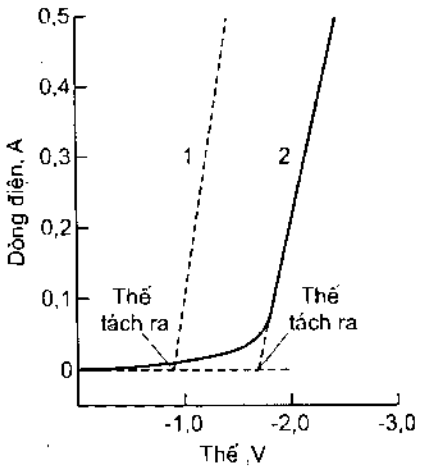
– *Thế tách ra* : Từ các thế chuẩn của nửa phản ứng :

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu_{(rắn)},\ E^o = 0{,}34V$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O\ ,\ E^o = 1{,}23V$$

Ta tìm thấy rằng thế lí thuyết tách ra bằng – 0,92V. Nếu như thế đặt bên ngoài nhỏ hơn đại lượng này, dòng điện không cần phải đi qua nguyên tố điện hóa ở thế đặt vào cao hơn, về mặt lí thuyết cường độ dòng điện cần phải được xác định bằng điện trở của nguyên tố điện hóa.

Sự phụ thuộc lí thuyết của cường độ dòng điện vào thế đối với nguyên tố điện hóa này được chỉ ra bằng đường .... trên hình 3.19 ; điểm cắt của hai phần đường thẳng tuyến tính tương ứng với giá trị thế tách ra. Trong thực tế thì sự phụ




HÌNH 3.19. Đường cong cường độ dòng điện – thế điện phân dung dịch đồng (II)
1 – Đường cong lí thuyết
2 – Đường cong thực nghiệm

thuộc của cường độ dòng điện vào thế đối với nguyên tố điện hóa này được biểu diễn một cách chính xác hơn bằng đường liền trên hình 3.19. Sự dịch chuyển đường cong vào vùng thế âm hơn đi qua bởi quá thế của oxi trên anot. Ngay sau khi đóng mạch một dòng điện không lớn đi qua gây ra do phản ứng khử từng phần của các vết có mặt trong dung dịch như oxi hay sắt (III).

Ngoài ra, trước khi đạt được thế tách thì trên điện cực sẽ xảy ra sự kết tủa một lượng không lớn đồng. Sự lệch biểu kiến này so với lí thuyết được gây ra do khi ta tính thế tách ra, hoạt độ của đồng kim loại được chấp nhận bằng một đơn vị. Tuy nhiên về mặt thực nghiệm hoạt độ của kim loại tách ra trên điện cực khi làm đầy từng phần bề mặt platin thực tế bé hơn một đơn vị, do vậy trong các điều kiện đã cho, hoạt động của catot được mô tả một cách chính xác hơn bằng phương trình :

$$E = E^{o}_{Cu^{2+}} - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}}$$

Ở đây $a_{Cu}$ đầu điện phân là một đại lượng nhỏ vô tận tiến gần một đơn vị chỉ khi dòng điện đi qua đủ để làm đầy hoàn toàn bề mặt của điện cực platin.

*2. Sự thay đổi cường độ dòng theo thời gian*

Để tốc độ xảy ra của phản ứng trong nguyên tố điện hóa đủ lớn cần phải đặt một thế cao hơn so với thế lí thuyết

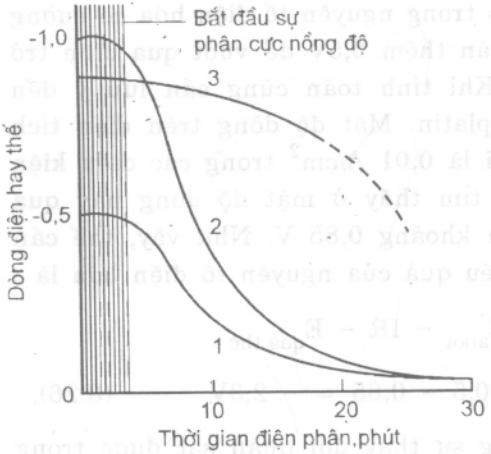
(- 0,92V). Ví dụ để đảm bảo trong nguyên tố điện hóa có cường độ dòng điện bằng 1,00 A cần thêm 0,5V để vượt qua điện trở của nguyên tố là 0,5 ôm. Khi tính toán cũng cần lưu ý đến quá thế của oxi trên anot platin. Mật độ dòng trên diện tích anot bằng 100 $cm^2$ cần phải là 0,01 $A/cm^2$ trong các điều kiện đã cho. Trong bảng 3.7 ta tìm thấy ở mật độ dòng này quá thế của oxi trên anot platin khoảng 0,85 V. Như vậy, thế cần để đạt được công việc có hiệu quả của nguyên tố điện hóa là :

$$E_{pin} = E_{catot} - E_{anot} - IR - E_{quá\ thế}$$

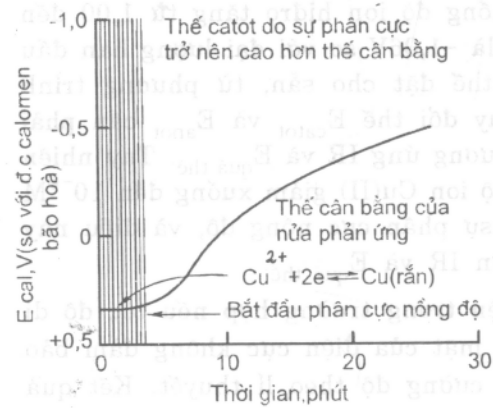
$$= -0,92 - 0,5 - 0,85 = - 2,3V \qquad (3.26)$$

Bây giờ ta hãy xét những sự thay đổi quan sát được trong quá trình điện phân ở thế đã đặt. Phản ứng điện cực dẫn đến sự giảm đi nồng độ ion đồng (II) trong dung dịch và sự tăng lên nồng độ ion hiđro. Sự thay đổi nồng độ gây ra sự dịch chuyển $E_{catot}$ và $E_{anot}$ đến các thế ít dương hơn hay thế âm hơn. Ví dụ, nếu nồng độ ion Cu(II) trong dung dịch giảm xuống đến $10^{-6}$ M thì thế lí thuyết của catot cần phải giảm từ +0,31V đến +0,16V. Thế anot cần được thay đổi chỉ đến -1,22V, vì do kết quả phản ứng ở anot, nồng độ ion hiđro tăng từ 1,00 đến 1,2M. Như vậy sự giảm thế là -1,06V so với đại lượng ban đầu -0,92V. Vì pin làm việc ở thế đặt cho sẵn, từ phương trình (3.26) ta rút ra rằng sự thay đổi thế $E_{catot}$ và $E_{anot}$ cần phải được triệt tiêu bởi sự giảm tương ứng IR và $E_{quá\ thế}$. Tuy nhiên khá lâu trước khi mà nồng độ ion Cu(II) giảm xuống đến $10^{-6}$M thì catot chịu tác dụng của sự phân cực nồng độ, và điều này gây ra sự thay đổi mạnh hơn IR và $E_{quá\ thế}$.

Quá thế nồng độ xuất hiện trong trường hợp nếu tốc độ di chuyển ion đồng (II) đến bề mặt của điện cực không đảm bảo cho sự đi qua dòng điện có cường độ theo lí thuyết. Kết quả cường độ dòng bị giảm đi, điều đó gây ra sự giảm đi đại lượng IR (phương trình 3.26). Đại lượng quá thế cũng giảm đi vì nó phụ thuộc vào mật độ dòng. Trên hình 3.20 có chỉ ra sự thay




HÌNH 3.20. Sự thể hiện của một nguyên tố điện hóa lí thuyết trong quá trình điện phân ở thế cố định − 2,3V ; điện trở của nguyên tố 0,50 ôm ; điện tích của mỗi điện cực 1,00 $cm^2$ ; Nồng độ ban đầu của $Cu^{2+}$ 0,100 mol/l, $C_{H^+}$ = 1,0 mol/l.
1 − Giảm thế ôm IR, V ; 2− Dòng điện, A ; 3 − Quá thế, V.




HÌNH 3.21. Sự thay đổi thế catot trong quá trình tách đồng (giả thiết rằng thế đặt bằng −2,3 V, còn thế anot = −1,2 V)

đổi cường độ dòng, quá thế và đại lượng IR trong nguyên tố điện hóa đã xét.

### *3. Sự thay đổi thế catot*

Sự thay đổi thế catot do phân cực quan trọng hơn sự thay đổi cường độ dòng, đại lượng IR và quá thế. Ta nhớ rằng, theo phương trình (3.26) thì E đặt vào cần phải bằng −2,3V. Trong thời điểm xuất hiện quá thế $E_{\text{quá thế}}$ và IR bị giảm đi, do vậy $E_{anot}$, $E_{catot}$ hay cả hai đại lượng cũng cần phải bị giảm đi. Tuy nhiên thế anot được ổn định ở mức thế cân bằng của phản ứng oxi hóa nước vì cấu tử này luôn luôn có mặt trên bề mặt điện cực. Thực vậy, IR và quá thế bị giảm đi thì thế catot cần phải âm hơn. Như vậy, do sự phân cực thế của điện cực trở nên âm hơn. Hiện tượng này được biểu diễn trên đồ thị hình 3.21.

Sự thay đổi đột ngột thế catot được gây ra bởi sự phân cực nồng độ có thể có các hậu quả khác nhau.

Trước tiên, những tính toán sơ bộ đã cho thấy rằng để tách định lượng đồng (có nghĩa để giảm nồng độ ion đồng trong dung dịch đến $10^{-6}$ M thì cần có thế catot bằng +0,16V so với thế hiđro tiêu chuẩn), nhưng như đã rút ra từ hình 3.21 thế được thiết lập âm hơn đáng kể so với +0,16V. Không giới hạn bởi thời gian điện phân, thực tế có thể đạt được sự tách Cu(II) hoàn toàn.

Thứ hai là có khả năng xảy ra phản ứng bổ sung trên điện cực được gây ra bởi sự phân cực của điện cực khi có sự dịch chuyển thế catot vào vùng các giá trị âm hơn. Khi có các ion lạ được khử ở các thế từ 0 đến −0,5 V thì có thể có sự cộng kết. Ví dụ các ion được cộng kết là ion coban (II) được khử ở thế −0,25 V và ion cadimi (II) có thế chuẩn −0,4 V. Ở các thế thấp hơn cũng có thể có sự tạo ra hiđro. Trong nguyên tố điện hóa đã xét sự khử ion hiđro bắt đầu ở gần thế không của catot nếu như quá thế không cao của hiđro trên catot platin được phủ mạ đồng. Theo số liệu trong bảng 3.7 có thể có sự khử ion hiđro trong các điều kiện đã cho ở thế gần −0,5 V, có nghĩa sự tạo ra nguyên tố hiđro có thể quan sát được ở gần cuối điện phân. Thường sự tách ra chất khí trong quá trình điện phân là một hiện tượng không mong muốn. Như vậy sự giảm độ chọn lọc là một giới hạn quan trọng của phương pháp điện phân ở thế cố định của nguyên tố điện hóa. Tất nhiên có thể giảm sự dịch chuyển thế catot vào vùng âm bằng cách giảm thế đã chọn để tiến hành kết tủa. Do kết quả giảm đại lượng IR trong phương trình (3.26) nên thời gian thực hiện điện phân tương ứng tăng.

Sự điện phân ở thế cố định của pin trong trường hợp tốt nhất dùng chỉ để tách các cation dễ bị khử khỏi các cation bị khử khó khăn hơn so với ion hiđro. Cuối điện phân nếu không có các biện pháp đặc biệt thì có thể có sự tách ra hiđro.

Sự tách hiđro khi điện phân thường dẫn đến sự tạo ra kết tủa với các tính chất vật lí không mong muốn và vì vậy người ta đề nghị đưa vào dung dịch phân tích các chất bị khử dễ dàng hơn ion hiđro nhưng lại khó bị khử hơn chất cần xác

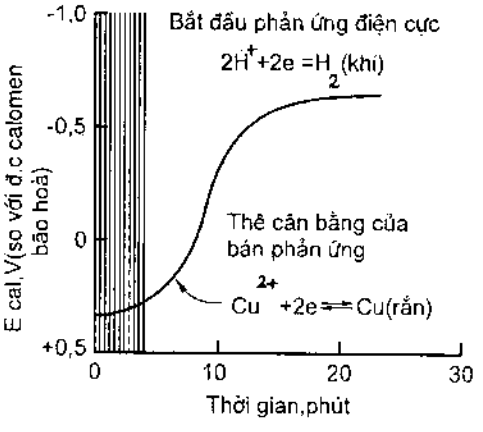
định. Ví dụ khi xác định đồng người ta thêm ion nitrat, nó được biến thành ion amoni làm ngăn cản sự tách khí :

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$$

*4. Sự điện phân ở dòng điện hằng định*

Có thể tiến hành điện phân kết tủa không chỉ ở thế đặt hằng định mà còn có thể ở dòng điện hằng định ở một mức xác định. Trong trường hợp này khi xảy ra điện phân cần phải tăng định kì thế đặt vào.

Trong phần trước người ta đã chỉ rõ rằng sự phân cực nồng độ của catot gây ra sự giảm đi dòng điện. Lúc đầu điện phân thì hiệu ứng này có thể bị triệt tiêu bằng sự tăng lên thế đặt vào. Sự tăng sức hút tĩnh điện làm các ion đồng (II) di chuyển nhanh đến catot và cường độ dòng điện vẫn hằng định. Nồng độ các ion đồng (II) trong dung dịch ngày càng giảm, lực khuếch tán và lực hút tĩnh điện đã không thể đảm bảo cho việc chuyển đến bề mặt điện cực một lượng ion đồng (II) cần để duy trì cường độ dòng điện cần thiết. Sự tăng tiếp tục thế đặt vào sẽ dẫn đến một sự thay đổi nhanh thế catot (phương trình 3.26) và thực vậy, dẫn đến sự tách hiđro (hay một chất hoạt động điện phân khác). Kết quả thế catot được thiết lập bằng thế tiêu chuẩn và bằng quá thế của một phản ứng điện cực mới. Ở đây không cần phải tăng tiếp tục thế đặt vào để duy trì sự hằng định của cường độ dòng. Bề mặt của điện cực được làm giàu bởi các ion đồng (II) và trên đó có đồng tách ra như trước. Nhưng cuối điện




HÌNH 3.22. Sự thay đổi thế của catot (kể cả quá thế) trong quá trình tách đồng ở dòng điện 1,0A hằng định

phân thì sự đóng góp của quá trình này vào dòng điện chung trở nên càng nhỏ hơn. Sau đó không lâu lại có các quá trình khác, ví dụ sự khử ion hiđro. Sự thay đổi thế catot trong quá trình điện phân ở cường độ dòng hằng định được chỉ ra trên hình 3.22.

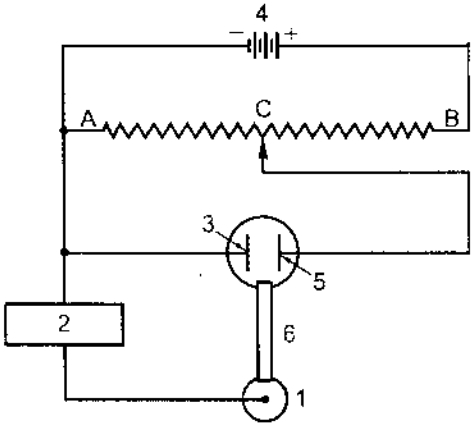
*5. Sự điện phân ở thế catot hằng định*

Từ phương trình Nernst ta rút ra rằng để giảm 10 lần nồng độ của ion được kết tủa phải cần có sự dịch thế nào vùng âm chỉ có 0,0591/n vôn. Như vậy thì các phương pháp điện khối lượng có độ chọn lọc cao. Trong ví dụ xét ở trên thì nồng độ ion đồng (II) được giảm đi từ 0,1 đến $10^{-6}$ M, trong lúc đó thì thế catot được thay đổi từ giá trị ban đầu +0,31 cho đến +0,16V. Về mặt lí thuyết, đồng dễ dàng được tách khỏi bất kì nguyên tố nào, mà thế tách ra của nó không rơi vào khoảng 0,15 V, các chất được tách ra một cách định lượng ở các thế dương hơn so với +0,31 V cần phải được loại sơ bộ. Các ion được khử ở thế thấp hơn +0,16 V không cản trở sự tách đồng. Như vậy nếu chúng ta cho rằng để tách định lượng phải cần sự giảm 1000 lần nồng độ ban đầu thì về mặt lí thuyết, khi có sự khác nhau các thế tiêu chuẩn 0,3 V hay cao hơn sẽ phân chia một cách định lượng các ion mang một điện tích ở điều kiện là nồng độ ban đầu của chúng như nhau : Để tách các ion mang hai hay ba điện tích thì hiệu các thế chuẩn cần phải có giá trị 0,15 và 0,1V tương ứng.

Để giữ các thế lí thuyết như vậy trong quá trình điện phân kéo dài cần có các phương pháp phức tạp hơn so với các phương pháp đã xét trước đây vì nếu không khống chế sự phân cực của nồng độ trên catot, thì nó sẽ cản trở bất cứ sự phân chia nào chỉ trừ các sự phân chia gần đúng. Điều chỉnh sự thay đổi thế catot bằng cách giảm đại lượng IR. Nếu như đầu điện phân có dòng điện tương đối lớn thì có thể có sự thay đổi lớn thế catot. Mặt khác, nếu giảm sự thay đổi thế catot bằng cách tiến hành điện phân ở cường độ dòng nhỏ, thì cần quá nhiều thời

gian để tách hoàn toàn kim loại. Lối thoát là lúc đầu điện phân đủ lớn, người ta đặt một thế đủ cao đảm bảo sự đi qua dòng điện và khi bắt đầu sự phân cực nồng độ thì giảm liên tục thế đặt vào để tạo ra thế catot cần thiết cho sự phân chia này. Đáng tiếc là trên cơ sở các xem xét về lí thuyết thì không thể dự đoán sự thay đổi cần thiết thế đặt vào vì có nhiều yếu tố không khống chế được làm ảnh hưởng lên sự tách kết tủa như quá thế và sự thay đổi độ dẫn điện.

Thực vậy, không thể đo sự giảm thế trên các điện cực làm việc vì chỉ xác định được thế chung. Lối thoát là đo thế catot so với một điện cực thứ ba với thế hằng định và biết trước, có nghĩa là so với điện cực so sánh. Thế đặt lên các điện cực làm việc sau đó có thể điều chỉnh sao cho có thể thiết lập được trên catot thế cần thiết so với điện cực so sánh. Phương pháp này gọi là sự điện phân ở thế catot được khống chế.




HÌNH 3.23. Thiết bị dùng cho điện phân ở thế catot được khống chế. Tiếp xúc C được di chuyển liên tục để duy trì thế catot ở mức đã cho.
1 – Điện cực calomen bão hòa. 2 – Điện thế kế. 3 – Catot. 4 – Nguồn dòng điện hằng định. 5 – Anot. 6 – Cầu muối.

Các chi tiết khi thực hiện điện phân ở thế catot được khống chế được mô tả ở cuối của phần này. Bây giờ chỉ cần lưu ý rằng hiệu các thế giữa điện cực so sánh và catot được đo bằng điện thế kế. Thế đặt vào được điều chỉnh bằng bộ phận chia thế sao cho thế catot vẫn ở mức thích hợp cho sự phân chia. Trên hình 3.23 có đưa ra sơ đồ thiết bị để tiến hành điện phân ở thế khống chế của catot. Việc tính thế gần đúng của catot

để phân chia trên thiết bị này được minh họa bằng một ví dụ dẫn ra dưới đây.

*Ví dụ* : Nồng độ ion cadimi và kẽm trong dung dịch gần 0,1mol / l, hãy tính thế của catot (so với điện cực calomen bão hòa) để ở thế này có thể tiến hành sự phân chia các ion này.

Từ bảng ta tìm được thế tiêu chuẩn :

$$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn_{(rắn)},\ E^{o} = -0,76\ V$$

$$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd_{(rắn)},\ E^{o} = -0,40\ V$$

$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg_{(lỏng)} + 2Cl^-$ (KCl bão hòa), $E^{o} = +0,24V$. Nếu cho rằng sự giảm nồng độ cadimi đến $10^{-6}$mol /l là điều kiện cho phép tách định lượng thì để tách được cần thế catot bằng :

$$E = -0,40 - \frac{0,0591}{2}\lg\frac{1}{10^{-6}} = -0,58V$$

Đối với sự kết tủa điện phân cần một thế catot :

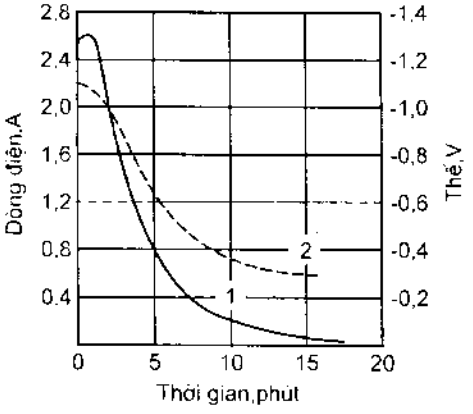
$$E = -0,76 - \frac{0,0591}{2}\lg\frac{1}{10^{-1}} = -0,79V$$

Như vậy nếu thế catot được giữ trong khoảng từ - 0,58 đến -0,79 V (so với điện cực hidro tiêu chuẩn) thì xảy ra sự tách cadimi một cách định lượng. Nếu như chọn thế - 0,70 V thì thế catot so với điện cực calomen bão hòa cần phải bằng :

E (so với đ/c calomen bão hòa) = - 0,70 - (+ 0,24) = - 0,94V

Để giữ thế này cho đoạn AC (Hình 3.23) cần đặt một thế cao hơn đáng kể, thế này phụ thuộc vào thế anot, điện trở của dung dịch và quá thế.

Các dạng thế được biểu diễn trên hình 3.23 có thể làm việc ở thế đặt ban đầu tương đối cao để đảm bảo có cường độ dòng điện cao nhưng trong khi điện phân cần giảm thế đặt ở đoạn AC. Sự giảm thế đến lượt nó sẽ gây ra sự giảm cường độ dòng. Sự tiến dần cường độ dòng điện đến không cho thấy sự kết




HÌNH 3.24. Sự thay đổi thế đặt vào và dòng điện trong thời gian điện phân ở thế catot được khống chế. Đồng được tách ra ở thế catot được khống chế – 0.36 V (so với đ.c calomen bão hòa). Các số liệu thực nghiệm theo : Lingane J. J ; Electroanalytical chemistry. 2ed. New York. Interscience. Publishers. Inc. 1958.
1 – Dòng điện ; 2 – Thế

thúc điện phân. Sự thay đổi cường độ dòng và thế của nguyên tố điện hóa quan sát được trong quá trình điện phân ở thế hằng định của catot được biểu diễn trên hình 3.24. So với các phương pháp điện phân đã mô tả trước đây thì việc thực hiện phép phân tích bằng phương pháp này đòi hỏi một sự chú ý cẩn thận của người đo máy. Thường thì người ta kiểm tra đo thế một cách tự động, trong trường hợp ngược lại cần phải dùng nhiều thời gian cho động tác này, đây là một nhược điểm cơ bản của phương pháp điện phân ở thế catot được khống chế.

### 3.3.2. Ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm

Trong các phương pháp điện khối lượng của phép phân tích, ngoài thế và cường độ dòng điện điều quan trọng là còn phải biết khống chế nhiều điều kiện thực nghiệm khác.

*1. Các yếu tố vật lí gây ảnh hưởng lên các tính chất của kết tủa*

Kết tủa tách ra khi điện phân dùng cho các mục đích phân tích điện khối lượng cần phải bám chặt vào điện cực, mịn và phẳng để khi rửa, sấy và cân thì không xảy ra sự mất mát cơ học khi tương tác với môi trường chung quanh. Các kết tủa cơ học tốt là các kết tủa hạt mịn, sáng ánh kim ; các kết tủa dạng bột, to hạt kém sạch và bám vào điện cực tồi hơn.

B22.B

Các quá trình điện cực cạnh tranh nhau là các yếu tố cơ bản có ảnh hưởng đến các đặc trưng vật lí của các kết tủa như mật độ dòng, nhiệt độ và sự khuấy trộn.

– *Tách khí* : Thường thì trong quá trình kết tủa có tách ra khí, người ta nhận được kết tủa dạng xốp, không đều đặn (đồng nhất). Trong các phản ứng kết tủa catot cần phải quan tâm để ngăn ngừa sự tách ra khí hiđro bằng cách khống chế thế catot hay bằng cách đưa vào các chất *chống phân cực*. Chúng ta đã biết là khi xác định đồng thì ion nitrat được dùng làm chất chống phân cực.

– *Mật độ dòng* : Sự kết tủa điện phân cũng giống như sự kết tủa hóa học, ở đây kích thước tinh thể bị giảm đi với sự tăng lên của tốc độ tạo ra các trung tâm kết tinh, có nghĩa với sự tăng của mật độ dòng. Tuy nhiên trong trường hợp đã cho cần các tinh thể có kích thước nhỏ. Những kết tủa kim loại như vậy là các kết tủa bám chặt, giữ chặt và tạo ra trên điện cực một lớp mạ mỏng.

Cần tránh dùng các mật độ dòng quá cao mặc dầu ở mật độ dòng tương đối cao, người ta thường nhận được các kết quả tốt hơn. Mật độ dòng rất cao thường dẫn đến sự nhận được các kết tủa không điều chỉnh được với độ bền thấp tạo ra trên điện cực cấu trúc có vết nứt từ các vệt riêng biệt. Ngoài ra mật độ dòng rất cao sẽ dẫn đến việc xuất hiện sự phân cực nồng độ và sự tạo ra khí. Thường thì người ta tiến hành công việc điện phân ở mật độ dòng từ 0,01 cho đến 0,1 A $.cm^{-2}$.

– *Sự khuấy trộn* : Nên khuấy trộn dung dịch trong thời gian điện phân vì sẽ tạo thuận lợi cho việc giảm sự phân cực nồng độ.

– *Nhiệt độ* :

Mặc dầu nhiệt độ gây ảnh hưởng một cách đáng kể lên các đặc tính của kết tủa, nhưng việc dự đoán vai trò của nó thực tế không thể làm được. Sự tăng nhiệt độ dẫn đến sự giảm đi phân cực nồng độ do sự tăng linh độ các ion và sự giảm đi độ

nhớt của dung môi. Trong lúc đó, khi tăng nhiệt độ, do sự giảm đi quá thế mà có thể quan sát được sự tăng quá trình tạo ra khí. Có thể xác định chỉ bằng thực nghiệm nhiệt độ tối ưu cho từng quá trình điện phân cụ thể.

*2. Các yếu tố hóa học*

Việc tiến hành có kết quả để xác định kim loại bằng điện phân thường phụ thuộc vào môi trường trong đó xảy ra sự tách kết tủa, đặc biệt vào pH và sự có mặt các chất tạo phức.

*- Ảnh hưởng pH*

Kim loại cần xác định có được tách ra hoàn toàn trên điện cực hay không điều đó còn có thể phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi làm việc với những chất dễ dàng bị khử như các ion đồng (II) hay bạc (I) là các ion dễ dàng được tách một cách định lượng trong môi trường rất axit mà không xuất hiện một khó khăn nào. Khi kết tủa các nguyên tố khó bị khử hơn từ môi trường axit và đồng thời tách ra hiđro, do vậy, khi tách điện phân niken hay cađimi thì cần môi trường trung tính hay kiềm.

Việc khống chế pH một cách cẩn thận có thể cho phép tiến hành phân chia một cách định lượng các cation. Ví dụ, trong các dung dịch axit, đồng dễ tách ra bằng điện phân khỏi niken, cađimi hay kẽm. Thậm chí khi phân cực nồng độ rất cao thì sự thay đổi thế catot sẽ không lớn để gây ra sự cộng kết các kim loại khác. Do quá trình tách hiđro hay khử ion nitrat mà thế catot được ổn định ở mức thấp hơn so với mức để tạo kết tủa các kim loại này.

*+ Ảnh hưởng của các chất tạo phức*

Về mặt thực nghiệm người ta tìm thấy rằng khi tách từ dung dịch các hợp chất tạo phức thì nhiều kim loại tạo ra được các kết tủa mịn hơn hay bám chặt hơn. Các bề mặt kim loại tốt nhất nhận được bằng cách điện phân các dung dịch chứa những lượng lớn các ion xianua hay amoniac. Nguyên nhân của hiện tượng này còn chưa được biết.

Để tách kim loại từ dung dịch phức của nó cần phải đặt một thế dương cao hơn so với khi không có ligan tạo phức. Đại lượng dịch chuyển thế dễ dàng được xác định theo hằng số tạo thành của phức. Các số liệu dẫn ra trong bảng 3.8 cho thấy rằng sự thay đổi thế có thể rất đáng kể hay cần phải lưu ý khi xét khả năng thủy phân hay tách các nguyên tố.

*Bảng 3.8.* ẢNH HƯỞNG NỒNG ĐỘ XIANUA LÊN THẾ CATOT CẦN ĐỂ TÁCH MỘT SỐ KIM LOẠI TỪ CÁC DUNG DỊCH VỚI NỒNG ĐỘ 0,1 M

| *Ion* | *Thế cân bằng đã tính* | | |
|---|---|---|---|
| | *Khi không có CN⁻* | *Khi có CN⁻* | |
| | | *0,1mol /l* | *1mol /l* |
| $Zn^{2+}$ | - 0.79 | - 1.16 | - 1.28 |
| $Cd^{2+}$ | - 0.43 | - 0.81 | - 0.93 |
| $Cu^{2+}$ | + 0.31 | - 0.99 | - 1.15 |
| $Ag^{+}$ | + 0.74 | - 0.38 | - 0.50 |

Ví dụ, trong dung dịch axit có thể dễ dàng tách đồng từ kẽm hay cađimi, trong lúc đó khi có một lượng đáng kể ion xianua thì quan sát có sự tách ra đồng thời cả ba kim loại. Sự dịch chuyển thế đáng kể hơn đối với bạc hay đồng (bảng 3.8) được giải thích bởi độ bền lớn các phức xianua của chúng.

Cũng có khi sự tạo phức chọn lọc cho phép tiến hành tách bằng điện phân các ion kết tủa cùng nhau. Ví dụ, khi phân tích thép thì có thể tách bằng điện phân từ dung dịch chứa photphat và ion florua. Do có độ bền cao của các phức florua và photphat của sắt mà sự khử sắt (II) không quan sát được ngay cả khi sắt có mặt với một lượng lớn.

*3. Các kết tủa anot*

Phần lớn các phương pháp điện khối lượng đều được dựa trên sự khử của ion kim loại. Tuy nhiên trong các mục đích

phân tích người ta cũng dùng các kết tủa tách ra trên anot. Ví dụ, chì có thể được oxi hóa đến đioxit chì trong dung dịch axit nitric :

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 \text{ (rắn)} + 4H^+ + 2e$$

Các tính chất vật lí của kết tủa nhận được cho phép sử dụng nó để làm dạng kết tủa khối lượng khi xác định chì. Tương tự có thể tách ra và cân coban ở dạng $Co_2O_3$.

### 3.3.3. Thiết bị

Thiết bị dùng cho tách điện phân các kim loại cho phân tích bao gồm một nguyên tố điện hóa thích hợp và một nguồn dòng điện hằng định.

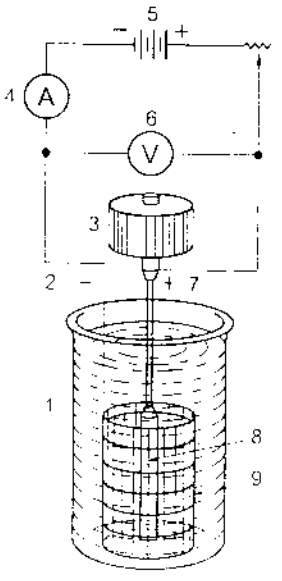
*- Nguyên tố điện hóa*

Trên hình 3.25 có chỉ ra nguyên tố điện hóa dùng để tách kim loại trên điện cực rắn. Người ta thường dùng các cốc cao và để giảm sự phân cực nồng độ người ta dùng máy khuấy cơ học, thường dùng động cơ điện để quay anot.

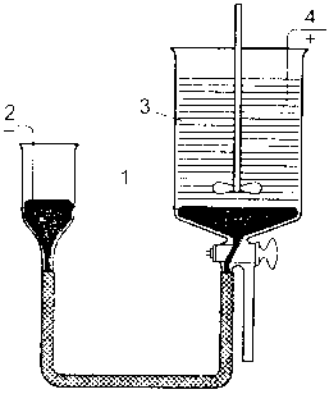
*- Các điện cực*

Người ta thường chế tạo điện cực từ platin nhưng có khi người ta dùng đồng hay hợp kim của nó (đồng thau) và cả các kim loại khác. Ưu thế của các điện cực platin là ở độ trơ tương đối cao và ngoài ra có thể nung nó để làm mất lớp mỡ bám vào điện cực và để loại các hợp chất hữu cơ hay các chất khí gây ảnh hưởng độc hại lên các tính chất vật lí của kết tủa. Một số kim loại (đặc biệt bitmut, kẽm và gali) không thể tách trực tiếp trên bề mặt catot platin mà không làm hư hại bề mặt của nó. Trước khi điện phân dung dịch các kim loại này cần phải phủ trên điện cực platin một lớp đồng bảo vệ.

Không thể sử dụng platin làm anot trong các dung dịch chứa những lượng lớn ion clorua vì thay cho oxi có thể tách ra khí clo gây ra sự oxi hóa điện cực.




HÌNH 3.25 Thiết bị dùng kết tủa kim loại bằng điện phân.
1 – Cốc cao.
2 – Catot.
3 – Động cơ điện.
4 – Ampe kế.
5 – Nguồn dòng điện hằng định (6 – 12 V).
6 – Vôn kế.
7 – Anot.
8 – Anot platin.
9 – Catot dạng lưới.




HÌNH 3.26. Catot thủy ngân dùng để tách ion kim loại từ dung dịch bằng điện phân
1 – Catot thủy ngân.
2 – Dây dẫn.
3 – Dung dịch.
4 – Anot dây.

Trong các dung dịch như vậy để tránh đầu độc anot platin khỏi bị phá hủy người ta thường đưa vào chất để phân cực. Chất hidrazin chủ yếu oxi hóa đến nitơ dùng làm chất để phân cực thích hợp :

$$H_2NNH_2 \rightarrow N_2 \text{ (khí)} + 4H^+ + 4e$$

Người ta thường chế tạo catot ở dạng hình ống lưới có đường kính từ 2 → 3 cm và chiều cao đến 6 cm. Do có diện tích lớn

của bề mặt qua đó dung dịch di chuyển tự do, mà cho phép giảm các hiệu ứng phân cực đến tối thiểu. Có thể làm anot ở dạng hình ống lưới có kích thước nhỏ hơn để nó được đặt vào giữa catot và cả trong dạng dây lò xo lớn hay các bản mỏng.

– *Catot thủy ngân*

Catot thủy ngân thuận tiện để loại các nguyên tố dễ bị khử trong các giai đoạn đầu của phép phân tích. Ví dụ đồng, niken, coban, bạc và cađimi dễ dàng bị khử từ dung dịch chứa các ion nhôm, titan, photphat và các kim loại kiềm. Các kim loại kết tủa bị hòa tan trong thủy ngân, do có quá thế cao của hiđro trên thủy ngân nên ngay ở thế đặt vào cao thì hiđro tách ra rất ít. Thường người ta không thử xác định các kim loại được tách ra trên điện cực thủy ngân. Đơn giản cần phải đuổi nó khỏi dung dịch. Nguyên tố điện hóa với catot thủy ngân được biểu diễn trên hình 3.26.

– *Các nguồn dòng điện*

*+ Tách không cần khống chế thế catot*

Đối với phần lớn các phép xác định kết tủa điện phân người ta dùng thiết bị vẽ ở hình 3.25. Nguồn của dòng điện cố định có thể là acquy, máy phát điện hay máy chỉnh lưu dòng xoay chiều. Để kiểm tra thế đặt vào người ta dùng biến trở, để điều chỉnh cường độ dòng cần thiết và thế đặt vào dùng ampe kế và vôn kế. Có thể lắp từ các dụng cụ này sơ đồ tương tự trong các phòng thí nghiệm, trong công nghiệp người ta chế tạo các thiết bị hoàn chỉnh hơn.

*+ Thiết bị để điện phân ở thế khống chế của catot*

Thiết bị dùng để tiến hành điện phân ở thế khống chế của catot không phức tạp. Trên hình 3.23 có đưa ra sơ đồ có tính nguyên tắc của thiết bị này. Thế của catot được đo so với điện cực calomen bão hòa hay điện cực so sánh bạc clorua bằng một điện kế đơn giản hay một vôn kế đèn. Vôn kế kim bình thường

không thích hợp để đo thế vì khi có dòng điện đáng kể đi qua nó sẽ gây ra sai số đo thế.

Nguồn của dòng điện có thể là acquy hay chỉnh lưu với cấu trúc lọc tốt ở lối ra của dòng cố định. Bộ phận chia thế AB cần phải có công suất dòng điện cao và điện trở không ít hơn 20 hay 30Ω. Các biến trở hình ống tròn có trong nhiều phòng thí nghiệm hoàn toàn thích hợp. Có thể dùng các điện cực mô tả trong các phần trước để làm các điện cực làm việc.

Việc sử dụng thiết bị như vậy đòi hỏi ở người vận hành máy thường xuyên phải chú ý. Dầu điện phân thế đặt vào có thể tương đối cao và thực vậy cường độ dòng lớn. Khi xảy ra điện phân để giữ thế hằng định của catot cần phải giảm liên tục thế đặt vào. Trong thời gian này, nhà hóa học cần phải theo dõi liên tục về công việc của thiết bị. Cũng may là đã có những máy đo tự động gọi là các điện thế kế dùng để duy trì thế catot ở mức hằng định đã cho trong suốt quá trình điện phân. Công nghiệp đã sản xuất được các model khác nhau của điện thế kế.

### 3.3.4. Ứng dụng

*– Các phương pháp điện phân khi cường độ dòng không đổi*

Phương pháp phân tích điện phân không khống chế thế được đặc trưng bằng độ chọn lọc không cao. Mặc dầu có hạn chế nhưng phương pháp này đơn giản khi thực hiện nên có lợi cho nhiều phép xác định thực tế quan trọng. Trong trường hợp chung, phương pháp này cho phép xác định chỉ một cấu tử của dung dịch bị khử dễ hơn ion hidro. Bất cứ vệt chất lạ nào cũng cần loại sơ bộ bằng kết tủa hóa học hay tạo phức chúng với ligan không gây ảnh hưởng lên các tính chất điện hóa của chất cần xác định.

Bằng cách kết tủa ở cường độ dòng cố định trên điện cực thủy ngân ta có thể loại các ion dễ bị khử từ các dung dịch trước khi tiến hành phép phân tích bằng một phương pháp nào

đó. Việc tách sơ bộ các kim loại nặng cản trở phép xác định định lượng các kim loại kiềm là một ví dụ.

Đối với sự điện phân ở cường độ dòng hằng định cần có thiết bị đơn giản hơn so với sự điện phân ở thế catot hằng định.

Trong bảng 3.9 có liệt kê các nguyên tố có thể xác định được bằng phương pháp điện phân khối lượng không cần khống chế thế catot.

***Bảng 3.9.*** CÁC KIM LOẠI XÁC ĐỊNH ĐƯỢC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN KHỐI LƯỢNG.

| *Ion* | *Dạng kết tủa* | *Các điều kiện xác định* |
|---|---|---|
| $Cd^{2+}$ | Cd | Dung dịch kiềm xianua |
| $Co^{2+}$ | Co | Dung dịch amoniac - sunfat |
| $Cu^{2+}$ | Cu | Hỗn hợp $HNO_3$ - $H_2SO_4$ |
| $Fe^{3+}$ | Fe | Dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ |
| $Pb^{2+}$ | $PbO_2$ | Dung dịch $HNO_3$ |
| $Ni^{2+}$ | Ni | Dung dịch amoniac - sunfat |
| $Ag^{+}$ | Ag | Dung dịch xianua |
| $Sn^{2+}$ | Sn | Dung dịch hỗn hợp $(NH_4)_2C_2O_4$ - $H_2C_2O_4$ |
| $Zn^{2+}$ | Zn | Dung dịch amoniac hay dung dịch đặc NaOH. |

– *Các phương pháp điện phân ở thế catot được khống chế**

Phương pháp điện phân ở thế khống chế của catot là một công cụ có hiệu quả của phép phân tích trực tiếp các dung dịch có chứa hỗn hợp các ion kim loại. Việc khống chế thế của điện cực làm việc đảm bảo cho sự phân chia định lượng các nguyên tố với các thế tiêu chuẩn chỉ khác nhau một vài phần mười vôn. Ví dụ Lingein và Djonx đã nghiên cứu phương pháp xác định lần lượt đồng, bitmut, chì và thiếc. Lần đầu tiên ba nguyên

* Phương pháp này lần đầu tiên được đề xuất bởi Sand H.J.S, Trans. Chem. Soc. 91, 373 (1907).

tố có thể tách được từ dung dịch tactrat trung tính. Đầu tiên người ta khử đồng ở thế catot – 0,2V (so với điện cực calomen bão hòa). Catot cùng với kết tủa đồng được cân, đưa trở lại vào dung dịch và kết tủa bitmut ở thế –0,4 V. Sau đó kết tủa định lượng chì bằng cách tăng thế catot đến –0,6 V. Trong quá trình tách các kim loại này thiếc còn lại trong dung dịch ở dạng phức tactrat rất bền. Sau khi tách chì người ta axit hóa dung dịch đủ để phân hủy phức của thiếc do sự liên kết ion tactrat vào dạng axit ít phân li. Sau đó có thể kết tủa thiếc ở thế –0,65 V. Dùng phương pháp này có thể phân tích các dung dịch có chứa cả kẽm và cadimi. Trong trường hợp cuối sau khi tách đồng, bitmut và chì, thêm amoniac vào dung dịch. Sau khi tách ra liên tục và còn cadimi và kẽm. Cuối cùng như trước đây, sau khi axit hóa dung dịch người ta xác định thiếc.

Những sự phân chia như vậy đặc biệt hấp dẫn khi có điện thế kế và điều đó cho phép giảm sự kéo dài phép phân tích.

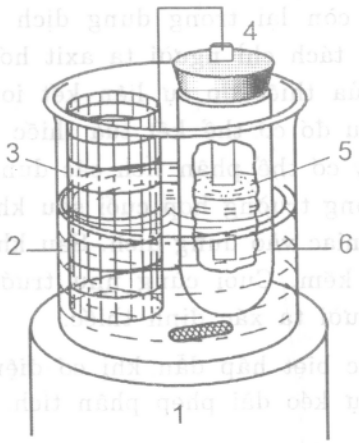
### 3.3.5. Sự tự điện phân hay điện phân bên trong

Cũng có khi thực hiện phép phân tích điện phân khối lượng trong một nguyên tố điện hóa kín. Ở đây không cần có nguồn điện bên ngoài vì kết tủa được tách ra do năng lượng của nguyên tố điện hóa. Ví dụ, ion đồng (II) sẽ tách ra một cách định lượng từ dung dịch trên catot platin nếu như điện cực này được nối với anot kẽm nhúng vào dung dịch của muối này. Có thể hình dung phản ứng xảy ra như sau :

$$Zn_{(rắn)} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu_{(rắn)}$$

Nếu như phản ứng xảy ra trước khi thiết lập cân bằng thì thực tế tất cả ion đồng (II) sẽ được loại khỏi dung dịch. Phương pháp này mang tên gọi là *sự tự điện phân hay điện phân bên trong*, tên gọi tự điện phân thích hợp hơn. Ngoài sự đơn giản trong thiết bị thì ưu thế của phương pháp điện phân bên trong trước phương pháp điện phân thường không cần khống chế thế

catot là có độ chọn lọc tương đối cao. Việc chọn đúng anot cho phép loại trừ sự kết tủa đồng thời nhiều nguyên tố. Ví dụ việc dùng bản chì làm anot cho phép ngăn ngừa ảnh hưởng cản trở của tất cả các kim loại với thế âm hơn so với cặp ion chì – kim loại chì*.




HÌNH 3.27. Thiết bị dùng cho việc xác định điện phân khối lượng đồng bằng phương pháp điện phân trong
1 – Khuấy từ
2 – Dung dịch chứa $Cu^{2+}$
3 – Catot lưới platin
4 – Anot kẽm
5 – Dung dịch $ZnSO_4$
6 – Ống lồng bằng gốm xốp

– *Thiết bị*

Trên hình 3.27 biểu diễn một sơ đồ để xác định đồng bằng phương pháp điện phân bên trong. Đồng được tách ra trên điện cực lưới platin đã được cân trước. Để luân chuyển dung dịch xung quanh catot người ta dùng khuấy từ. Bản kẽm nhúng vào trong dung dịch sunfat kẽm được dùng làm anot. Để ngăn ngừa việc tách đồng trực tiếp lên bản kẽm cần phải cách li anot khỏi dung dịch phân tích nhờ cốc giấy hay cốc gốm xốp. Người ta đổ dung dịch sunfat kẽm hay một chất điện giải khác vào cốc.

Sự điện phân được bắt đầu trong thời điểm nối các điện cực platin và kẽm bằng một dây dẫn bên ngoài và được tiếp tục cho đến khi chưa đạt được sự tách ra hoàn toàn đồng.

Sự quan tâm chủ yếu trong công việc ở phương pháp điện phân bên trong là ma sát trong của nguyên tố vì yếu tố này kiểm tra tốc độ tách kết tủa. Nếu như ma sát rất cao thì để thực hiện phản ứng cần một thời gian rất lớn không thể chấp nhận

* Phương pháp điện phân bên trong lần đầu tiên được Yu. Yu. Luriê đề xuất vào năm 1936.

được. Khó khăn này không xuất hiện trong các phương pháp thường của sự điện phân ở đấy ảnh hưởng của ma sát cao của nguyên tố điện hóa có thể dễ dàng được loại trừ bằng cách tăng thế đặt vào. Trong phương pháp điện phân bên trong có thể đạt được cường độ dòng điện cao do điện trở thấp. Do vậy mà thiết bị cần phải được thiết kế sao cho sự giảm thế ôm phải tối thiểu. Người ta có thể đạt được điều này do sử dụng các điện cực có kích thước lớn khuấy trộn tốt và nồng độ tương đối cao của chất điện giải. Trong các trường hợp lí tưởng sự tách hoàn toàn kết tủa xảy ra ít hơn một giờ nhưng thường thì nó kéo dài vài giờ. Sự kéo dài quá trình tách kết tủa không phải là một nhược điểm nghiêm trọng vì trong công việc người phân tích không cần phải tập trung chú ý.

- *Ứng dụng*

Trong bảng 3.10 có minh họa một số khả năng của phương pháp điện phân bên trong

***Bảng 3.10.*** ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN BÊN TRONG

| *Các nguyên tố cần xác định* | *Anot* | *Các nguyên tố không cản trở phép xác định* |
|---|---|---|
| Ag | Cu, $CuSO_4$ | Cu, Fe, Ni, Zn |
| Cu | Zn, $ZnCl_2$ | Ni, Zn |
| Bi | Mg, $MgCl_2$ | - |
| Pb | Zn, $ZnCl_2$ | Zn |
| Ni | Mg, $MgSO_4$ | - |
| Co | Mg, $NH_4Cl$, HCl | - |
| Cd | Zn, $ZnCl_2$ | Zn |
| Zn | Mg, $NH_4Cl$, HCl | - |

## BÀI TẬP

*1. Người ta tách bitmut trên catot từ dung dịch chứa 0,150 mol/l $BiO^+$ và 0,600M$HClO_4$. Trên anot platin có diện tích 200 $cm^2$ quan sát được sự tách ra oxi ở áp suất 0,800 at. Nguyên tố điện hóa có ma sát 1,30Ω.

a) Hãy tính thế nhiệt động (không có dòng điện) của nguyên tố điện hóa.

b) Hãy tính đại lượng IR nếu cường độ dòng điện là 0,200A.

c) Hãy xác định quá thế $O_2$.

d) Hãy xác định thế đặt chung cần để bắt đầu công việc của nguyên tố điện hóa trong các điều kiện đã chỉ ra.

đ) Thế nào cần phải đặt vào nếu nồng độ $BiO^+$ bằng 0,0800 M ?

**2.** Người ta tách niken trên catot từ dung dịch chứa 0,200 M $Ni^{2+}$ và $HClO_4$ 0,400M. Trên anot platin diện tích $15cm^2$ tách ra oxi ở áp suất 0,800 at. Điện trở của nguyên tố điện hóa 2,10Ω.

a) Hãy tính thế nhiệt động (khi không có dòng điện) của nguyên tố điện hóa.

b) Hãy tính đại lượng IR nếu cho qua dòng điện 0,150A.

c) Hãy xác định quá thế $O_2$.

d) Hãy xác định thế đặt chung cần để bắt đầu làm việc của nguyên tố điện hóa trong các điều kiện đã cho.

đ) Thế nào cần có nếu nồng độ $Ni^{2+}$ bằng 0,100 M ?

***3.** Nên phân chia và xác định bitmut và chì trong dung dịch chứa 0,0800 M $BiO^+$, 0,0500 M $Pb^{2+}$ và 1,00 M $HClO_4$.

a) Người ta cho rằng tiêu chuẩn của việc tách định lượng là sự giảm nồng độ đến $1{,}00.10^{-6}$ M, hãy xác định xem có thể tách các nguyên tố này ở thế catot được khống chế.

b) Nếu như sự phân tách có thể thực hiện được hãy tính thế (so với điện cực calomen bão hòa) trong đó cần duy trì thế catot.

c) Ở thế nào có thể tiến hành phép kết tủa định lượng nguyên tố thứ hai sau khi tách nguyên tố thứ nhất ?

**4.** Cần phân chia, xác định bitmut, đồng và bạc trong một dung dịch chứa 0,0800 M $BiO^+$, 0,242 M $Cu^{2+}$, 0,106 M $Ag^+$ và 1,00 M $HClO_4$.

a) Người ta cho rằng việc phân chia định lượng khi có sự giảm nồng độ đến $1{,}00.10^{-6}$ M, xác định xem có thể phân chia các nguyên tố này ở thế catot được khống chế không ?

b) Nếu sự phân chia có thể được hãy tính thế (so với điện cực calomen bão hòa) trong đó cần duy trì thế catot để tách từng nguyên tố.

c) Ở thế nào cần kết tủa định lượng nguyên tố thứ ba sau khi tách hai nguyên tố đầu ?

*5. Có thể kết tủa các ion halogenua trên anot bạc do kết quả của phản ứng :

$$Ag\ (rắn) + X^- \rightleftharpoons AgX_{(rắn)} + e$$

a) Hãy xác định xem có thể thực hiện sự phân chia định lượng các ion $I^-$ và $Br^-$ từ dung dịch có chứa đến 0,0400 M mỗi ion ở thế khống chế của anot bạc. Tiêu chuẩn tách định lượng hoàn toàn của một ion được xem như có sự giảm nồng độ ban đầu đến $1{,}00.10^{-5}$ M.

b) Về mặt lí thuyết có thể phân chia $I^-$ và $Cl^-$ được không ?

c) Nếu sự phân chia trong trường hợp (a) hay (b) có thể được thì cần phải duy trì thế anot trong khoảng nào (so với điện cực calomen bão hòa) ?

6. Ở thế nào (so với điện cực calomen tiêu chuẩn) thì nồng độ ban đầu của niken giảm xuống đến $1.10^{-5}$ M trong các dung dịch sau :

a) $Ni^{2+}$ trong dung dịch axit $HClO_4$ ?

b) Trong dung dịch với nồng độ cân bằng $CN^-$ bằng 0,0100 M

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Ni_{(rắn)} + 4CN^-,\ E^o = -0{,}82\ V$$

c) Trong dung dịch với nồng độ cân bằng $Y^{4-}$ bằng $1{,}00.10^{-2}$ M. ($Y^{4-}$ – anion EDTA) ?

*7. Ở thế nào của catot (so với điện cực calomen bão hòa) thì nồng độ $Hg^{2+}$ bị giảm xuống đến $1,00.10^{-6}$ M trong các dung dịch sau :

a) Trong dung dịch $Hg^{2+}$ ?

b) Trong dung dịch với nồng độ cân bằng $SCN^-$ bằng 0,100 M ?

$$Hg^{2+} + 2SCN^- \rightleftharpoons Hg(SCN)_2 \text{ (nước)}, \quad K = 1,8.10^7$$

c) Trong dung dịch với nồng độ cân bằng $Br^-$ bằng 0,250 M ?

$$HgBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg_{(lỏng)} + 4Br^-, \quad E^0 = 0,223V$$

*8. Phần catot của thiết bị dùng cho sự điện phân trong (xem hình 3.27 có chứa 50,0ml 0,200 M dung dịch $Cu^{2+}$ và điện cực đồng. Điện cực kẽm được nhúng vào 25,0 ml dung dịch với nồng độ $Zn^{2+}$ $5,00.10^{-4}$ M dùng làm anot. Điện trở của pin : 7,5Ω. Hãy xác định :

a) Thế ban đầu của nguyên tố điện hóa trước khi dòng điện đi qua.

b) Cường độ ban đầu của dòng điện xuất hiện khi nối các điện cực bằng một dây dẫn trong thời gian tức thời.

c) Thế khi giảm nồng độ $Cu^{2+}$ đến $1,00.10^{-5}$ M.

d) Cường độ dòng điện lí thuyết nếu nồng độ của $Cu^{2+}$ được giảm đến $1,00.10^{-5}$ M,điện trở của nguyên tố điện hóa không thay đổi. Có thể quan sát được dòng điện có cường độ cao như vậy không ? Hãy giải thích.

9. Nguyên tố điện hóa dùng cho phương pháp điện phân trong (Hình 3.27) gồm điện cực bạc được nhúng vào 50,00ml dung dịch 0,200M $AgNO_3$ và anot đồng được nhúng vào 20,00ml dung dịch với nồng độ $Cu^{2+}$ bằng $1,00.10^{-4}$ M.Điện trở của nguyên tố điện hóa là 8,0Ω. Hãy xác định :

a) Thế ban đầu của nguyên tố điện hóa trước khi dòng điện đi qua.

b) Thế sau khi giảm nồng độ ion bạc đến $1,00.10^{-3}$ M.

c) Cường độ dòng điện ban đầu xuất hiện khi nối điện cực tức thời.

d) Cường độ dòng điện lí thuyết khi giảm nồng độ $Ag^+$ đến $1,00.10^{-3}$ M.

10. Phần catot của nguyên tô điện hóa dùng cho sự điện phân trong (xem hình 3.27) chứa 100ml dung dịch $Co^{2+}$ với nồng độ 0,100 M và catot coban. Điện cực magie nhúng vào 20,00ml dung dịch với nồng độ $Mg^{2+}$ $1,00.10^{-3}$ M được dùng làm anot. Điện trở của nguyên tố điện hóa 7,5Ω. Hãy xác định :

a) Thế ban đầu của nguyên tố điện hóa này trước khi dòng điện đi qua.

b) Dòng điện khi nối các điện cực tức thời.

c) Thế sau khi giảm nồng độ $Co^{2+}$ đến $1,00.10^{-5}$ M.

d) Cường độ dòng điện lí thuyết nếu nồng độ $Co^{2+}$ bị giảm đến $1,00.10^{-5}$ M còn điện trở của pin điện không thay đổi. Có thể quan sát được dòng điện như thế hay không ? Hãy giải thích.

## 3.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN LƯỢNG

Phép đo điện lượng bao gồm một nhóm các phương pháp dựa trên việc đo lượng điện (đơn vị là culông) cần để có sự biến đổi điện hóa chất cần xác định. Cũng tương tự phương pháp điện phân khối lượng, phép đo điện lượng có ưu thế so với các phương pháp phân tích khác, hệ số tỉ lệ giữa tín hiệu đo được và nồng độ có thể được biểu diễn bằng cách dùng các hằng số vật lí đặc biệt và vì vậy mà trong phép đo điện lượng thường không cần phải tiến hành chuẩn hóa dụng cụ hay chuẩn hóa các dung dịch. Thường thì các phương pháp điện lượng cho các kết quả chính xác hơn so với các phương pháp khối lượng và chuẩn độ ; thường chúng được tiến hành nhanh và thuận tiện. Ngoài ra các phương pháp điện lượng dễ dàng được tự động hóa.

### 3.4.1. Đo điện lượng

- *Các đơn vị :*

Điện lượng được đo trong đơn vị là culông và Faraday. Culông là lượng điện đi qua khi cho qua một dòng điện hằng định 1A trong 1 giây. Như vậy, đối với một dòng điện hằng định có cường độ I (ampe) đi qua trong t giây thì số culông q được xác định bằng phương trình :

$$q = I.t \qquad (3.27)$$

Nếu dòng điện bị thay đổi theo thời gian thì số culông được biểu diễn bằng tích phân :

$$q = \int_0^t I \, . \, dt \qquad (3.28)$$

Faraday là điện lượng gây ra sự biến đổi 1 đương lượng gam hợp chất hóa học ở trên điện cực. Vì 1 đương lượng gam trong các phản ứng oxi hóa - khử tương ứng với các sự biến đổi gây ra bởi sự đi qua một mol electron, nên $1F = 6{,}02.10^{23} \times 1{,}6.10^{-19} = 96.493(C)$.

*Ví dụ :* Dòng điện cố định với cường độ 0,800A được đi qua dung dịch trong vòng 15,2 phút. Hãy tính có bao nhiêu gam đồng được tách ra trên catot và bao nhiêu gam oxi được tách ra ở trên anot, giả thiết rằng chỉ tạo ra hai sản phẩm.

Ta xác định các khối lượng đương lượng từ hai bán phản ứng :

$$Cu^{2+} + 2e \quad \rightleftharpoons \quad Cu \text{ (rắn)}$$

$$2H_2O \quad \rightarrow \quad 4e + O_2 \text{ (khí)} + 4H^+$$

Theo phương trình (3.27) ta tìm được :

Lượng điện = 0,800A.15,2 phút.60 giây/phút = 729,6A.giây

= 729,6 culông

hay $$\frac{729{,}6 \text{ culông}}{96.493 \text{ culông/Faraday}} = 7{,}56.10^{-3} \text{ Faraday}$$

Từ việc xác định Faraday ta rút ra trên catot được tách ra $7,56.10^{-3}$ đương lượng gam đồng, còn trên anot cùng một lượng như vậy đương lượng gam oxi. Vậy :

$$\text{Khối lượng Cu} = 7,56.10^{-3}\ \text{đlg Cu} \cdot \frac{63,0\text{g . Cu/mol}}{2\text{đlg . Cu/mol}}$$

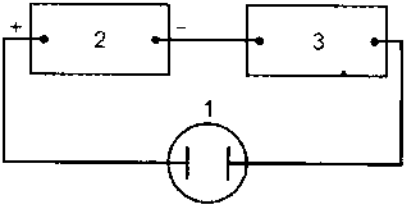
$$= 0,240\ \text{g}$$

$$\text{Khối lượng } O_2 = 7,56.10^{-3}\ \text{đlg } O_2 \cdot \frac{32,0\text{g . } O_2\text{/mol}}{4\text{đlg . } O_2\text{/mol}}$$

$$= 0,0605\ \text{g}$$

*– Thiết bị để đo điện lượng :*

Để đo được chính xác điện lượng người ta dùng các cấu trúc khác nhau thường được mắc nối tiếp với nguồn dòng điện không đổi và pin điện (Hình 3.28).




HÌNH 3.28. Sơ đồ thiết bị dùng cho phép phân tích điện lượng
1 – pin điện ; 2 – Nguồn dòng điện hằng định ; 3 – Cấu trúc để đo q

*– Phép đo điện lượng ở dòng không đổi :*

Trong một số phương pháp điện lượng thì nguồn nuôi đảm bảo cho sự đi qua dòng điện không đổi trong vòng một chu kì xác định của thời gian. Các đại lượng I và t trong phương trình (3.27) được đo độc lập với nhau, cơ nghĩa cấu trúc đo vẽ ở hình (3.28) bao gồm đồng hồ điện để đo thời gian t, điện trở chuẩn được mắc nối tiếp với nguồn nuôi và điện kế để đo sự giảm thế ở điện trở.

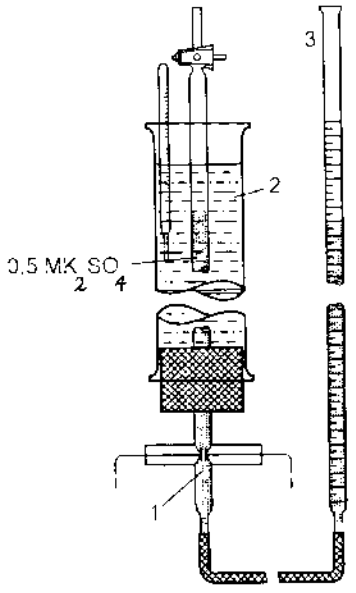
Ta biến đổi phương trình (3.27) bằng cách dùng định luật ôm thành công thức tiện cho việc tính điện lượng q :

$$q = \frac{E}{R} \cdot t$$

Ở đây E : sự giảm thế đo được trên điện trở chuẩn RΩ. Trên hình 3.29 có đưa ra thiết bị bao gồm cả cấu trúc này

– *Điện lượng kế hóa học*

Trong các trường hợp khi cường độ dòng điện được thay đổi theo thời gian, để xác định điện lượng q theo phương trình (3.28) cần các cấu trúc tích phân. Các điện lượng kế hóa học được dùng cho các mục đích này.




HÌNH 3.29. Điện lượng kế Hidro– Oxi
1 – Các điện cực platin
2 – Vỏ áo bằng nước
3 – Buret

Trên hình (3.29) là điện lượng kế hóa học do Lingein thiết kế. Nó bao gồm một ống điều nhiệt với khóa và hai điện cực platin. Ống được nối với buret bằng ống cao su. Ống và cả buret đều được làm đầy bằng dung dịch kali sunfat 0,5M. Khi dòng điện đi qua gây ra sự tách hiđro trên catot và oxi trên anot. Người ta xác định thể tích chung của hai chất khí bằng cách đo chất lỏng bị đẩy ra. Đo nhiệt độ của chất khí bằng nhiệt kế đặt trong vỏ áo bằng nước.

*Ví dụ* : Xác định lượng $Fe^{3+}$ trong dung dịch bằng cách khử định lượng đến $Fe^{2+}$ trên điện cực platin. Khi ngừng không cho dòng điện đi qua điện lượng kế mắc nối tiếp với nguyên tố điện hóa làm việc tạo được 39,3 ml dung dịch hiđro và oxi (nhiệt độ 23°C, áp suất 765mm thủy ngân). Hãy tính khối lượng, (mg) $Fe_2(SO_4)_3$ trong dung dịch.

Việc đưa thể tích các chất khí đến các điều kiện tiêu chuẩn cho ta :

$$V = 39{,}3\text{ml}\,\frac{765\text{mmHg}}{760\text{mmHg}}\cdot\frac{273\text{K}}{296\text{K}} = 36{,}5\text{ ml}$$

Trong điện lượng kế xảy ra các phản ứng sau :

$$4H^+ + 4e \rightarrow 2H_{2(khí)}$$

$$2H_2O \rightarrow O_{2(khí)} + 4H^+ + 4e$$

Như vậy, 4 mol electron tạo thành 3 mol chất khí hay mỗi Faraday tạo ra 0,750 mol chất khí. Do vậy :

$$\text{Số Faraday} = \frac{36,5\,\text{ml chất khí}}{22.400\,\text{ml/mol}} \times \frac{1}{0,750\,\text{mol chất khí/Faraday}} = 2,17.10^{-3}\text{F}$$

$$\text{Khối lượng } Fe_2(SO_4)_3 = 2,17.10^{-3}\ \text{F}\ \frac{1\,\text{đl g}}{\text{F}} \cdot \frac{400\,\text{g}Fe_2(SO_4)_3}{\text{mol}} \times$$

$$\times \frac{1}{2\,\text{đlg/mol}\,Fe_2(SO_4)_3} = 0,435\text{g}$$

Người ta cũng chế tạo các điện lượng kế hóa học khác. Ví dụ một trong các loại điện lượng kế hóa học này, người ta dùng phản ứng oxi hóa điện hóa của ion iođua đến ion triiođua ; ion triiođua tạo ra được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn của natri thiosunfat.

– *Các bộ tích phân điện tử hay cơ điện*

Lượng culông điện trong trường hợp thay đổi dòng điện theo thời gian được ghi lại bằng các bút tự vẽ trên băng giấy.

Diện tích dưới đường cong dòng điện – thời gian có thể được đo bằng máy đo diện tích hay cắt diện tích này bằng kéo và sau đó so sánh khối lượng của nó với khối lượng một mảnh giản đồ của một diện tích đã biết.

Công nghiệp đã sản xuất được các bộ tích phân điện tử khác nhau hay cơ điện khác nhau dùng để tích phân cường độ dòng điện, có nghĩa để đo lượng điện.

### 3.4.2. Các phương pháp đo điện lượng

Trong phép phân tích điện lượng người ta dùng hai cách được chấp nhận chung. Cách thứ nhất là : thế của điện cực

làm việc được giữ hằng định ở mức đảm bảo cho sự oxi hóa hay khử định lượng chất cần xác định. Ở thế này trên điện cực không cần phải xảy ra các phản ứng thứ hai với sự tham gia của dung môi hay các cấu tử hoạt động điện hóa của mẫu. Trong trường hợp này đầu tiên cho đi qua một dòng điện có cường độ cao, nó giảm nhanh, thực tế cho đến không, trong thời điểm khi chất phân tích được loại bỏ khỏi dung dịch (xem hình 3.24). Điện lượng cần để biến đổi điện hóa chất phân tích được đo nhờ điện lượng kế hóa học hay bằng cách lập tích phân đường cong dòng điện – thời gian. Bản chất của phương pháp thứ hai là : người ta cho dòng điện hằng định qua dung dịch phân tích cho đến khi chỉ thị không chỉ ra sự kết thúc phản ứng. Điện lượng cần để đạt được điểm cuối được tính theo cường độ dòng điện và thời gian cho qua. Phương pháp thứ hai được dùng rộng rãi hơn phương pháp thứ nhất. Người ta thường gọi nó là phương pháp chuẩn độ điện lượng.

Yêu cầu cơ bản áp dụng cho tất cả các phương pháp điện lượng là : sự biến đổi chất xác định phải được xảy ra với hiệu suất 100% theo dòng điện. Điều này có nghĩa rằng mỗi Faraday điện cần phải gây ra sự thay đổi hóa học của một đương lượng gam của chất cần xác định. Tuy nhiên, đòi hỏi này không có nghĩa rằng chất xác định cần phải tham gia trực tiếp vào phản ứng điện cực. Thực vậy cũng không hiếm trường hợp khi chất xác định hoàn toàn hay từng phần tham gia vào phản ứng là thứ cấp so với phản ứng điện cực. Ví dụ khi oxi hóa sắt (II) trên anot platin đầu tiên tất cả dòng điện tạo ra bởi phản ứng :

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

Khi giảm nồng độ sắt (II) thì sự phân cực nồng độ có thể gây ra sự tăng thế anot cho đến giá trị ở đó có thể xay ra quá trình cạnh tranh phân hủy nước :

$$2H_2O \rightleftharpoons O_{2(khí)} + 4H^+ + 4e$$



19PTLYHOA B

Trong trường hợp này dòng điện cần cho sự oxi hóa định lượng sắt (II) sẽ cao hơn đáng kể dòng điện lí thuyết. Để loại trừ sai số, có thể cần đưa vào đầu điện phân một lượng thừa xêri (III). Ion này bị oxi hóa ở thế anot thấp hơn so với nước :

$$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e$$

Các ion xêri (IV) tạo được khuếch tán nhanh tới bề mặt điện cực và oxi hóa một lượng tương đương sắt (II) :

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Kết quả sự oxi hóa điện hóa sắt (II) xảy ra với hiệu suất 100% theo dòng điện mặc dầu chỉ một phần của sắt (II) bị oxi hóa trực tiếp trên bề mặt của điện cực.

Để làm ví dụ khác của sự tham gia chất cần xác định trong quá trình thứ hai có thể xét phương pháp xác định điện lượng ion clorua. Trong phương pháp này khi phân cực anot bạc phát sinh ra các ion clorua, chúng khuếch tán vào dung dịch và các ion clorua được kết tủa. Sự biến đổi các ion clorua xảy ra với hiệu suất 100% theo dòng điện mặc dầu chúng không chịu sự oxi hóa và khử trên điện cực.

### 3.4.3. Phép đo điện lượng ở thế hằng định của điện cực

Các phương pháp điện lượng ở thế khống chế của điện cực lần đầu tiên được Khiling đề xuất năm 1942 và tiếp tục được Lingein và các tác giả khác nghiên cứu. Các phương pháp làm việc tương tự các phương pháp đã được mô tả trước đây đối với phương pháp điện phân khối lượng ở thế khống chế (xem phần trước). Sự khác nhau giữa hai phương pháp này chỉ là ở chỗ trong phép đo điện lượng người ta đo điện lượng chứ không phải khối lượng kết tủa tách ra trên điện cực. Khác với chuẩn độ điện lượng trên điện cực làm việc cần phải xảy ra một phản ứng duy nhất nhưng chất cần xác định không nhất thiết cần phải trực tiếp tham gia trong phản ứng đó.

*1. Các thiết bị và phương pháp đo*

Trong phương pháp phân tích điện lượng ở thế khống chế để duy trì thế của điện cực làm việc ở một mức xác định thường cần điện thế kế. Cũng có khi không cần điện thế kế, trong các trường hợp này khi không có thế đặt chung trên nguyên tố điện hóa cần phải có giá trị sao cho thế của điện cực làm việc thấp hơn một mức cực đại nào đó ở đấy có thể xảy ra các phản ứng cạnh tranh. Bất cứ trường hợp nào trong các trường hợp đã mô tả đều quan sát được sự thay đổi dòng điện theo thời gian (hình 3.24), để xác định điện lượng người ta lấy tích phân đường cong dòng điện – thời gian.

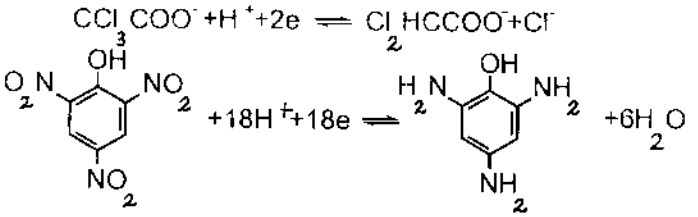
*2. Ứng dụng của phương pháp đo điện lượng ở thế khống chế*

Phương pháp điện lượng ở thế khống chế có tất cả các ưu điểm của phương pháp phân tích điện phân khối lượng ở thế catot được khống chế, ngoài ra loại trừ được các khó khăn có liên quan đến sự cần thiết phải cân sản phẩm của phản ứng điện cực. Do vậy mà phương pháp điện lượng được áp dụng trong các trường hợp khi tạo được các kết tủa không thuận lợi để cân và cả khi phản ứng điện cực xảy ra không tạo kết tủa. Ví dụ asen có thể xác định bằng phương pháp điện lượng theo phản ứng oxi hóa điện hóa của axit asenic $H_3AsO_3$ đến axit $H_3AsO_4$ trên anot platin. Tương tự có thể thực hiện sự oxi hóa sắt (II) đến sắt (III) ở thế anot khống chế. Có thể xác định cả các nguyên tố khác có khả năng tồn tại ở nhiều mức oxi hóa.

Trong phương pháp điện lượng để làm điện cực làm việc người ta đã dùng có hiệu quả catot thủy ngân, nó không thuận tiện cho phương pháp điện phân khối lượng. Người ta đã mô tả các phương pháp rất tốt để xác định chì khi có cađimi, đồng khi có bitmut và niken khi có coban với sự sử dụng điện cực thủy ngân.

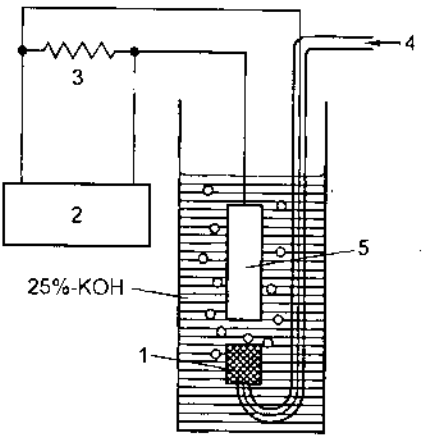
Phương pháp điện lượng ở thế được khống chế cho phép xác định cả các hợp chất hữu cơ. Ví dụ, Meitex.T và Meitex.L đã

cho thấy rằng tricloaxetic và picrinovic axit được khử một cách định lượng trên catot thủy ngân ở thế khống chế tương ứng :



Có thể xác định các hợp chất này bằng phương pháp điện lượng với sai số không vượt quá một vài phần nghìn.

Người ta thường dùng các phương pháp điện lượng ở thế khống chế để kiểm tra liên tục thành phần của dòng khí hay chất lỏng. Một ví dụ quan trọng có thể đưa ra là phương pháp xác định các nồng độ nhỏ của oxi trong các chất khí hay các chất lỏng. Trên hình 3.30 có đưa ra sơ đồ của máy.




HÌNH 3.30. Máy dùng để xác định liên tục hàm lượng $O_2$ trong dòng khí
1 – Bộ phận làm sủi bọt có khía và điện cực
2 – Bút tự vẽ milivôn.
3 – Điện trở chuẩn.
4 – Dòng chất khí phân tích.
5 – Điện cực cađimi.

Catot là một điện cực bạc có khía, đồng thời nó là bộ phận làm sủi bọt. Điều này cho phép nhận được các bọt khí nhỏ của chất khí phân tích và đồng thời khử một cách định lượng oxi trong phản ứng :

$$O_{2\ (khí)} + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$$

Anot là một bản cađimi lớn trên đó xảy ra phản ứng :

$$Cd_{(rắn)} + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_{2\ (rắn)} + 2e$$

Ta lưu ý rằng ở đây tạo ra một nguyên tố điện hóa và vì vậy mà không cần phải đặt lên nguyên tố điện hóa một thế bên ngoài. Dòng điện xuất hiện trong nguyên tố điện hóa đi qua điện trở chuẩn, người ta ghi sự giảm thế trên đó nhờ một bút tự vẽ milivôn. Có thể tính nồng độ của oxi bằng cách xác định điện lượng theo phương trình (3.28). Nếu chuẩn hóa giản đồ của bút tự vẽ theo oxi thì trên đó có thể tính tức thời các kết quả phân tích. Máy thích hợp cho việc xác định oxi trong khoảng từ 0,01% → 1%.

### 3.4.4. Chuẩn độ điện lượng

Phương pháp chuẩn độ điện lượng được dựa trên phản ứng tương tác của chất cần xác định với chất chuẩn điện sinh ra. Trong một số trường hợp phản ứng điện cực có thể chỉ được dùng để nhận được chất chuẩn như đã được chỉ ra trên ví dụ chuẩn độ điện lượng các ion clorua bằng các ion bạc sinh điện. Trong các trường hợp khác chất cần xác định có thể tham gia trực tiếp trong quá trình điện cực trên điện cực phát điện. Ví dụ trong phương pháp xác định điện lượng sắt, các ion sắt (II) bị oxi hóa từng phần bởi ion Ce (IV) sinh điện và trực tiếp từng phần ở trên điện cực. Trong bất kì điều kiện nào thì quá trình tổng cần phải xảy ra sao cho sự biến đổi hóa học của chất cần xác định xảy ra với hiệu suất 100% theo dòng điện.

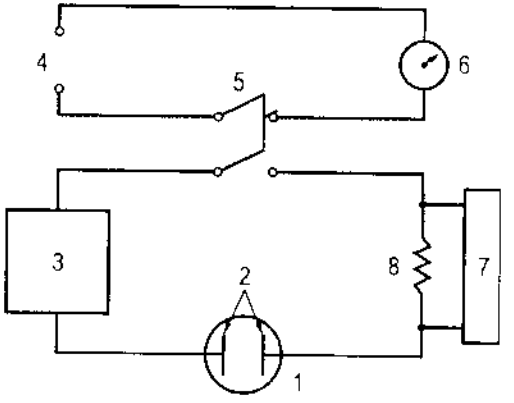
Khác với phương pháp đo điện lượng ở thế điện cực được khống chế, trong quá trình chuẩn độ điện lượng cần duy trì cẩn thận cường độ dòng điện hằng định đã cho. Tích số của cường độ dòng điện (ampe) nhân cho thời gian (giây) cần để đạt được điểm tương đương cho ta số đương lượng gam cần tìm của chất cần xác định. Việc tiến hành các thao tác ở cường độ dòng điện hằng định không đảm bảo sự oxi hóa hay sự khử định lượng chất cần xác định trực tiếp trên bề mặt của điện cực. Do có sự giảm dần hàm lượng chất cần xác định trong dung dịch mà không tránh khỏi việc xuất hiện sự phân cực nồng độ. Nếu cường độ dòng điện được duy trì hằng định thì thế của điện cực có thể tăng lên. Nhưng chừng nào mà thế chưa tăng đến mức để có sự tạo ra thuốc thử có khả năng

tương tác với chất cần xác định thì hiệu suất dòng điện sẽ bé hơn 100%. Như vậy trong chuẩn độ điện lượng thì chất xác định từng phần (và thường là hoàn toàn) tham gia vào phản ứng không phải ở bề mặt của điện cực làm việc.

Trong phép chuẩn độ điện lượng, cũng như trong phần lớn các phương pháp phân tích chuẩn độ cần phải xác định điểm tương đương của phản ứng hóa học. Phần lớn các phương pháp ghi nhận điểm cuối được dùng trong các phương pháp chuẩn độ đều thuận tiện cho phép chuẩn độ điện lượng : Người ta dùng có hiệu quả những cách chỉ thị bằng mắt, bằng cách đo điện thế, đo ampe và đo độ dẫn điện.

Sự tương tự giữa các phương pháp chuẩn độ cổ điển và phương pháp chuẩn độ điện lượng chính là ở sự cần thiết phải ghi được điểm cuối chuẩn độ. Trong cả hai trường hợp người ta tính lượng chất cần xác định xuất phát từ lượng thuốc thử tiêu tốn cho sự chuẩn độ : trong một trường hợp – từ thể tích dung dịch tiêu chuẩn của chất chuẩn, còn trong một trường hợp khác – từ điện lượng. Các yêu cầu cần cho các phản ứng vẫn như nhau, đó là phản ứng phải cần xảy ra nhanh, thực tế cho đến cuối cùng và không bị phức tạp hóa bởi các quá trình phụ.

Cần so sánh phương pháp chuẩn độ cổ điển và phương pháp chuẩn độ điện lượng theo quan điểm cấu tạo thiết bị và phương pháp làm việc. Trên hình 3.31 có đưa ra sơ




HÌNH 3.31. Sơ đồ có tính nguyên tắc của thiết bị dùng cho phép chuẩn độ điện lượng. 1 – Bình chuẩn độ ; 2 – Các điện cực ; 3 – Nguồn dòng điện hằng định ; 4 – Nguồn dòng điện biến đổi (110V) ; 5 – Đảo điện ; 6 – Đồng hồ điện ; 7 – Điện thế kế ; 8 – Điện trở chuẩn.

đồ thiết bị để chuẩn độ điện lượng. Nó bao gồm một nguồn dòng điện hằng định, một đồng hồ điện, một đảo điện để mắc đồng hồ điện, mạch phát điện và cả cấu trúc để đo cường độ dòng. Có thể đưa ra sự tương tự giữa nguồn dòng điện hằng định và cường độ dòng (một mặt), chất chuẩn và nồng độ chuẩn của nó (mặt khác). Đồng hồ điện và đảo điện phù hợp với burét : đảo điện thực hiện vai trò của khóa buret. Trong những giai đoạn đầu của chuẩn độ điện lượng người ta đóng đảo điện ở một thời gian dài hơn, tuy nhiên khi tiến gần đến điểm cuối người ta thêm "thuốc thử" từng phần nhỏ bằng cách đóng đảo điện ở một thời gian ngắn hơn. Sự giống nhau với sự làm việc của buret là tất nhiên.

Phương pháp chuẩn độ điện lượng có nhiều ưu điểm so với phương pháp chuẩn độ cổ điển. Ưu điểm cơ bản trong các ưu điểm này là không có các vấn đề liên quan đến việc chuẩn bị, chuẩn hóa và bảo quản các dung dịch chuẩn. Ưu điểm này đặc biệt rõ khi làm việc với các thuốc thử kém bền như clo, brom hay titan (II). Do có độ bền nhỏ các thuốc thử này không được dùng thuận lợi để làm các chất chuẩn trong các phương pháp chuẩn độ cổ điển. Trong phương pháp chuẩn độ điện lượng việc ứng dụng chúng không gây ra những khó khăn vì thực tế chúng tham gia phản ứng trực tiếp trong thời điểm tạo ra.

Các ưu điểm của phương pháp chuẩn độ điện lượng cũng thể hiện rõ trong các trường hợp khi tiến hành phân tích cần một lượng nhỏ của thuốc thử. Bằng cách điều chỉnh cường độ dòng điện có thể dễ dàng và với độ chính xác cao đưa vào dung dịch những phần không lớn của thuốc thử trong lúc đó thì trong các phương pháp chuẩn độ cổ điển sự định lượng các thể tích nhỏ ngay cả các dung dịch rất loãng dẫn đến các sai số đáng kể.

Cùng một nguồn dòng điện hằng định có thể dùng để sinh ra các chất chuẩn cho phép chuẩn độ kết tủa, oxi hóa – khử và axit – bazơ. Ngoài ra, quá trình chuẩn độ điện lượng được

tự động hóa không phức tạp vì dễ dàng kiểm tra cường độ dòng điện.

Trong phương pháp chuẩn độ điện lượng có năm nguồn sai số có thể có :

1) Sự thay đổi cường độ dòng điện trong quá trình điện phân.

2) Có sự đi lệch của quá trình khỏi hiệu suất 100% theo dòng điện.

3) Các sai số trong phép đo cường độ dòng.

4) Các sai số trong phép đo thời gian.

5) Sai số chỉ thị của phép chuẩn độ gây ra do sự không trùng điểm tương đương và điểm cuối chuẩn độ. Sự không trùng này là đặc trưng cho tất cả các phương pháp chuẩn độ. Nếu như sai số chỉ thị là yếu tố chủ yếu thì cả hai phương pháp so sánh được với nhau về độ tin cậy của các kết quả nhận được.

Các thiết bị bình thường cho phép duy trì giá trị hằng định của cường độ dòng trong các giới hạn từ 0,2 - 0,5% (tương đối), việc sử dụng các thiết bị phức tạp hơn cho phép giảm đại lượng này đến 0,01% (tương đối). Như vậy, các sai số xuất hiện do sự thăng giáng cường độ dòng thường không lớn.

Mặc dầu việc tính các sai số ngẫu nhiên có liên quan đến sự phá vỡ có thể có của đường đi của quá trình điện cực là khó khăn, sự lệch khỏi hiệu suất 100% theo dòng điện thường không phải là một yếu tố xác định độ chính xác của phép chuẩn độ điện lượng.

Việc đo cường độ dòng có thể được thực hiện rất chính xác. Thậm chí những dòng điện không lớn cũng không khó đo với sai số không lớn hơn 0,01%. Sai số khi đo thời gian thường là yếu tố làm hạn chế độ chính xác của các kết quả chuẩn độ điện lượng. Tuy nhiên các đồng hồ điện có chất lượng cao cho phép giảm sai số tương đối đo thời gian cho đến 0,1% hay thấp hơn.

Tổng hợp lại những điều đã trình bày ta thấy rằng phép đo cường độ dòng điện và thời gian trong quá trình chuẩn độ điện lượng được thực hiện với độ chính xác bằng hay cao hơn trong các phép đo thể tích chất chuẩn và nồng độ chuẩn của nó trong các phương pháp chuẩn độ cổ điển, đặc biệt nếu như trong khi chuẩn độ tiêu tốn những lượng nhỏ của chất chuẩn. Tuy nhiên, thường thì độ chính xác của các kết quả chuẩn độ điện lượng bị giới hạn không chỉ bởi các sai số đo cường độ dòng điện và thời gian mà bởi đại lượng sai số chỉ thị chuẩn độ ; trong các trường hợp như vậy cả hai phương pháp là tương đương.

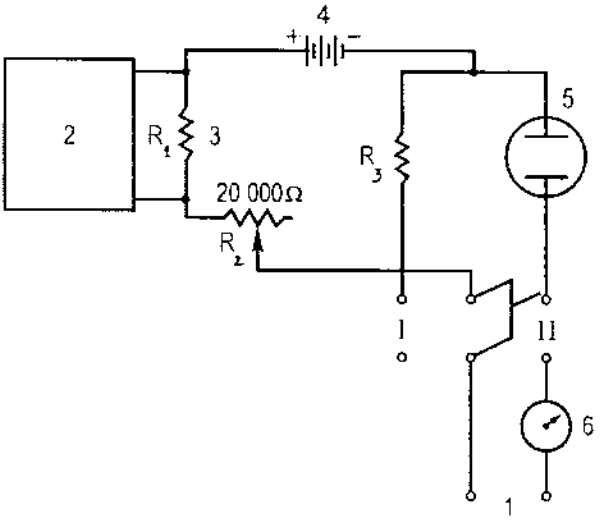
*1. Thiết bị và phương pháp đo*

Các thiết bị dùng cho phép chuẩn độ điện lượng có thể đơn giản hơn nhiều so với các thiết bị được dùng trong phép đo điện lượng ở thế được khống chế. Sơ đồ có tính nguyên tắc dùng cho chuẩn độ điện lượng (Hình 3.31) được xét dưới đây.

– *Các nguồn dòng điện hằng định* : Trong tài liệu có mô tả nhiều nguồn dòng điện hằng định được dùng trong phép chuẩn độ điện lượng. Chúng khác nhau một cách đáng kể về cấu trúc phức tạp và các đặc tính làm việc. Chúng ta chỉ xét cấu trúc đơn giản nhất của nguồn dòng điện hằng định có khả năng cho dòng điện cỡ 20 $\mu$A và duy trì nó hằng định với độ chính xác đến 0,5%. Các cấu trúc đảm bảo cho dòng điện 1A hay cao hơn với sự thăng giáng không quá 0,01% trong thời gian làm việc là các cấu trúc phức tạp hơn đáng kể.

Sơ đồ một nguồn dòng điện hằng định được vẽ ở hình 3.32.

Dòng điện từ hai hay nhiều acquy có dung lượng cao (45V) đi qua điện trở chuẩn được chuẩn hóa $R_1$. Người ta đo sự giảm thế ở điện trở $R_1$ nhờ một điện thế kế mắc song song. Dùng định luật Ôm người ta chọn đại lượng $R_1$ sao cho $IR_1$ gần 1V. Trong những điều kiện như vậy để đo đủ chính xác cường độ dòng điện ta có thể dùng một điện thế kế tương đối đơn giản. Điện trở biến đổi $R_2$ có đại lượng cực đại khoảng 20.000Ω.




HÌNH 3.32. Thiết bị đơn giản dùng cho phép chuẩn độ điện lượng
1 - Nguồn dòng điện biến đổi (110V) ; 2 - Điện thế kế để đo dòng điện ;
3 - điện trở chuẩn $R_1$ ; 4 - Acquy (90 - 180V) ; 5 - Pin điện ; 6 - Đồng hồ điện.

Nếu đóng mạch bằng cách để đảo điện ở vị trí II thì dòng điện đi qua nguyên tố điện hóa bằng :

$$I = \frac{E_{acquy} + E_{n.t.đ.h}}{R_1 + R_2 + R_{acquy} + R_{n.t.đ.h}}$$

Ở đây $E_{acquy}$ là thế đặt bên ngoài, $E_{n.t.đ.h}$ là hiệu các thế giữa catot và anot trong pin điện với sự tính đến quá thế trên các điện cực và thế tiếp xúc lỏng. Các điện trở của acquy và nguyên tố điện hóa được kí hiệu tương ứng là $R_{acquy}$ và $R_{n.t.đ.h}$.

Nếu như dòng điện chạy qua không quá lớn thì thế của nguyên tố khô trong một thời gian ngắn vẫn là hằng định. Như vậy với độ tin cậy có thể giả thiết rằng $E_{acquy}$ (và cả $R_{acquy}$) không bị thay đổi theo thời gian trong quá trình chuẩn độ. Thực vậy, sự thay đổi cường độ dòng điện I chỉ có thể gây ra do sự thay đổi $R_{acquy}$ và $E_{acquy}$. Tuy nhiên, thường thì $R_{n.t.đ.h}$

là một đại lượng cỡ từ 10 → 20Ω, lúc đó $R_2$ đạt giá trị 10.000Ω. Do vậy, nếu $R_{pin}$ bị thay đổi đến 10Ω thì xác suất để dòng điện bị thay đổi không quá sai số tương đối 0,1%.

Sự thay đổi đại lượng $E_{n.l.d.h}$ khi chuẩn độ thường gây ảnh hưởng lớn nhất lên sự thay đổi ngay cả chỉ với 0,5V. Điều đó gây ra sự thay đổi cường độ dòng điện từ 0,5 – 0,6% nếu thế bên ngoài là 90V và chỉ có 0,3% nếu thế bên ngoài là 180V. Thực tế đã cho thấy để không vượt ra ngoài các giới hạn đã nói về sai số khi làm việc với những nguồn như vậy của dòng điện cần phải đảm bảo cung cấp dòng điện liên tục ở mức độ nhất định. Để làm được điều đó khi nào ngắt nguyên tố điện hóa thì đảo điện (xem hình 3.32) được đưa vào mạch có điện trở $R_3$ mà giá trị của nó được so sánh với giá trị $R_{n.l.d.h}$

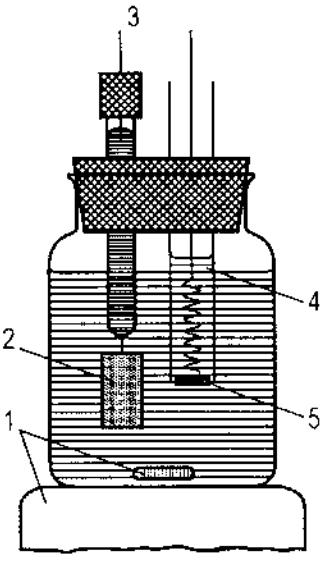
– *Đo thời gian :* Thời gian điện phân trong quá trình chuẩn độ tốt hơn nên đo bằng đồng hồ điện để ở trạng thái làm việc bằng chính đảo điện đã được dùng để đóng nguyên tố điện hóa. Để tiến hành chuẩn độ thường phải cần từ 100 đến 500 giây. Cần đo thời gian với độ chính xác đến một vài phần mười giây. Đồng hồ điện bình thường không hoàn toàn thỏa mãn nhu cầu này vì do tính trơ của động cơ điện mà quan sát được sự chậm trễ khi đóng mạch lúc bắt đầu chuẩn độ và khi ngắt mạch vào cuối chuẩn độ. Mặc dầu sai số trong một lần đóng – mở mạch có thể là nhỏ, trong quá trình chuẩn độ có nhiều thao tác như vậy có thể tích lũy được một sai số đáng kể. Các đồng hồ đo giây với sự điều chỉnh điện từ tự động sẽ loại được những nhược điểm này nhưng chúng đắt hơn đáng kể các đồng hồ bấm giờ.

Khi làm việc với các đồng hồ điện thì các sai số có thể liên quan đến sự thay đổi tần số dòng biến đổi (110V) được dùng cho công việc của chúng. Các sai số này thường lộ rõ nếu cần độ chính xác của phép đo cao hơn 0,2% (tương đối).

– *Nguyên tố điện hóa dùng cho phép chuẩn độ điện lượng :* Nguyên tố điện hóa bình thường dùng cho phép chuẩn độ điện

lượng chỉ ra ở hình 3.33. Nguyên tố điện hóa này gồm một điện cực phát điện trên đó tạo ra chất chuẩn và một điện cực phụ (điện cực so sánh). Điện cực phát điện cần phải có bề mặt tương đối lớn. Người ta thường chế tạo nó ở dạng bản hình chữ nhật hay dây lò xo từ dây platin, thường dùng điện cực lưới như vẽ ở hình 3.25.

Những sản phẩm tạo ra trên điện cực phụ có thể làm phức tạp hóa quá trình chuẩn độ. Ví dụ, quá trình phát sinh anot chất chuẩn oxi hóa thường được kèm theo sự tạo ra hiđro trên catot. Nếu hiđro tạo ra không loại trừ, nó sẽ tương tác với chất chuẩn – chất oxi hóa. Để tránh được các sai số có thể có thì người ta cách li điện cực phụ nhờ đĩa từ thủy tinh đã thiêu kết hay nhờ một màng xốp.



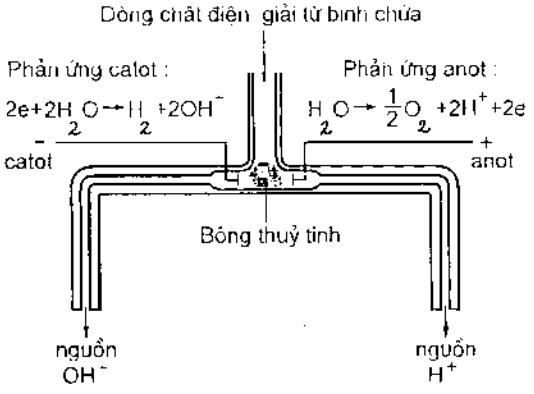

HÌNH 3.33. Nguyên tố điện hóa bình thường dùng cho phép chuẩn độ điện lượng
1 – Khuấy từ
2 – Điện cực phát điện
3 – Các tiếp xúc nối với nguồn dòng điện hằng định
4 – Dung dịch chất điện giải
5 – Đĩa từ thủy tinh đã thiêu kết

*– Sự phát sinh bên ngoài của chất chuẩn :*

Có khi phương pháp chuẩn độ điện lượng không thể dùng được do trên điện cực phát sinh các cấu tử lạ của dung dịch tham gia vào phản ứng. Ví dụ, chuẩn độ điện lượng các axit được thực hiện nhờ bazơ sinh ra trên catot :

$$2e + 2H_2O \rightleftharpoons H_2 \text{ (khí)} + 2OH^-$$

Khi có các vết dễ bị khử thì có các phản ứng khác có thể xảy ra trên điện cực phát sinh. Kết quả sẽ quan sát sự lệch




HÌNH 3.34. Nguyên tố điện hóa cho sự phát sinh bên ngoài các axit và các bazơ

khỏi hiệu suất 100% theo dòng điện. Để giải quyết vấn đề này người ta đưa ra các cấu trúc khác nhau. Trên hình 3.34 có đưa ra sơ đồ có tính nguyên tắc của một cấu trúc do De Phorđ, Pittx và Đjonx đề xuất. Trong quá trình điện phân chất điện phân (ví dụ, natri sunfat) chảy qua ống với tốc độ 0,2 ml/giây. Các ion hiđro tạo được trên anot được rửa trôi xuống dưới theo một nhánh của ống cùng với một lượng tương đương các ion sunfat, các ion hiđroxil tạo ra trên catot được di chuyển theo một nhánh khác của ống. Thiết bị được cấu tạo sao cho trong thời điểm ngắt dòng điện điện phân dòng chất điện giải dừng lại và mở hệ rửa để rửa phần chất chuẩn trong bình để chuẩn độ.

Cả hai phản ứng điện cực nói đến trong ví dụ này xảy ra với hiệu suất 100% theo dòng điện, do vậy dùng dung dịch chảy ra từ nhánh trái của ống có thể chuẩn độ các axit và bằng dung dịch chảy ra từ phần phải chuẩn độ các bazơ. Để chuẩn độ các axit hay bazơ khác nhau trong khoảng từ 0,2 đến 2 mili đương lượng gam thì dòng điện phát sinh 250 mA là đủ. Có thể xác định điểm cuối chuẩn độ bằng điện thế nhờ một đôi : một điện cực thủy tinh, một điện cực calomen. Thiết bị này thuận tiện để tạo ra iot từ dung dịch chứa các ion iođua.

*2. Ứng dụng phương pháp chuẩn độ điện lượng*

Các phương pháp chuẩn độ điện lượng được nghiên cứu đối với tất cả các loại phản ứng được dùng trong phân tích chuẩn độ. Các ví dụ điển hình có dẫn ra trong các phần sau :

- *Chuẩn độ axit - bazơ* : Có thể chuẩn độ với độ chính xác cao các axit yếu và các axit mạnh bằng các ion hiđroxil sinh điện. Trong phần lớn các phương pháp thuận tiện và có ứng dụng thực tế, người ta dùng sự phát sinh bên trong của các ion hiđroxil trên catot platin. Trong các trường hợp này cần phải cách li anot platin nhờ giản đồ thích hợp (xem hình 3.33) để loại trừ ảnh hưởng cản trở có thể có của các ion hiđro tạo được trên anot. Một phương pháp khác là đưa vào trong dung dịch phân tích các ion clorua hay bromua và dùng dây bạc làm anot. Trong trường hợp này trên điện cực xảy ra phản ứng :

$$Ag_{(rắn)} + Br^- \rightleftharpoons AgBr_{(rắn)} + e$$

Rõ ràng rằng sản phẩm của phản ứng anot không cản trở sự xảy ra phản ứng axit - bazơ.

Để ghi lại điểm cuối chuẩn độ có thể dùng cách chỉ thị bằng mắt và cả cách chỉ thị điện thế. Khi xác định điểm tương đương, phương pháp này cũng xuất hiện các phức tạp như trong phương pháp chuẩn độ axit - bazơ cổ điển. Ưu điểm cơ bản của phương pháp chuẩn độ điện lượng là ở chỗ giảm được các khó khăn gây ra do sự có mặt các ion cacbonat trong dung dịch. Chỉ cần loại sơ bộ cacbon đioxit từ dung dịch phân tích bằng cách thổi khí không chứa cacbon đioxit. Như vậy, trong phương pháp này không cần thiết phải điều chế và giữ các dung dịch kiềm chuẩn không chứa vết natri cacbonat.

Có thể tiến hành phép chuẩn độ điện lượng các bazơ mạnh và yếu nhờ các ion hiđro sinh ra trên anot platin :

$$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 \text{ (khí)} + 2H^+ + 2e$$

Có thể dùng sự phát sinh bên trong và bên ngoài các ion hiđro. Trong trường hợp phát sinh bên trong cần phải cách li catot trong nguyên tố điện hóa khỏi dung dịch để tránh những phức tạp do các ion hiđroxil tạo được trên đó.

– *Chuẩn độ kết tủa và tạo phức.* Nhiều phép xác định điện lượng theo phương pháp kết tủa được dựa trên việc dùng các ion bạc sinh ra trên anot bạc (bảng 3.11)

***Bảng 3.11.*** CÁC VÍ DỤ ĐIỂN HÌNH CỦA PHÉP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN LƯỢNG CÓ DÙNG CÁC PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ, CÁC PHẢN ỨNG KẾT TỦA VÀ TẠO PHỨC

| *Chất cần xác định* | *Phản ứng điện cực phát sinh* | *Phản ứng phân tích thứ cấp* |
|---|---|---|
| Các axit | $2H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$ | $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ |
| Các bazơ | $H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$ | $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ |
| $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ | $Ag$ (rắn) $\rightleftharpoons Ag^+ + e$ | $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(rắn)}$ v.v... |
| Mercaptan | $Ag$ (rắn) $\rightleftharpoons Ag^+ + e$ | $Ag^+ + RSH \rightleftharpoons AgSR_{(rắn)} + H^+$ |
| $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ | $2Hg$ (lỏng) $\rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e$ | $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_{2(rắn)}$ v.v... |
| $Zn^{2+}$ | $Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | $3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ (rắn) |
| $Ca^{2+}$, $Cu^{2+}$ $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ | $HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Hg_{(lỏng)} + 2NH_3 + HY^{3-}$ (ở đây $Y^{4-}$ - ion EDTA) | $HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-} + H^+$ v.v... |

Để chuẩn độ có thể dùng nguyên tố điện hóa (Hình 3.33) với điện cực phát sinh từ một dây bạc to. Có thể ghi nhận điểm cuối chuẩn độ nhờ các chất chỉ thị hấp thụ hay bằng điện thế. Người ta cũng đã mô tả các phương pháp chuẩn độ điện lượng dùng các ion thủy ngân (I) phát sinh trên anot thủy ngân.

Phương pháp điện lượng cũng được ứng dụng để chuẩn độ các cation khác nhau bằng các ion etylendiamin tetraaxetat $HY^{3-}$ sinh ra trên catot thủy ngân. Người ta thêm amoniac và

một lượng thừa phức của thủy ngân (II) với EDTA vào dung dịch phân tích. Các anion EDTA xuất hiện trong dung dịch do kết quả của sự khử điện hóa thủy ngân (II) từ phức :

$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e \rightleftharpoons Hg\ (lỏng) + 2NH_3 + HY^{3-}$$

Ion $HY^{3-}$ sau đó tương tác với cation cần xác định. Với các ion $Ca^{2+}$ và phần lớn các cation mang hai điện tích (+ 2) khác thì phản ứng diễn ra theo phương trình :

$$Ca^{2+} + HY^{3-} + NH_3 \rightleftharpoons CaY^{2-} + NH_4^+$$

Vì chelat của thủy ngân (II) bền hơn so với các chelat của canxi, chì hay đồng mà phản ứng tạo ra chúng không xảy ra cho đến lúc do kết quả khử phức Complexonat thủy ngân (II) trên catot không tích lũy các ion $HY^{3-}$

***Bảng 3.12.*** CÁC VÍ DỤ ĐIỂN HÌNH CỦA PHÉP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN LƯỢNG CÓ SỬ DỤNG CÁC PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ

| *Thuốc thử* | *Phản ứng điện cực phát sinh* | *Chất cần xác định* |
|---|---|---|
| $Br_2$ | $2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e$ | As (III), Sb (III), U (IV), Tl (I), $I^-$, $SCN^-$, $NH_3$, $N_2H_4$, $NH_2OH$, khí hạt cải, phenol, anilin 8-oxyquinolin. |
| $Cl_2$ | $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e$ | As (III), $I^-$ |
| $I_2$ | $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$ | As (III), Sb (III), $S_2O_3^{2-}$, $H_2S$ |
| $Ce^{4+}$ | $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e$ | Fe (II), Ti (III), U (IV), As (III), $I^-$, $Fe(CN)_6^{4-}$ |
| $Mn^{2+}$ | $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e$ | $H_2C_2O_4$, Fe (II), As (III) |
| $Ag^{2+}$ | $Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + e$ | Ce (III), V (IV), $H_2C_2O_4$, As (III) |
| $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | Cs (VI), Mn (VII), V (V), Ce (IV) |
| $Ti^{3+}$ | $TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ | Fe (III), V (V), Ce (IV), U (VI) |
| $CuCl_3^{2-}$ | $Cu^{2+} + 3Cl^- + e \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$ | V (V), Cr (VI), $IO_3^-$ |
| $U^{4+}$ | $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | Cr (VI), Ce (IV) |

– *Chuẩn độ oxi hóa – khử.* Trong bảng 3.12 có dẫn ra các chất oxi hóa và chất khử phát sinh và các ví dụ ứng dụng chúng trong phân tích. Đặc biệt, để làm chất chuẩn oxi hóa người ta dùng brom phát sinh điện, nhờ chất này người ta đã nghiên cứu được nhiều phương pháp phân tích rất tốt. Cần lưu ý về khả năng ứng dụng các chất chuẩn mà việc sử dụng chúng trong các phương pháp chuẩn độ cổ điển bị giới hạn do độ bền nhỏ của chúng. Để làm ví dụ, trong bảng 3.12 có dẫn ra các chất chuẩn như bạc (II), mangan (III), phức clorua của đồng (I).

## BÀI TẬP

*1. Hòa tan 1,06 g quặng có chứa cađimi và kẽm, sau đó tách cađimi và kẽm trên điện cực thủy ngân từ dung dịch amoniac. Nếu duy trì thế catot bằng –0,95 V (so với điện cực calomen bão hòa) thì chỉ có cađimi được tách ra. Sau khi dòng điện ngừng, ở thế này trong điện lượng kế hidro – oxi được nối nối tiếp với nguyên tố điện hóa tách ra 44,6 ml khí (với hiệu chỉnh hơi nước) ở nhiệt độ 21,0°C và 773 mm thủy ngân. Sau đó tăng thế đến thế –1,3 V, ở đấy xảy ra sự khử kẽm. Sau khi kết thúc điện phân còn tách ra thêm 31,3 ml khí trong các điều kiện tương tự. Hãy tính hàm lượng phần trăm kẽm và cađimi trong quặng.

2. Hòa tan 1,74g hỗn hợp chứa $BaBr_2$, KI và các cấu tử trơ. Thêm amoniac và chuyển dung dịch vào nguyên tố điện hóa với anot bạc. Ở thế –0,06 V (so với điện cực calomen bão hòa), $I^-$ được kết tủa định lượng ở dạng AgI. Thể tích $H_2$ và $O_2$ tạo ra trong điện lượng kế khi được nối nối tiếp với nguyên tố điện hóa bằng 39,7 ml (với hiệu chỉnh hơi nước) ở 21,7°C và 748 mm thủy ngân.

Khi kết thúc kết tủa iodua người ta axit hóa và ở thế 0,016V tách $Br^-$ ở dạng AgBr. Thể tích khí tạo ra trong điện lượng kế ở cùng những điều kiện như vậy bằng 23,4 ml. Hãy tính hàm lượng phần trăm $BaBr_2$ và KI trong mẫu.

*3. Người ta khử nitrobenzen chứa trong 210 mg một hỗn hợp các chất hữu cơ ở catot thủy ngân đến phenylhiđroxylamin ở thế hằng định −0,96 V (so với điện cực calomen bão hòa).

$$C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O$$

Người ta hòa tan hỗn hợp phân tích vào 100ml metanol ; phản ứng kết thúc sau khi điện phân trong 30 phút. Điện lượng kế điện tử được mắc nối tiếp với nguyên tố điện hóa chỉ ra sự khử đã tiêu tốn 26,74 culông. Hãy tính hàm lượng phần trăm nitrobenzen trong hỗn hợp.

4. Ở thế −1,0V (so với điện cực calomen bão hòa) trên catot thủy ngân cacbon tetraclorua bị khử đến dạng cloro ;

$$2CCl_4 + 2H^+ + 2e + 2Hg_{(lỏng)} \rightarrow 2CHCl_3 + Hg_2Cl_{2(rắn)}$$

Ở −1,80 V clorofom được khử tiếp để tạo ra metan :

$$2CHCl_3 + 6H^+ + 6e + 6Hg_{(lỏng)} \rightarrow 2CH_4 + 3Hg_2Cl_{2\ (rắn)}$$

Người ta hòa tan mẫu với khối lượng 0,750g có chứa $CCl_4$, $CHCl_3$ và các hợp chất hữu cơ trơ trong metanol và điện phân ở −1,0V cho đến lúc dòng điện giảm đến không. Điện lượng kế ghi được là đã tiêu tốn 11,63 culông. Sau đó người ta duy trì sự khử ở −1,80V, mặt khác để kết thúc phản ứng cần thêm 44,24 culông. Hãy tính hàm lượng phần trăm $CCl_4$ và $CHCl_3$ trong hỗn hợp.

*5. Người ta hòa tan 0,1309g hỗn hợp có chứa $CHCl_3$ và $CH_2Cl_2$ trong metanol và điện phân ở catot thủy ngân ; Người ta duy trì thế catot ở −1,80 V (so với điện cực calomen bão hòa). Người ta khử cả hai hợp chất cho đến $CH_4$ (xem bài

tập 4). Hãy tính hàm lượng phần trăm các chất trong hỗn hợp nếu để kết thúc phản ứng cần 306,7 culông.

6. Sắt chứa trong 0,854g quặng được khử sơ bộ đến mức oxi hóa +2 và sau đó được oxi hóa một cách định lượng trên anot platin ở −1,0V (so với điện cực calomen bão hòa). Điện lượng cần cho việc kết thúc phản ứng được xác định bằng điện lượng kế hóa học gồm anot platin được nhúng vào dung dịch có chứa lượng thừa ion iođua. Để chuẩn độ iot được tách ra khi có dòng điện đi qua cần 26,3 ml dung dịch natri thiosunfat 0,0197N. Hàm lượng phần trăm $Fe_3O_4$ trong quặng là bao nhiêu ?

*7. Thiết bị được vẽ ở hình 3.30 được dùng để xác định hàm lượng oxi trong dòng hiđro cacbon nhẹ với tỉ trọng 0,00140 g/ml. Một mẫu có thể tích 20,0*l* thì tiêu tốn 3,13 culông điện. Hãy tính hàm lượng phần trăm oxi trong mẫu.

8. Có thể xác định nồng độ ođoran trong khí thường bằng cách cho dòng khí vào dung dịch có chứa lượng thừa ion bromua. Brom sinh điện tương tác nhanh với nhóm mercaptan của ođoran :

$$2RSH + Br_2 \rightarrow RSSR + 2H^+ + 2Br^-$$

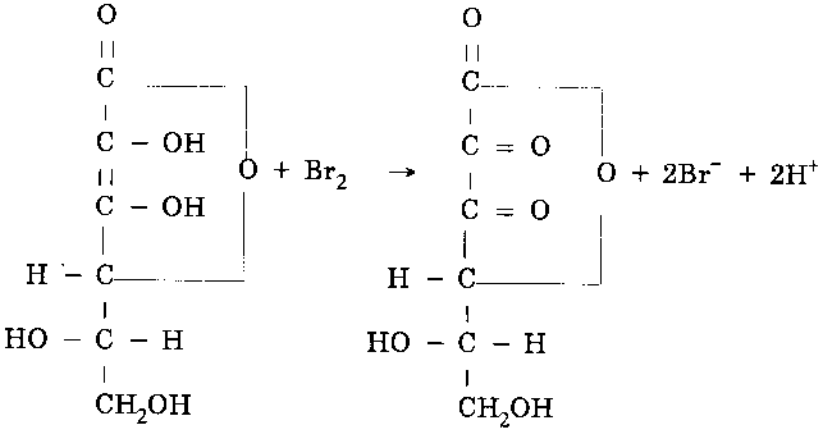
Nhờ một hệ điện cực, hệ này tín hiệu về sự cần thiết của việc thêm brom để ta có thể tiến hành phép phân tích oxi hóa mercaptan một cách liên tục. Thường thì người ta ghi tự động dòng điện cần để xảy ra phản ứng với ođoran như một hàm của thời gian. Hãy tính nồng độ trung bình của ođoran (phần trăm $C_2H_5SH$) theo các số liệu sau :

Tỉ trọng trung bình của khí 0,00185 g/ml.

Tốc độ của dòng khí 9,4 l/phút.

Dòng điện trung bình trong một chu kì điện phân 10,0 phút là 1,35 mA.

*9. Axit ascorbic (phân tử lượng 176) được oxi hóa bằng brom cho đến đehiđroascorbic axit :



Người ta hòa tan một mẫu vitamin C vào nước và đưa thể tích chính xác đến 200ml. Một phần dung dịch có thể tích 10,0 ml được trộn với một thể tích như vậy KBr 0,100 M. Hãy tính có bao nhiêu gam axit ascorbic chứa trong mẫu nếu như brom cần cho chuẩn độ được sinh ra khi có dòng điện 70,4 mA đi qua trong vòng 6,51 phút.

10. Người ta đã xác định hàm lượng phenol trong nước chảy ra từ một lò than cốc bằng phương pháp điện lượng. Người ta axit hóa nhẹ một mẫu có thể tích 100ml và thêm vào đó một lượng thừa KBr. Để nhận được $Br_2$ từ phản ứng :

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow Br_3C_6H_2OH \text{ (rắn)} + 3HBr$$

cần cho dòng điện 0,0313A đi qua trong vòng 7 phút 33 giây. Hãy biểu diễn các kết quả xác định phenol ($\mu$g/ml) giả thiết rằng tỉ trọng của nước bằng 1,00 g/ml.

*11. Để xác định hàm lượng canxi trong nước người ta thêm một lượng thừa $HgNH_3Y^{2-}$ vào một mẫu có thể tích 25ml. Anion EDTA sinh ra trên catot thủy ngân (xem bảng 3.11), mặt khác để đạt được điểm cuối cần cho qua 20,1 mA trong vòng 2 phút 56 giây. Hãy tính hàm lượng $CaCO_3$ (mg/l) trong nước cần phân tích.

12. Để xác định nồng độ xianua trong 10,0 ml nước của một bể bơi người ta chuẩn độ nước bằng các ion sinh điện hiđro khi có metyl da cam. Màu của chỉ thị được thay đổi sau 3 phút 22 giây ở cường độ dòng điện 43,4 mA. Hãy tính hàm lượng NaCN (g/l).

*13. Người ta phân hủy mẫu có khối lượng 6,39g bằng phương pháp ướt với $H_2SO_4$ và $HNO_3$. Trong phần cặn asen được khử cho đến mức oxi hóa +3 bằng hiđrazin. Sau khi loại lượng thừa chất khử người ta khử asen (III) bằng $I_2$ sinh điện trong môi trường kiềm yếu :

$$HAsO_3^{2-} + I_2 + 2HCO_3^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$$

Phép chuẩn độ được kết thúc sau khi cho qua dòng điện 98,3 mA trong vòng 13 phút 12 giây. Hãy tìm hàm lượng phần trăm $As_2O_3$ trong mẫu ban đầu.

14. Người ta xác định hàm lượng $H_2S$ trong nước bằng iot sinh điện. Sau khi thêm 3,00g KI vào mẫu nước có thể tích 25,0ml để chuẩn độ cần cho qua dòng điện 66,4 mA trong vòng 7,25 phút.

Phản ứng :

$$H_2S + I_2 \rightarrow S \text{ (rắn)} + 2H^+ + 2I^-$$

Hãy tính nồng độ $H_2S$ (mg/l) trong mẫu.

*15. Người ta xác định khối lượng tương đương của một axit hữu cơ bằng cách hòa tan 0,0145 g hợp chất tinh khiết trong hỗn hợp rượu - nước và bằng cách chuẩn độ điện lượng bởi các ion hiđroxil sinh điện. Để kết thúc phản ứng khi có phenolphtalein cần cho qua một dòng điện 0,0324A trong vòng 251 giây. Hãy tính khối lượng tương đương của hợp chất.

16. Crom ở một phía của một tấm (10,0 $cm^2$) được hòa tan, bằng cách xử lí bản này bằng axit và oxi hóa cho đến mức độ oxi hóa +6 bằng pesunfat amoni :

$$2S_2O_8^{2-} + 2Cr^{3+} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6SO_4^{2-}$$

Người ta đun sôi để đuổi lượng thừa pesunfat, làm lạnh và chuẩn độ bằng phương pháp điện lượng. Cu (I) được sinh điện từ 50 ml dung dịch $Cu^{2+}$ 0,10 M. Hãy tính khối lượng của crom của một $cm^2$ của bản nếu để chuẩn độ cần cho qua dòng điện 32,5 mA trong vòng 7 phút 33 giây.

## ĐÁP SỐ VÀ TRẢ LỜI

**1.** 13,3% Cd và 5,43% Zn.

**3.** 4,06%

**5.** 53,9%, $CH_2Cl_2$ và 46,1% $CHCl_3$

**7.** $9,27.10^{-4}$%.

**9.** 0,502g ;

**11.** 73,4 mg/l ;

**13.** 0,625% ;

**15.** 172 đương lượng gam

## 3.5. PHƯƠNG PHÁP VON - AMPE

Phép đo von - ampe bao gồm một nhóm các phương pháp phân tích điện hóa dựa trên việc nghiên cứu các đường cong phân cực nhận được nhờ một điện cực dễ bị phân cực nhỏ được nhúng vào trong dung dịch phân tích.

Về mặt lịch sử thì phép đo von - ampe được phát triển từ thời điểm phát minh ra phép đo cực phổ bởi nhà hóa học Tiệp Khắc (cũ) Yaroxlav Hayropxki vào năm 1920. Sau đó vài chục năm Hayropxki và các cộng tác viên đã dùng nguyên lí của phép đo cực phổ để phát hiện điểm cuối trong phân tích chuẩn độ. Phương pháp này được biết đến như phép chuẩn độ Ampe. Vào năm 1959 Hayropxki đã được nhận giải thưởng Nôben trong lĩnh vực hóa học do phát minh và phát triển phép đo phổ cực.

Trong những năm gần đây đã phát triển nhiều biến dạng khác nhau của phương pháp phân tích cực phổ và đã xuất hiện các phương pháp có liên quan chặt chẽ với phép đo cực phổ. Một số trong các phương pháp này được xét đến trong cuối phần này.

### 3.5.1. Phương pháp cực phổ

Trong thực tế thì mỗi một nguyên tố ở một dạng nhất định có thể được xác định bằng phương pháp cực phổ. Ngoài ra có thể dùng phép đo cực phổ để xác định một số nhóm chức hữu cơ. Vì cách xử sự của bất cứ chất nào trong các điều kiện thực nghiệm đã cho là đặc trưng, do vậy, phương pháp này cho phép tiến hành phép xác định một cách chọn lọc.

Trong nhiều trường hợp, các phép xác định cực phổ được tiến hành trong các dung dịch nước, nhưng khi cần có thể sử dụng các dung môi khác. Khoảng tối ưu của nồng độ cho phép xác định định lượng là từ $10^{-2}$ – $10^{-4}$ M ; Các dạng khác của phép đo cực phổ cho phép xác định các nồng độ ở mức $n.10^{-3}$ $\mu$g/ml. Có thể tiến hành phép phân tích trong một thể tích dung dịch từ 1 → 2 ml và trong những điều kiện xác định thậm chí trong một giọt dung dịch. Như vậy phương pháp cực phổ đặc biệt được ứng dụng để xác định các lượng của chất trong khoảng từ một vài miligam cho đến vài nanogam.

Trong các phép đo cực phổ đại trà thì sai số tương đối chiếm từ 2 → 3%. Các sai số này hoặc được so sánh với các sai số của các phương pháp khác khi xác định các lượng nhỏ của chất.

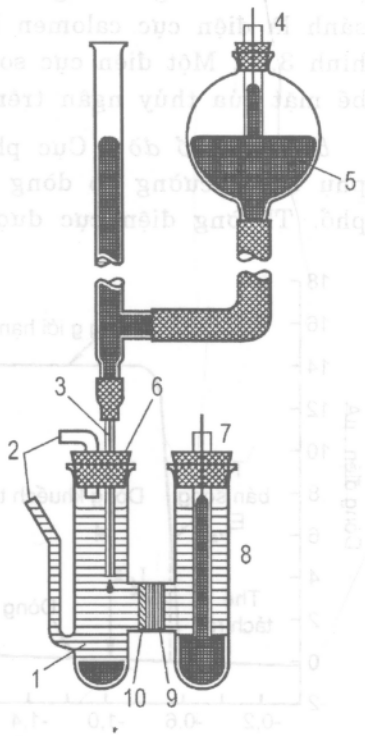
*1. Mô tả ngắn gọn về các phép đo cực phổ*

Người ta nhận được các số liệu cực phổ bằng cách đo dòng điện như là một hàm số của thế được đặt vào nguyên tố điện hóa có cấu trúc đặc biệt. Biểu diễn của sự phụ thuộc này là đường cong von – ampe được gọi là cực phổ đồ. Cực phổ đồ

có chứa các thông báo về thành phần định tính và định lượng của dung dịch phân tích.

*a) Các pin cực phổ :* Một pin cực phổ bao gồm một vi điện cực nhỏ dễ dàng bị phân cực, một điện cực lớn so sánh không phân cực và một dung dịch phân tích. Vi điện cực trên đó xảy ra phản ứng phân tích nên được chế tạo từ kim loại trơ. Diện tích của nó khoảng một vài milimet vuông. Thường dùng nhất là điện cực giọt thủy ngân vẽ ở hình 3.35. Thủy ngân dưới tác dụng của trọng lực được chảy ra từ một ống mao quản rất nhỏ, ở đây đảm bảo cho được một dòng liên tục của các giọt giống nhau với đường kính cực đại từ 0,5 → 1mm. Thường thời gian tạo ra (thời gian sống) của một giọt chiếm từ 2 → 6 giây. Tiếp tục chúng ta sẽ thấy là điện cực giọt thủy ngân có các tính chất làm cho nó thực tế không thể thay thế được cho các phép đo cực phổ. Có thể dùng cả các vi điện cực khác là một dây dẫn hay một đĩa có đường kính không lớn từ platin hay kim loại khác.

Điện cực so sánh trong pin cực phổ cần phải có bề mặt lớn so với bề mặt bình thường để khi có dòng điện không lớn đi qua

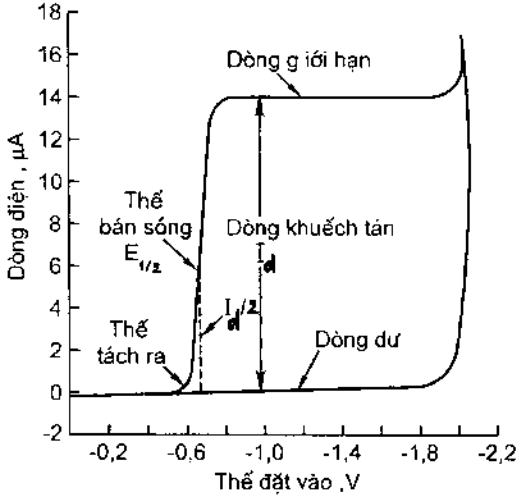



HÌNH 3.35. Điện cực giọt thủy ngân và pin điện (Theo Lingane J.J, Laitinen H.A, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed, 11,504 (1939).

1. Dung dịch phân tích.
2. Lỗ nhỏ để đưa nitơ vào và đưa ra.
3. Điện cực thủy ngân nhỏ giọt.
4. Catot.
5. Bầu đựng thủy ngân.
6. Nút để không cho khí nitơ thoát ra.
7. Anot.
8. Điện cực so sánh.
9. Nút từ agar–agar bão hòa KCl
10. Màng ngăn làm từ thủy tinh đã thiêu kết.

thì thế vẫn hằng định. Điện cực so sánh không cần phải bị phân cực trong thời gian phân tích. Thường thì điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa và cầu nối, ví dụ như trên hình 3.35. Một điện cực so sánh bình thường khác đơn giản là bề mặt của thủy ngân trên đáy của nguyên tố điện hóa.

*b) Cực phổ đồ :* Cực phổ đồ là một cách biểu diễn đồ thị phụ thuộc cường độ dòng điện vào thế được đặt vào pin cực phổ. Thường điện cực được nối vào cực âm của nguồn dòng điện bên ngoài. Để cho tiện, trong các điều kiện này người ta kí hiệu cho thế được đặt từ bên ngoài dấu âm còn kí hiệu các dòng điện là dương nếu dòng electron được hướng từ nguồn bên ngoài đến vi điện cực, có nghĩa điện cực là catot.




HÌNH 3.36. Cực phổ đồ của ion cađimi. Đường cong trên là cực phổ đồ của dung dịch chứa $1.10^{-3}$ M $Cd^{2+}$ và KCl 1M. Đường cong dưới là cực phổ đồ của dung dịch KCl 1M.

Trên hình 3.36 có dẫn ra hai cực phổ đồ. Đường cong dưới là cực phổ đồ của dung dịch kali clorua 0,1M, đường cong trên là cực phổ đồ của chính dung dịch này nhưng có $1.10^{-3}$ M cađimi clorua. Sự tăng nhanh trên đường cong Von – Ampe được gọi là sóng cực phổ xuất hiện do kết quả của phản ứng :

$$Cd^{2+} + 2e + Hg \rightleftharpoons Cd(Hg)$$

Sự tăng mạnh của dòng điện ở thế gần –2V trong cả hai cực phổ đồ được gây ra do phản ứng khử của ion kali để tạo ra hỗn hống của kali.

Dưới đây người ta chỉ ra rằng sóng cực phổ thích hợp cho phép phân tích chỉ nhận được khi có một lượng thừa lớn chất điện giải trơ. Trong ví dụ đã xét thì kali clorua có thể đóng vai trò này. Từ cực phổ đồ của dung dịch chỉ chứa chất điện giải trơ ta thấy rằng ngay khi không có ion cađimi thì qua nguyên tố điện hóa cũng có một dòng điện nhỏ gọi là dòng dư. Thế mà ở đó trên cực phổ đồ của chất điện hoạt quan sát được sự tăng dòng điện so với đường cong của dòng dư được gọi là thế phân hủy.

Bất cứ một sóng cực phổ nào cũng được đặc trưng bằng một vùng trong đó dòng điện sau khi tăng nhanh lại trở nên không phụ thuộc vào thế đặt vào ; người ta gọi nó là *dòng giới hạn*.

Chúng ta thấy rằng dòng giới hạn xuất hiện do kết quả giới hạn của tốc độ mà chất khử cực có thể đạt đến bề mặt của vi điện cực. Khi có sự khống chế nghiêm ngặt các điều kiện thực nghiệm thì tốc độ này trong tất cả các điểm của sóng được xác định bằng tốc độ khuếch tán của chất khử cực. Dòng giới hạn được khống chế bởi khuếch tán được gọi là dòng khuếch tán và được kí hiệu $I_d$. Thường thì dòng khuếch tán tỉ lệ thuận với nồng độ của chất tác dụng (chất khử cực) và vì vậy nó là cơ sở cho phép phân tích cực phổ định lượng. Như đã chỉ ra trên hình 3.36 dòng khuếch tán là hiệu giữa các dòng giới hạn và dòng dư.

Một đặc tính định lượng quan trọng khác là *thế bán sóng* là thế mà ở thế này dòng điện bằng một nửa dòng khuếch tán. Thế bán sóng thường được kí hiệu là $E_{1/2}$ ; Có thể dùng nó để phát hiện định tính chất khử cực.

*c) Giải thích sóng cực phổ :*

Phần này đưa ra việc mô tả định tính các hiện tượng điện cực dẫn đến việc xuất hiện sóng cực phổ đặc trưng. Để làm ví dụ cụ thể ta xét sự khử của ion cađimi trên điện cực giọt thủy ngân để tạo ra hỗn hống. Tuy nhiên các kết luận này sẽ được áp dụng cho các dạng điện cực, các quá trình anot và các phản

ứng xẩy ra để tạo ra các sản phẩm khác. Người ta cho rằng nửa phản ứng là thuận nghịch :

$$Cd^{2+} + Hg + 2e \rightleftharpoons Cd(Hg)$$

Sự thuận nghịch áp dụng cho cực phổ có nghĩa rằng quá trình chuyển electron xẩy ra đủ nhanh và hoạt độ chất khử cực và sản phẩm phản ứng trong màng mỏng của bề mặt giới hạn giữa dung dịch và điện cực thủy ngân chỉ được xác định bằng thế điện cực. Như vậy đối với sự khử thuận nghịch của ion cađimi có thể giả thiết rằng trong bất cứ thời điểm nào thì hoạt độ chất khử cực và sản phẩm phản ứng trên bề mặt ranh giới được xác định bằng phương trình :

$$E_{đặt\,vào} = E^{o}_{A} - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{(a_{Cd})_o}{(a_{Cd^{2+}})_o} - E_{đ.c\,so\,sánh} \qquad (3.29)$$

Ở đây $(a_{Cd})_o$ - hoạt độ của cađimi kim loại hòa tan trong lớp bề mặt của thủy ngân, $(a_{Cd^{2+}})_o$ - hoạt độ của ion cađimi trong dung dịch nước ; kí hiệu không (o) ở các hoạt độ chỉ rằng tỉ số này chỉ được áp dụng cho bề mặt ranh giới của hai môi trường. Hoạt độ của ion cađimi trong lòng dung dịch và hoạt độ cađimi kim loại trong lòng giọt thủy ngân thường khác nhiều với các hoạt độ trên bề mặt. Bề dày của lớp màng mỏng được nói đến ở đây không vượt quá kích thước một vài phân tử. $E_{đặt\ vào}$ - đây là thế được đặt vào điện cực nhỏ giọt, $E^{o}_{A}$ - thế khuếch tán của bán phản ứng khử $Cd^{2+}$ để tạo ra hỗn hống bão hòa của cađimi. Hiệu giữa $E^{o}_{A}$ và thế tiêu chuẩn của bán phản ứng để tạo ra cađimi kim loại là +0,05V.

Ta xét xem, điều gì sẽ xẩy ra khi $E_{đặt\ vào}$ đủ âm để gây ra một sự khử đáng kể các ion cađimi. Vì phản ứng là thuận nghịch, hoạt độ của ion cađimi trong lớp dung dịch bao quanh điện cực lại giảm đi, còn hoạt độ của cađimi trong lớp ngoài của giọt thủy ngân tăng tức thời đến mức được xác định bằng

phương trình (3.29) và kết quả qua nguyên tố điện hóa có một dòng điện tức thời chạy qua. Dòng điện này giảm nhanh đến không nếu như các ion cađimi không có linh độ và không di chuyển đến bề mặt thủy ngân. Vì phản ứng khử xảy ra tức thời, cường độ dòng điện chỉ phụ thuộc vào tốc độ chuyển ion cađimi từ lòng dung dịch đến bề mặt ở đấy xảy ra phản ứng. Như vậy :

$$I = k' . V_{Cd^{2+}}$$

Ở đây I - dòng điện ở thế đã đặt vào $E_{đặt\ vào}$, $V_{Cd^{2+}}$ là tốc độ di chuyển ion cađimi và k' là hệ số tỉ lệ.

Trong phần trước đã chỉ ra rằng trong nguyên tố điện hóa các ion hay các phân tử di chuyển do kết quả của khuếch tán, của đối lưu cơ học hay nhiệt độ và sức hút tĩnh điện. Trong phép đo cực phổ bằng mọi cách người ta cố gắng loại trừ hai nguyên nhân cuối cùng của sự di chuyển. Để làm được điều đó người ta triệt tiêu dao động hay khuấy trộn dung dịch và dùng một lượng thừa chất điện giải trơ. Nếu như nồng độ của chất điện giải trơ gấp khoảng 50 lần (hay nhiều hơn) nồng độ chất khử cực thì lực hút (hay lực đẩy) giữa điện cực và chất khử cực trở nên rất nhỏ.

Nếu như loại bỏ được sự khuấy trộn cơ học và lực hút tĩnh điện thì việc chuyển cađimi đến bề mặt điện cực chỉ được thực hiện bằng khuếch tán. Vì tốc độ khuếch tán tỉ lệ thuận với hiệu các nồng độ (chính xác hơn là các hoạt độ) trong hai lớp dung dịch, có thể viết :

$$V_{Cd^{2+}} = k''([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_o)$$

Ở đây $[Cd^{2+}]$ - nồng độ ion cađimi trong lòng dung dịch ở đấy các ion cađimi khuếch tán và $[Cd^{2+}]_o$ là nồng độ các ion cađimi trong lớp gây ra do sự di chuyển các ion cađimi đến bề mặt của điện cực, điều đó chỉ rõ rằng :

$$I = k' . V_{Cd^{2+}} = k' . k''([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_o) = k([Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]_o)$$

Ta lưu ý rằng $[Cd^{2+}]_o$ bị giảm đi khi $E_{đặt\,vào}$ càng âm. Do vậy tốc độ khuếch tán và thực vậy cường độ dòng điện tăng lên khi tăng thế đặt vào. Tuy nhiên nếu thế đặt vào đủ âm, nồng độ các ion cadimi trong lớp gần điện cực tiến gần đến không so với nồng độ trong lòng dung dịch. Trong những điều kiện này tốc độ khuếch tán và thực vậy cường độ dòng điện trở nên hằng định. Như vậy nếu :

$$[Cd^{2+}]_o \ll [Cd^{2+}]$$

Phương trình dòng khuếch tán có dạng :

$$I_d = k\,[Cd^{2+}]$$

Ở đây $I_d$ dòng khuếch tán không phụ thuộc vào thế điện cực. Ta lưu ý rằng đại lượng của dòng khuếch tán tỉ lệ thuận với nồng độ chất khử cực trong lòng dung dịch. Hiện tượng này là cơ sở cho phép phân tích cực phổ định lượng.

Nếu như dòng điện trong nguyên tố điện hóa bị giới hạn bởi tốc độ di chuyển chất khử cực đến bề mặt điện cực thì người ta nói rằng đã có sự *phân cực nồng độ hoàn toàn*. Khi làm việc với vi điện cực thì dòng điện cần để đạt đến trạng thái này không lớn : thường từ 3 - 10 $\mu$A ở nồng độ chất khử cực $10^{-3}$M. Cường độ dòng như vậy không gây ra một sự thay đổi đủ rõ nồng độ của chất khử cực như ta thấy từ ví dụ dẫn ra dưới đây.

*Ví dụ :* Người ta tìm thấy rằng cường độ dòng khuếch tán cho dung dịch $Zn^{2+}$ $1{,}00.10^{-3}$M là 8,4 $\mu$A. Hãy tính xem nồng độ $Zn^{2+}$ bị giảm bao nhiêu phần trăm sau khi cho dòng điện này đi qua 10ml dung dịch trong vòng 10 phút.

$$q = 8{,}0\,\text{phút} \cdot 60\,\frac{\text{giây}}{\text{phút}} \cdot 8{,}4 \cdot 10^{-6}\,A = 4{,}03.10^{-3}\ \text{(culông)}$$

Số mili đ.l. gam đã tiêu tốn của $Zn^{2+}$

$$= \frac{4{,}03 \cdot 10^{-3}\,\text{culông}}{96493\,\text{culông}} \cdot \frac{10^3\,\text{mili đ.lg.}\,Zn^{2+}}{F} = 4{,}18 \cdot 10^{-5}$$

Số milimol $Zn^{2+}$ đã tiêu tốn $= 2{,}09.10^{-5}$

[822-83]

$$\% \text{ giảm đi của nồng độ } Zn^{2+} = \frac{2,09 . 10^{-5}}{1,00 . 10^{-3} . 10} . 100 = 0,21$$

*Thế bán sóng :* Phương trình liên hệ thế đặt vào $E_{đặt\,vào}$ và dòng điện I dễ dàng được dẫn ra. Đối với sự khử ion cađimi để tạo ra hỗn hống thì phương trình có dạng :

$$E_{đặt\,vào} = E_{1/2} - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{I}{I_d - I} \qquad (3.30)$$

$$E_{1/2} = E^o_A - \frac{0,0591}{n} \lg \frac{f_{Cd} \cdot k_{Cd}}{f_{Cd^{2+}} \cdot k_{Cd^{2+}}} - E_{d.c\,so\,sánh} \qquad (3.31)$$

Ở đây $f_{Cd}$ và $f_{Cd^{2+}}$ là các hệ số hoạt độ kim loại trong hỗn hống và các ion kim loại trong dung dịch, $k_{Cd}$ và $k_{Cd^{2+}}$ là các hệ số tỉ lệ có liên quan đến các tốc độ mà kim loại cađimi và các ion cađimi khuếch tán trong môi trường tương ứng.

Việc xem xét phương trình (3.31) cho thấy rằng thế bán sóng là một điểm đặc trưng trên sóng cực phổ. Thế bán sóng không phụ thuộc vào nồng độ chất khử cực nhưng lại trực tiếp liên hệ với thế tiêu chuẩn của bán phản ứng. Trên thực tế thì thế bán sóng được dùng có hiệu quả tốt để nhận biết chất khử cực gây ra sự xuất hiện sóng cực phổ đã có.

Điều quan trọng cần lưu ý là nếu phản ứng điện cực không thuận nghịch thì thế bán sóng ở một mức độ đáng kể lại phụ thuộc vào nồng độ chất khử cực. Phương trình (3.30) không được áp dụng để mô tả các sóng này.

*d) Ảnh hưởng của sự tạo phức tới các sóng cực phổ*

Chúng ta đã thấy trong phần trước là thế oxi hóa hay khử của ion kim loại được thay đổi mạnh khi có các chất tạo các phức chất với ion này. Không ngạc nhiên khi thấy có sự thay đổi tương tự đối với các thế bán sóng cực phổ. Các số liệu dẫn ra trong bảng 3.13 chỉ ra rằng thế bán sóng của sự khử phức

kim loại thường âm hơn so với thế bán sóng của phản ứng khử của ion đơn giản tương ứng.

*Bảng 3.13.* ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC THUỐC THỬ TẠO PHỨC LÊN CÁC THẾ BÁN SÓNG CỰC PHỔ TRÊN ĐIỆN CỰC GIỌT THỦY NGÂN

| *Ion* | *Khi không có thuốc thử tạo phức* | *1M KCN* | *1M KCl* | *1M $NH_3$, 1M $NH_4Cl$* |
|---|---|---|---|---|
| $Cd^{2+}$ | - 0,59 | - 1,18 | - 0,64 | - 0,81 |
| $Zn^{2+}$ | - 1,00 | a | - 1,00 | - 1,35 |
| $Pb^{2+}$ | - 0,40 | - 0,72 | - 0,44 | - 0,67 |
| $Ni^{2+}$ | - | - 1,36 | - 1,20 | - 1,10 |
| $Co^{2+}$ | - | - 1,45 | - 1,20 | - 1,29 |
| $Cu^{2+}$ | + 0,02 | a | + 0,04 và - 0,22 | - 0,24 và - 0,51 |

a) Trước khi phóng điện của chất điện li trơ không quan sát thấy sự khử

Lingein đã cho thấy rằng sự dịch chuyển thế bán sóng phụ thuộc vào nồng độ thuốc thử tạo phức có thể được dùng để xác định thành phần và hằng số bền của các phức nếu cation tạo phức bị khử một cách thuận nghịch trên điện cực nhỏ giọt. Đối với các phản ứng :

$$M^{n+} + Hg + ne \rightleftharpoons M\,(Hg)$$

và

$$M^{n+} + xA^{-} \rightleftharpoons MA_x^{(n-x)+}$$

Lingein đã thiết lập được phương trình :

$$(E_{1/2})_k - E_{1/2} = \frac{0,0591}{n} \lg K - \frac{0,0591 . x}{n} \lg C_A \qquad (3.32)$$

Ở đây $(E_{1/2})_k$ là thế bán sóng ở nồng độ ligan tạo phức A bằng $C_A$, $E_{1/2}$ – thế bán sóng khi không có ligan tạo phức, K – hằng số bền của phức.

Theo phương trình (3.32) có thể xác định số ligan phối trí trong phức. Như vậy bằng cách xây dựng sự phụ thuộc thế bán sóng vào $lgC_A$ đối với một vài nồng độ chung của ligan tạo phức ta nhận được một đường thẳng với độ dốc 0,0591.x/n. Nếu n đã biết có thể tìm số ligan đã tạo phức và sau đó theo phương trình (3.32) tính được K.

*e) Các cực phổ đồ đối với các phản ứng không thuận nghịch*

Nhiều quá trình điện cực cực phổ, đặc biệt khi có sự tham gia của các hợp chất hữu cơ là không thuận nghịch, trong các điều kiện này ta quan sát được các sóng cực phổ dạng choãi ra và được thể hiện không tốt. Để phản ánh được động học của quá trình điện cực đối với việc mô tả định lượng các sóng này, trong phương trình (3.31) cần phải đưa thêm vào một số hạng bổ sung có tính đến năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Mặc dầu đối với các phản ứng không thuận nghịch thế bán sóng thường phụ thuộc vào nồng độ chất khử cực, sự phụ thuộc tuyến tính giữa dòng khuếch tán và nồng độ chất khử cực được duy trì và các quá trình này được áp dụng cho phép phân tích định lượng.

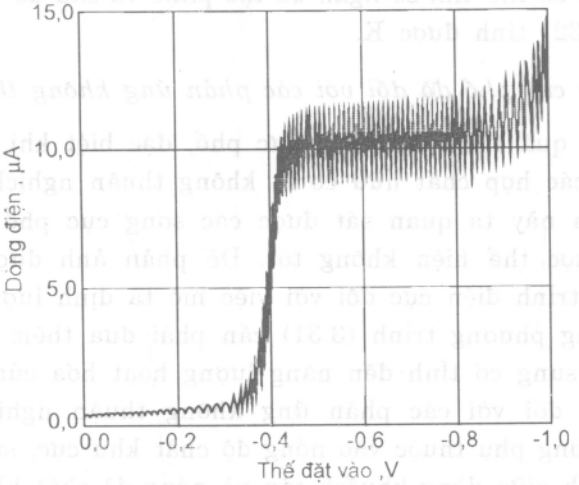
***2. Điện cực giọt thủy ngân***

Phần lớn các phép đo cực phổ được hoàn thành với điện cực giọt thủy ngân, do vậy hợp lí hơn cần xem xét một số tính chất độc đáo của nó.

*a) Sự thay đổi dòng điện trong thời gian sống của giọt*

Dòng điện đi qua pin điện có chứa điện cực giọt chịu sự thay đổi tuần hoàn phù hợp với tần số tốc độ chảy của thủy ngân. Trong thời điểm đứt giọt thủy ngân thì dòng điện giảm đến không, sau đó nó tăng nhanh khi tăng bề mặt điện cực vì tăng điện tích mà chất khử cực đã khuếch tán đến. Để tiện cho phép đo dòng điện người ta thường dùng điện kế chống

rung tốt. Như đã thấy từ hình 3.37, trong các điều kiện này sự dao động được giảm đến một đại lượng hoàn toàn được chấp nhận và dễ dàng xác định cường độ dòng trung bình ở tốc độ lặp lại của sự nhỏ giọt.




HÌNH 3.37. Cực phổ đồ điển hình nhận được nhờ cực phổ kí tự ghi

Ta lưu ý rằng sự phá vỡ tính đều đặn của sự nhỏ giọt giữa vùng dòng giới hạn hiển nhiên được giải thích bằng sự rung của thiết bị.

*b) Ưu điểm và nhược điểm của điện cực giọt thủy ngân*

Điện cực giọt thủy ngân có nhiều ưu điểm so với các dạng vi điện cực khác. Thứ nhất nó được đặc trưng bởi quá thế tạo hiđro từ các ion hiđro cao. Điều này cho phép nghiên cứu sự khử của nhiều cation từ các dung dịch axit. Thứ hai, cách xử sự của điện cực không phụ thuộc vào phần trước đó vì bề mặt của nó liên tục được đổi mới. Do vậy người ta nhận được các đường cong von – ampe lặp lại độc lập vào việc là trước đó điện cực đã được dùng cho các mục đích nào.

Thứ ba là dòng điện trung bình lặp lại đạt được tức thời ở thế bất kì được đặt vào.

Nhược điểm quan trọng nhất của điện cực giọt thủy ngân là tính dễ bị oxi hóa của thủy ngân. Tính chất này làm hạn chế khả năng sử dụng thủy ngân làm anot. Ở các thế dương hơn so với +0,4V (so với điện cực calomen bão hòa) ta quan sát được sự tạo ra thủy ngân (I) và dòng điện xuất hiện sẽ che khuất các sóng cực phổ của các chất khác có khả năng oxi hóa trong dung dịch phân tích. Do vậy điện cực giọt thủy ngân có thể dùng chỉ để xác định các chất bị khử hay rất dễ bị oxi hóa. Nhược điểm cơ bản của điện cực giọt thủy ngân là sự cồng kềnh và không dùng được khi có sự nhiễm bẩn.

*3. Các dòng khuếch tán cực phổ*

- *Phương trình Ilcôvich :* Năm 1934 Ilcôvich đã thiết lập phương trình cơ bản mô tả ảnh hưởng các tham số khác nhau đến dòng khuếch tán quan sát được trên điện cực giọt thủy ngân. Ông đã chỉ ra rằng ở 25°C :

$$I_d = 607.n.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.C \qquad (3.33)$$

Ở đây $I_d$ là dòng khuếch tán trung bình (microampe) đi qua trong thời gian sống của giọt, n – số Faraday cho một mol chất phân cực ; D – hệ số khuếch tán của chất phân cực, ($cm^2$/giây) ; m – tốc độ chảy ra của thủy ngân, (mg/giây) ; t – chu kì giọt (giây), C – nồng độ chất khử cực, (milimol/l). Đại lượng 607 là tích số của một số hằng số.

Khi thiết lập phương trình thì Ilcôvich đã đưa ra một số giả thiết và vì vậy giữa cường độ dòng điện tìm được bằng thực nghiệm và tính toán quan sát được một sự khác nhau một vài phần trăm. Người ta đưa ra sự chính xác hóa của phương trình đảm bảo cho sự phù hợp tốt hơn, tuy nhiên trong nhiều trường hợp phương trình không chính xác cho sự mô tả thỏa mãn cho tất cả các yếu tố ảnh hưởng lên cường độ của dòng điện.

- *Những đặc tính của mao quản :* Tích số $m^{2/3}.t^{1/6}$ trong phương trình Ilcôvich được gọi là đặc tính (hay hằng số) của

mao quản mô tả ảnh hưởng các tham số của điện cực thủy ngân nhỏ giọt lên cường độ dòng khuếch tán. Vì m và t được dễ dàng xác định bằng thực nghiệm, có thể so sánh các dòng khuếch tán quan sát được khi làm việc với các mao quản khác nhau.

Ngoài cấu trúc hình học của chính mao quản còn có hai yếu tố ảnh hưởng đến đại lượng đặc trưng của nó. Chiều cao cột thủy ngân nén thủy ngân qua mao quản làm ảnh hưởng đến m và t và tổ hợp lại thì cường độ dòng khuếch tán trở nên tỉ lệ thuận với căn bậc hai của cột thủy ngân (đại lượng m tỉ lệ thuận còn t tỉ lệ nghịch với chiều cao cột thủy ngân). Chu kì giọt t đối với một điện cực đã cho còn phụ thuộc vào thế đặt vào vì sức căng bề mặt trên ranh giới thủy ngân – dung dịch phụ thuộc vào diện tích của giọt. Thường thì t đạt được giá trị cực đại gần – 0,4V (so với điện cực calomen bão hòa) và sau đó giảm nhanh ; ở thế – 2,0V, t có thể chiếm giá trị không lớn hơn một nửa đại lượng cực đại. Cũng may là trong phương trình của dòng khuếch tán, t tham gia ở lũy thừa 1/6 và do vậy trong một khoảng không lớn của các thế thì sự giảm cường độ dòng do các thay đổi này là rất nhỏ.

– *Hệ số khuếch tán* : Từ phương trình Ilcôvich ta rút ra rằng cường độ dòng khuếch tán của bất cứ chất khử cực nào cũng tỉ lệ thuận với căn bậc hai của đại lượng hệ số khuếch tán D của nó. Đại lượng này là số đo tốc độ mà chất khử cực đã di chuyển ở gradien nồng độ bằng một (qua một đơn vị diện tích, trong một đơn vị thời gian). Nó phụ thuộc vào các yếu tố như kích thước ion hay phân tử, điện tích ion, độ nhớt và thành phần của dung môi. Hệ số khuếch tán của một ion hiđrat hóa đơn giản thường khác với hệ số khuếch tán các phức chất của nó, kết quả là cường độ dòng khuếch tán cũng như thế bán sóng có thể thay đổi khi có các thuốc thử tạo phức.

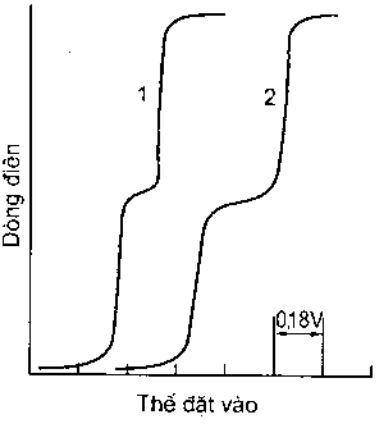
– *Nhiệt độ* : Nhiệt độ có ảnh hưởng đến nhiều biến số tham gia vào trong phương trình Ilcôvich và xác định cường độ dòng

B22.6

khuếch tán của chất khử cực đã cho. Hệ số khuếch tán là nhạy nhất với sự thay đổi của nhiệt độ trong phương trình Ilcôvich, thường thì sự thay đổi của nó chiếm gần 2,5% cho 1 độ. Do vậy đối với các phép đo cực phổ chính xác cần khống chế nhiệt độ với độ chính xác đến một vài phần mười độ.

*4. Cực phổ đồ của hỗn hợp các chất*

Thường trong hỗn hợp, các chất khử cực tương tác trên điện cực độc lập với nhau và cực phổ đồ của hỗn hợp là tổng các sóng của các cấu tử riêng biệt. Trên hình 3.38 có dẫn ra các cực phổ đồ của hai hỗn hợp hai cấu tử. Hiệu các thế bán sóng của hai chất phân cực chiếm gần 0,1V (đường cong 1) và gần 0,2V (đường cong 2). Từ hình 3.38 ta rút ra rằng theo một cực phổ đồ có thể xác định cả hai cấu tử của hỗn hợp. Hiệu quả xác định phụ thuộc vào chỗ là có sự khác nhau đáng kể trong các đại lượng thế bán sóng hay không để có thể tiến hành sự tách một cách rõ ràng các dòng khuếch tán riêng rẽ. Hiệu các thế bán sóng cần phải chiếm gần 0,2V nếu phản ứng điện cực đối với chất khử cực dễ bị khử hơn xảy ra với sự tham gia hai electron ; nếu quá trình này là một electron thì sự khác nhau tối thiểu trong các thế bán sóng có thể chiếm từ 0,2 – 0,3V. Phân tích các hỗn hợp được xét đến trong phần cuối của phần này.

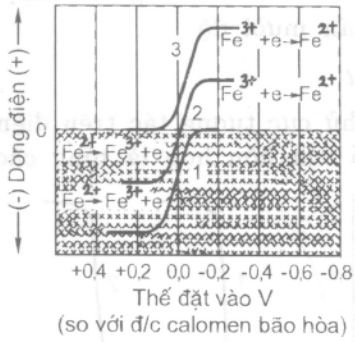



HÌNH 3.38. Các cực phổ đồ của các hỗn hợp hai cấu tử. Các thế bán sóng khác nhau 0,1V (đường cong 1) và 0,2V (đường cong 2)

– *Sóng anot và sóng anot – catot :*

Cùng với các sóng catot, trong phép đo cực phổ người ta cũng gặp cả các sóng anot. Chúng thường là hiện tượng ít gặp hơn vì khoảng thế trong vùng anot trong đó điện cực thủy

ngân nhỏ giọt không chịu sự oxi hóa và thuận lợi cho các phép đo cực phổ thì lại tương đối ít. Để làm ví dụ ta xét sóng anot tương ứng với phản ứng điện cực oxi hóa sắt (II) đến sắt (III) khi có các ion xitrat (đường cong 1 trên hình 3.39. Dòng khuếch tán quan sát được ở thế 0V (so với điện cực calomen bão hòa) được gây ra do bán phản ứng :




HÌNH 3.39. Xử sự cực phổ của Fe (II) và Fe (III) khi có xitrat.
1 – Sóng anot đối với dung dịch Fe (II) với nồng độ $1.10^{-3}$ M ; 2 – Sóng anot – catot đối với dung dịch có chứa $0,5.10^{-3}$ M Fe (II) và Fe (III) ; 3 – Sóng catot đối với dung dịch Fe (III) với nồng độ $1.10^{-3}$ M.

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

Khi thế điện cực trở nên âm hơn thì quan sát được sự giảm đi cường độ dòng anot U ở thế gần –0,2V. Thực tế dòng giảm đến không vì sự oxi hóa các ion Fe (II) bị dừng lại.

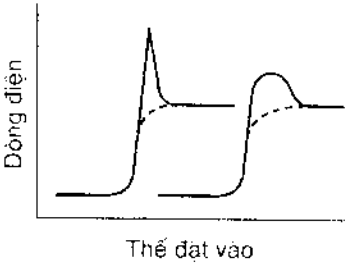
Đường cong 3 là cực phổ đồ của dung dịch Fe (III) trong cùng các điều kiện này. Trong trường hợp này sóng catot được gây ra bởi sự khử của Fe (III) đến Fe (II). Thế bán sóng catot có cùng giá trị như thế bán sóng anot. Điều này chỉ ra rằng sự oxi hóa Fe (II) và sự khử Fe (III) trên điện cực giọt thủy ngân xảy ra thuận nghịch một cách lí tưởng.

Đường cong 2 tương ứng với cực phổ đồ của một hỗn hợp đồng phân tử của Fe (II) và Fe (III). Phần của đường cong thấp hơn đường không tương ứng với sự oxi hóa Fe (II), phản ứng này dừng lại ở sự đặt thế bằng thế bán sóng. Phần trên của đường cong tương ứng với sự khử của Fe (III).

– *Các cực đại :*

Dạng của các cực phổ đồ thường bị lệch đi do cái gọi là các cực đại (xem hình 3.40). Hiện tượng này là không mong muốn vì các cực đại cản trở việc đo đúng các dòng khuếch tán và các thế bán sóng. Mặc dầu nguyên nhân (hay các nguyên nhân)

xuất hiện các cực đại được nghiên cứu không được đầy đủ, có một số lượng đáng kể các phương pháp thực nghiệm để loại bỏ nó. Muốn làm được điều này người ta thường đưa vào dung dịch những lượng nhỏ các chất có phân tử lượng cao như gielatin, triton X - 100 (chất hoạt động bề mặt do công nghiệp sản xuất), metyl đỏ và những chất nhuộm khác và cả keo gỗ. Trong số các chất nói trên thì hai chất đầu là hiệu quả nhất.



HÌNH 3.40. Các cực đại cực phổ điển hình

– *Dòng dư :*

Sự có mặt của dòng dư (xem hình 3.36) được gây ra do hai nguyên nhân. Nguyên nhân thứ nhất là sự khử các lượng vết các tạp chất hầu như luôn luôn có mặt trong dung dịch trắng : các vết của oxi hòa tan, các ion kim loại nặng chứa trong nước cất và các nhiễm bẩn trong các muối dùng làm các chất điện giải trơ. Thường thì các nồng độ của các tạp chất này không cao để phát hiện các sóng rõ tương ứng với sự khử của chúng nhưng sự có mặt của chúng gây ra sự đi qua dòng dư. Độ sạch của muối đặc biệt quan trọng, muối đã được dùng làm chất điện giải trơ. Ví dụ, nếu dung dịch kali nitrat 1,0 M là chất điện giải trơ, sự có mặt trong đó thậm chí 0,001% các tạp chất bị khử cũng gây ra sự xuất hiện dòng dư đáng kể.

Nguyên nhân thứ hai của việc xuất hiện dòng dư là dòng được gọi là dòng tích điện (hay dòng tụ điện) gây ra do sự có mặt của điện tích trên giọt thủy ngân. Dòng tích điện có thể là catot và cả anot ; Ở các thế âm hơn −0,4 V (so với điện cực calomen bão hòa), lượng thừa electron tạo cho bề mặt mỗi giọt điện tích âm. Lượng thừa này các electron được loại bỏ khi có sự ngắt giọt nhưng vì một giọt mới được tích điện cũng như giọt trước đó thì xuất hiện một dòng không lớn nhưng bền vững. Khi đặt một thế bé hơn −0,4V bề mặt giọt thủy ngân được tích điện dương so với dung dịch do vậy khi hình thành

mỗi một giọt các electron bị đẩy từ bề mặt vào chiều sâu của giọt và do kết quả xuất hiện một dòng điện âm. Ở thế gần −0,4 V bề mặt của thủy ngân không tích điện và dòng tụ điện bằng không. Độ chính xác và độ nhạy của phương pháp cực phổ cuối cùng phụ thuộc vào đại lượng của dòng dư và vào chỗ độ chính xác nào có thể làm hiệu chỉnh cho đại lượng của nó. Người ta dùng hai phương pháp hiệu chỉnh cho đại lượng dòng dư. Phương pháp thứ nhất dựa trên việc chụp cực phổ đồ của dung dịch trắng mà thành phần của nó cần phải gần nhất với thành phần của dung dịch phân tích. Sau đó người ta xác định dòng khuếch tán dựa theo hiệu các dòng của các dung dịch phân tích và trắng ở cùng một thế. Cũng có thể tìm hiệu chỉnh cho dòng dư nhờ sự ngoại suy tuyến tính phần đầu của cực phổ đồ của dung dịch phân tích (xem hình 3.42). Thường thì phương pháp thứ nhất cho kết quả đúng hơn.

– *Chất điện li trơ*

Các quá trình điện cực được khống chế bởi sự khuếch tán chỉ trong trường hợp nếu dung dịch chứa một lượng đủ chất điện giải trơ. Các số liệu dẫn ra trong bảng 3.14 minh họa cho ảnh hưởng của nồng độ chất điện li trơ lên dòng giới hạn. Dòng giới hạn khử các ion chì (II) bị giảm đi đáng kể khi thêm kali nitrat và chỉ hằng định ở nồng độ cao của nó.

***Bảng 3.14.*** ẢNH HƯỞNG NỒNG ĐỘ CỦA CHẤT ĐIỆN LI TRƠ LÊN CÁC DÒNG CỰC PHỔ $9{,}5.10^{-4}$ M PbCl2 (a)

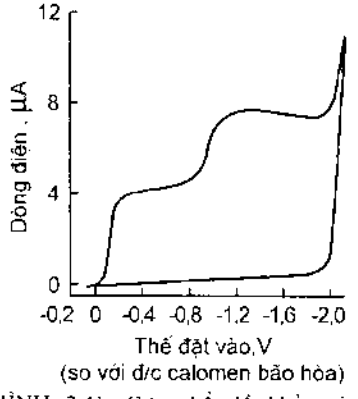
| *Nồng độ của kali nitrat, M* | *Dòng giới hạn, μA* |
|---|---|
| 0 | 17,6 |
| 0,0001 | 16,2 |
| 0,001 | 12,0 |
| 0,005 | 9,8 |
| 0,10 | 8,45 |
| 1,00 | 8,45 |

(a) Theo : Lingane J. J, Kolthoff I.M, J. Amer. Chem. Soc, 61, 1045 (1939).

Trong các dung dịch với nồng độ thấp của chất điện li trơ, một phần của dòng giới hạn gây ra bởi các lực tĩnh điện, có khi người ta gọi là *dòng điện di*. Khi không có kali nitrat (xem dòng thứ nhất của bảng 3.14) dòng điện di đối với dung dịch chì $9{,}5.10^{-4}$ M chiếm gần (17,6–8,45) 9,2 $\mu$A.

Điều thật thú vị là dòng dư khi có sự khử các anion (ví dụ iodat hay cromat) tăng khi tăng nồng độ chất điện li trơ vì trong trường hợp này các lực đẩy tĩnh điện sẽ có tác dụng chứ không phải là các lực hút.

Thực tế dòng điện di bị loại trừ hoàn toàn nếu nồng độ của chất điện li trơ vượt quá khoảng 50 - 100 lần nồng độ chất khử cực. Trong các điều kiện này một phần của dòng điện chuyển qua dung dịch bởi chất cần xác định rất nhỏ, vì có lượng thừa không lớn các ion khác có cùng điện tích. Dòng giới hạn có các tính chất dòng khuếch tán và không phụ thuộc vào nồng độ chất điện li trơ.



HÌNH 3.41. Cực phổ đồ khử oxi trong dung dịch KCl 0,1M bão hòa không khí. Đường cong dưới là cực phổ đồ của dung dịch KCl 0,1M.

– *Các sóng của oxi*

Oxi hòa tan dễ dàng bị khử trên điện cực giọt thủy ngân, trên cực phổ đồ của dung dịch nước bão hòa không khí xuất hiện hai sóng riêng biệt mô tả cho sự khử của oxi (Hình 3.41). Sóng thứ nhất gây ra do sự khử oxi đến $H_2O_2$ :

$$O_2 \text{ (khí)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$$

Sóng thứ hai tương ứng với sự khử tiếp tục $H_2O_2$ :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$$

Như đã rút ra từ hệ số tỉ lượng các phản ứng, cả hai sóng có các chiều cao bằng nhau.

Mặc dầu những sóng này thuận lợi cho phép xác định cực phổ nồng độ của oxi hòa tan, sự có mặt của nó thường cản trở sự xác định đúng đắn của các chất khác. Do vậy, trong các phép đo cực phổ người ta thường loại oxi trước. Muốn làm được điều đó người ta cho một dòng khí trơ qua dung dịch trong vòng một vài phút, trong thời gian đó người ta cũng cho chính chất khí này (thường là nitơ) lên trên bề mặt dung dịch để tránh có sự hấp thụ oxi từ không khí.

– *Dòng xúc tác và dòng động học*

Các dòng động học xuất hiện trong trường hợp khi dòng giới hạn cực phổ được khống chế không chỉ bằng tốc độ khuếch tán của chất khử cực mà còn cả tốc độ của một phản ứng hóa học nào đó có liên quan đến quá trình điện cực. Các dòng này không tuân theo phương trình Ilcôvich, mặt khác phụ thuộc vào nhiệt độ, các đặc tính của mao quản và thành phần của dung dịch ; người ta gọi chúng là các *dòng xúc tác*. Sự khử phomanđehit, có thể dùng làm ví dụ. Trong dung dịch nước của phomanđehit, ở cân bằng có hai dạng :

$$CH_2(OH)_2 \rightleftharpoons HCHO + H_2O$$

Dạng hiđrat hóa chiếm ưu thế, tuy nhiên chỉ có dạng không hiđrat hóa mới có khả năng bị khử trên điện cực. Do vậy khi đặt một thế đủ cao thì nồng độ dạng không hiđrat hóa gần bề mặt điện cực giảm đến không. Điều này gây ra sự chuyển cân bằng sang bên phải và dẫn đến sự tạo ra những lượng mới các phân tử không thủy phân của phomanđehit tham gia vào phản ứng điện cực. Tuy nhiên tốc độ dịch chuyển cân bằng nhỏ, do vậy việc đưa chất khử cực vào một mức độ đáng kể hơn được khống chế bởi tốc độ của phản ứng hóa học so với tốc độ khuếch tán. Kết quả là dòng giới hạn quan sát được nhỏ hơn như đã chờ đợi từ quá trình điện cực hoàn toàn được khống chế bởi tốc độ khuếch tán.

*Dòng xúc tác* là một dạng khác của các dòng giới hạn phụ thuộc vào tốc độ của phản ứng hóa học. Trong trường hợp này

chất khử cực được tái tạo do kết quả của phản ứng hóa học với sự tham gia của các cấu tử khác của dung dịch, ví dụ, khi khử Fe (III) khi có $H_2O_2$. Đại lượng dòng giới hạn khử Fe (III) tăng mạnh thậm chí nếu thế đặt vào thấp hơn thế cần để khử $H_2O_2$. Hiện tượng này dễ dàng được giải thích bằng sự xảy ra ở lớp gần điện cực phản ứng sau của $H_2O_2$ với các ion Fe (II) bị khử điện :

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 2OH^-$$

Như vậy dòng điện từng phần được kiểm tra bằng tốc độ của phản ứng này. Có thể dùng các dòng động học và xúc tác vào các mục đích phân tích. Các dòng xúc tác thích hợp cho việc xác định những nồng độ rất nhỏ của một số chất. Các dòng động học và xúc tác rất nhạy với tất cả các yếu tố có ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng hóa học.

### 3.5.2. Ứng dụng của phương pháp cực phổ

*1. Các máy đo*

– Các nguyên tố điện hóa : nguyên tố điện hóa thường dùng cho các mục đích chung của các phép đo cực phổ được dẫn ra trên hình 3.35. Dung dịch phân tích được ngăn cách khỏi điện cực calomen bằng một đĩa từ thủy tinh thiêu kết và một nút agar – agar có thêm kali clorua để đảm bảo độ dẫn điện. Cầu này dễ dàng chế tạo và nó có thể làm việc trong một thời gian dài ở điều kiện là sự ngăn cách phản ứng của nguyên tố điện hóa trong trạng thái không làm việc được làm đầy bởi một dung dịch kali clorua. Ống dẫn mao quản được dùng để cho qua dung dịch nitơ hay một chất khử khác. Để ngăn dung dịch khỏi sự hấp thụ oxi trong thời gian thực hiện phép phân tích, người ta cho chất khí đi qua ở trên bề mặt.

Trong các cấu trúc đơn giản nhất người ta dùng một lớp thủy ngân ở đáy bình chứa dung dịch mẫu để làm điện cực không phân cực. Các thế bán sóng đo được trong nguyên tố điện hóa này khác với các giá trị của bảng nhận được so với điện cực calomen bão hòa.

– *Điện cực giọt* : Điện cực giọt được dẫn ra trên hình 3.35 có bán ở thị trường. Đối với một ống có chiều dài 10cm thì chu kì giọt chiếm từ 3 đến 6 giây ở chiều cao của cột thủy ngân là 50cm. Mút của mao quản cần phải vuông góc với đáy. Cũng cần quan tâm về sự phân bố điện cực thật thẳng đứng, nếu không thì các giọt chảy ra sẽ khác nhau và sẽ không lặp lại thời gian chảy và kích thước các giọt.

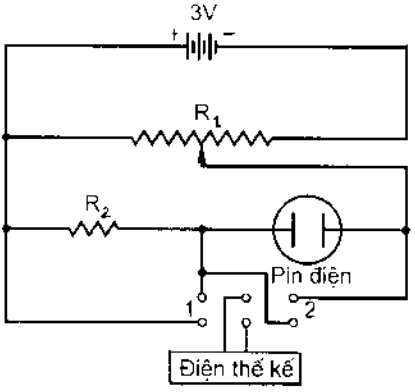
Khi có sự quan tâm cẩn thận như vậy thì mao quản có thể làm việc trong vòng vài tháng hay thậm chí vài năm. Muốn làm được như vậy cần phải dùng thủy ngân rất sạch và giữ cố định nó trong điện cực ở một chiều cao nào đó không phụ thuộc vào chỗ là có tiến hành các phép đo hay không ? Nếu dung dịch bị tiếp xúc với bề mặt bên trong của mút mao quản thì có thể có sự phá vỡ trong sự làm việc của mao quản. Do vậy trước khi nhúng đầu cuối của mao quản vào dung dịch ta cần phải tăng chiều cao cột thủy ngân để đảm bảo các giọt chảy ra đủ nhanh.

Việc bảo quản điện cực luôn luôn là một việc khó khăn. Một trong các phương pháp bảo quản là rửa điện cực bằng nước, sấy khô và giảm một cách cẩn thận chiều cao cột thủy ngân cho đến lúc dòng chảy của các giọt ở không khí dừng lại. Cần tránh việc giảm quá nhiều chiều cao của cột thủy ngân. Trước khi làm việc người ta tăng chiều cao của cột thủy ngân, nhúng mút ống mao quản gần một phút vào axit nitric 1 : 1 và sau đó rửa bằng nước cất.

*2. Sơ đồ điện*

Đối với các phép đo cực phổ cần phải có một nguồn đặt thế được đo tuyến tính trong khoảng từ 0 đến −2,5V ; thế được đặt cần phải được biết với độ chính xác đến 0,01V. Ngoài ra cần có cấu trúc để đo cường độ dòng trong khoảng từ 0,01 đến 100 $\mu$A với độ chính xác khoảng 0,01 $\mu$A. Dễ dàng có thể thiết kế cấu trúc đo tay các cực phổ đồ từ các dụng cụ có trong

nhiều phòng thí nghiệm. Các cấu trúc phức tạp hơn dùng để ghi tự động các cực phổ đồ được nhà máy sản xuất. Trên hình 3.42 có dẫn ra sơ đồ có tính nguyên tắc của một thiết bị đơn giản dùng cho các phép đo cực phổ. Thế được đặt từ hai acquy 1,5V được đưa vào nguyên tố điện hóa qua bộ phận chia thế $R_1$ với điện trở 100Ω. Đo đại lượng thế đặt vào bằng điện thế kế bằng cách di chuyển khóa hai cực đôi vào vị trí 2. Người ta đo dòng điện bằng cách xác định sự giảm thế trên điện trở chuẩn $R_2$ (10.000Ω) chính nhờ điện thế kế này bằng cách dịch khóa vào vị trí 1. Sự có mặt các dao động có liên quan với công việc của điện cực nhỏ giọt đòi hỏi sao cho điện kế được chống rung nhờ một điện trở thích hợp.

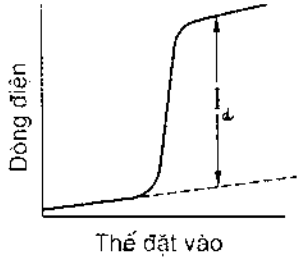



HÌNH 3.42. Sơ đồ của một thiết bị đơn giản dùng cho các phép đo cực phổ (Theo Lingane J. J. Anal. Chem. 21.45 (1949)).

Thiết bị được biểu diễn trên hình (3.42) cho phép nhận được các số liệu thuận lợi cho các phép phân tích hàng loạt. Trong trường hợp này để xác định $I_d$ cần đo cường độ dòng chỉ trong hai giá trị của thế (ở giá trị thấp hơn thế tách ra và ở thế trong vùng dòng giới hạn). Nếu đòi hỏi ghi cực phổ đồ đầy đủ thì phép đo dòng ở tất cả các điểm của đường cong có cấu trúc đo tay sẽ rất khó khăn. Để thực hiện các công việc như vậy ta cần dùng các thiết bị tự động.

### *3. Xử lí các số liệu thực nghiệm*

Trong khi làm việc với điện cực nhỏ giọt người ta thường đo hoặc dòng trung bình hoặc dòng cực đại được ghi lại bằng điện kế hay bút tự vẽ.




HÌNH 3.43. Xác định dòng khuếch tán bằng cách ngoại suy dòng dư

– *Xác định dòng khuếch tán* : Đối với các công trình phân tích, luôn luôn phải hiệu chỉnh dòng giới hạn quan sát được trên đại lượng của dòng dư. Do vậy cùng với cực phổ đồ của dung dịch phân tích người ta ghi cả đường cong của dòng dư. Sau đó có thể nhận dòng khuếch tán từ hai đường cong này bằng cách đo dòng ở cùng một thế trong vùng dòng giới hạn. Vì dòng dư tăng lên với sự tăng thế hầu như theo định luật tuyến tính nên để hiệu chỉnh cho giá trị của nó có thể dùng sự ngoại suy. Phương pháp này được minh họa trên hình 3.43.

– *Phân tích hỗn hợp* : Về mặt lí thuyết, có thể xác định định lượng mỗi một cấu tử theo cực phổ đồ của hỗn hợp nhiều cấu tử nếu thế bán sóng của các chất khác nhau đủ khác nhau (xem hình 3.38). Tuy nhiên nếu cấu tử trong dung dịch với nồng độ cao hơn bị khử dễ dàng hơn so với cấu tử với nồng độ thấp hơn thì độ chính xác của phép xác định cấu tử thứ hai sẽ nhỏ vì dòng khuếch tán của nó tương đối nhỏ. Trong trường hợp này, thậm chí một sai số không lớn khi đo dòng cũng dẫn đến việc xuất hiện một sai số tương đối lớn của phép phân tích. Vấn đề như vậy sẽ không xuất hiện nếu như vi cấu tử là cấu tử dễ bị khử nhất của hỗn hợp. Trong trường hợp này, dòng khuếch tán của nó có thể được đo ở độ nhạy cao của cấu trúc ghi và sau đó giảm độ nhạy để đo dòng khuếch tán của cấu tử vĩ mô.

Người ta cũng đã biết các phương pháp khác nhau của phép phân tích các hỗn hợp với tỉ lệ không thuận tiện của nồng độ các cấu tử. Phương pháp tốt nhất trong số đó là việc chọn chất điện li trơ để vi cấu tử là cấu tử dễ bị khử nhất của hỗn hợp. Phương pháp này thường được thực hiện nếu có thể dùng các thuốc thử tạo phức. Một con đường khác là tách hóa học sơ bộ và cuối cùng có thể dùng cái gọi là *phương pháp bù*. Trong

trường hợp này dòng tương ứng với sự khử của cấu tử vĩ mô được giảm đến không (hay đến một đại lượng rất nhỏ) bằng cách đưa vào mạch đo một bộ phận bù điện. Sau đó người ta tăng độ nhạy lên để nhận được một tín hiệu thỏa mãn tương ứng với sự khử của vi cấu tử (cấu tử vi lượng). Những mô hình hiện đại nhất của các máy ghi cực phổ được cung cấp bằng các cấu trúc bù.

– *Xác định nồng độ* : Phương pháp đơn giản nhất và tốt nhất của phép phân tích cực phổ định lượng là phương pháp chuẩn. Phương pháp này là chuẩn hóa sơ bộ theo các dung dịch chuẩn mà thành phần của nó cần phải gần nhất với thành phần của dung dịch phân tích, còn khoảng nồng độ cần phải được chọn sao cho nồng độ của dung dịch phân tích được rơi vào trong khoảng này. Trong trường hợp này cần phải quan sát được sự phụ thuộc tuyến tính của dòng điện vào nồng độ. Nếu sự phụ thuộc là không tuyến tính thì có thể xác định nồng độ theo phương pháp đường cong chuẩn.

Một phương pháp thuận lợi khác là phương pháp thêm. Đầu tiên người ta đo dòng khuếch tán đối với một thể tích chính xác của mẫu. Sau đó người ta đưa vào trong dung dịch này một lượng được biết chính xác của chất cần xác định (người ta đưa vào một thể tích đã biết của dung dịch chuẩn) và xác định dòng khuếch tán một lần nữa. Nếu sự phụ thuộc giữa cường độ dòng và nồng độ là tuyến tính thì dựa theo sự tăng chiều cao sóng cực phổ có thể tìm được nồng độ của dung dịch phân tích. Phương pháp thêm được đề nghị dùng khi phân tích các đối tượng phức tạp để loại trừ ảnh hưởng các chất lạ lên dòng khuếch tán của chất cần xác định.

*4. Phép phân tích cực phổ các chất vô cơ*

Phương pháp cực phổ thường được ứng dụng để phân tích các chất vô cơ. Ví dụ các cation của phần lớn các kim loại được khử trên điện cực giọt thủy ngân để tạo ra hỗn hống hay ion kim loại với mức độ oxi hóa thấp hơn. Trên điện cực thủy

ngân thậm chí cả ion các kim loại kiềm và kiềm thổ cũng bị khử nếu như ở các giá trị thế cao mà sự phóng điện của chất điện li trơ sẽ không che các sóng của chúng. Trong các trường hợp này người ta hay dùng nhất là các tetraankylamoni halogenua làm các chất điện li trơ.

Hiệu quả của phép xác định cực phổ các cation thường phụ thuộc vào chỗ ta chọn đúng hay không đúng chất điện li trơ. Các bảng giá trị của các thế bán sóng cho phép chọn đúng các chất điện li trơ này. Ví dụ, nếu chọn kali clorua làm chất điện li trơ thì Fe (II) và Cu (II) cản trở phép xác định lẫn nhau. Khi có các ion florua thì thế bán sóng của Fe (III) được chuyển đi gần −0,5V vào vùng thế âm hơn, trong lúc đó thì thế bán sóng của Cu (II) chỉ được thay đổi một vài phần trăm của vôn. Do vậy khi có các ion florua quan sát được các sóng tách riêng của sắt (III) và đồng (II).

Phương pháp cực phổ cũng thuận tiện cho việc xác định các anion vô cơ như bromat, iodat, dicromat, vanadat, selenit và nitrit. Thường thì dạng các cực phổ đồ của chúng phụ thuộc vào pH của dung dịch, vì sự khử các ion này trên các điện cực có các ion hiđro tham gia. Do vậy muốn nhận được các số liệu lặp lại cần phải dùng các dung dịch đệm tốt với pH thích hợp. Một số anion vô cơ tạo phức hay các hợp chất ít tan với các ion thủy ngân gây ra sự xuất hiện các sóng anion ở gần không vôn (so với điện cực calomen bão hòa). Trong các trường hợp này thì quá trình điện cực bao gồm cả sự oxi hóa vật liệu của điện cực, ví dụ :

$$2Hg\ (lỏng) + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2e$$

$$Hg\ (lỏng) + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Hg(S_2O_3)_2^{2-} + 2e$$

Các ion bromua, iodua, thioxianua và xianua cũng tương tác tương tự. Trong tất cả các trường hợp thì đại lượng dòng khuếch tán được kiểm tra bởi tốc độ chuyển anion đến bề mặt của điện cực. Kết quả quan sát được một sự phụ thuộc tuyến tính giữa cường độ dòng điện và nồng độ anion.

Phương pháp cực phổ có thể được dùng để xác định một số chất vô cơ tồn tại trong dung môi đã cho ở dạng các phân tử trung tính. Một ví dụ quan trọng là việc xác định oxi trong các chất khí, các môi trường sinh học, trong nước. Để làm các ví dụ khác của sự khử các phân tử trung tính trên điện cực giọt thủy ngân có thể đưa ra sự khử $H_2O_2$, hiđrazin đixian, lưu huỳnh và đioxit lưu huỳnh.

Để làm quen tiếp với việc sử dụng phép đo cực phổ trong phép phân tích các chất vô cơ độc giả cần xem các chuyên khảo của Kolthoff, Lingane và Meitex [1].

*5. Phép phân tích cực phổ các chất hữu cơ*

Trong thực tế từ khi xuất hiện thì phương pháp cực phổ đã được dùng để nghiên cứu và phân tích các chất hữu cơ và có nhiều bài báo viết về đề tài này. Trên điện cực giọt thủy ngân một số nhóm chức các hợp chất chứa các nhóm này có khả năng bị oxi hóa hay bị khử, chúng thích hợp cho phép phân tích cực phổ.

Trong trường hợp chung các phản ứng trên vi điện cực với sự tham gia của các hợp chất hữu cơ xảy ra chậm hơn hay phức tạp hơn nhiều so với các phản ứng của các cation vô cơ. Do vậy việc giải thích về mặt lí thuyết các số liệu cực phổ trong các trường hợp này khó khăn hơn nhiều và có khi thậm chí không thể được. Ngoài ra khi tiến hành các phép đo định lượng đòi hỏi một sự kiểm tra nghiêm túc các điều kiện. Tuy nhiên mặc dù có những khó khăn này, người ta vẫn sử dụng phép đo cực phổ để nghiên cứu cấu trúc, nhận biết định tính các hợp chất hữu cơ và phân tích định lượng các hỗn hợp của chúng.

*Ảnh hưởng của pH lên các cực phổ đồ*

Các quá trình điện cực đối với các hợp chất hữu cơ thường xảy ra với sự tham gia của các ion hiđro. Trong trường hợp chung nhất có thể biểu diễn phản ứng như sau :

$$R + nH^+ + ne = RH_n$$

ở đây R và $RH_n$ là các dạng oxi hóa và dạng khử của hợp chất hữu cơ. Do vậy các thế bán sóng các hợp chất hữu cơ phụ thuộc đáng kể vào pH. Ngoài ra khi thay đổi pH thì phản ứng thường có thể xảy ra với sự tạo ra các sản phẩm hoàn toàn khác. Ví dụ, khi khử benzanđehit trong môi trường kiềm người ta mô tả sự xuất hiện sóng quan sát được gần −1,4V là do sự tạo ra rượu benzylic :

$$C_6H_5CHO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_5CH_2OH$$

Ở pH của dung dịch thấp hơn 2, chiều cao của sóng tạo ở gần −1,0V hầu như thấp hơn hai lần chiều cao quan sát được trong môi trường kiềm. Trong trường hợp này xảy ra phản ứng tạo thành hiđrobenzoin :

$$2C_6H_5CHO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_5CHOHCHOHC_6H_5$$

Ở các giá trị pH trung gian quan sát được hai sóng, điều này minh chứng về sự xảy ra cả hai phản ứng.

Cần lưu ý rằng do kết quả của quá trình điện cực xảy ra với sự sử dụng hay tách ra các ion hiđro, quan sát được sự thay đổi pH của dung dịch ở *gần bề mặt điện cực*. Nếu đệm năng của dung dịch đệm không đủ thì trong lớp gần điện cực, trong thời gian điện phân có thể quan sát được một sự thay đổi pH đáng kể. Nhưng sự thay đổi pH làm ảnh hưởng đến thế khử và có thể dẫn đến sự tạo ra các sóng doãng và biểu hiện không được rõ. Ngoài ra, nếu quá trình điện cực chịu sự thay đổi khi pH thay đổi thì có thể phá vỡ sự phụ thuộc tuyến tính giữa dòng khuếch tán và nồng độ. Do vậy trong phép đo cực phổ các chất hữu cơ, để nhận được các giá trị thế bán sóng và các dòng khuếch tán ổn định cần phải dùng các dung dịch đệm.

– *Các dung môi dùng cho phép đo cực phổ các chất hữu cơ*

Sự cần thiết thay thế nước bằng một dung môi khác thường dựa trên độ tan của hợp chất hữu cơ. Thường người ta dùng các hỗn hợp nước – dung môi hữu cơ có chứa các lượng khác

nhau của các dung môi trộn lẫn với nước như glicol, đioxan, các rượu, xellozol hay axit axetic loãng. Người ta cũng nghiên cứu khả năng cực phổ trong các môi trường không nước là axit axetic, phocmamit, etylenglicol. Muối liti hay tetraankylamoni hay được dùng làm các chất điện li trơ.

*Tính không thuận nghịch của các phản ứng điện cực*

Chỉ có một số ít các phản ứng điện cực có sự tham gia của các hợp chất hữu cơ là thuận nghịch, do vậy phương trình (3.31) không mô tả thích hợp các sóng cực phổ. Tính không thuận nghịch của quá trình điện cực dẫn đến sự tạo ra các sóng doãng, do vậy cần có hiệu các thế bán sóng lớn để quan sát các sóng riêng biệt của các chất bị khử trên điện cực.

Trong trường hợp chung, phương trình Ilcôvich áp dụng cho các dòng khuếch tán tạo ra do kết quả của phản ứng điện cực không thuận nghịch. Do vậy các phương pháp phân tích định lượng khi xác định các chất hữu cơ và vô cơ là giống nhau.

*– Các nhóm chức hoạt động phản ứng :*

Có thể chờ đợi rằng các hợp chất hữu cơ chứa bất cứ nhóm chức nào trong các nhóm chức dưới đây sẽ cho một hay một số lượng lớn các sóng cực phổ.

1. Nhóm cacbonyl (các anđehit, các xeton, các quinon). Trong trường hợp chung các anđehit được khử ở các thế dương hơn so với các xeton, nhóm cacbonyl liên hợp với nối đôi cũng tạo ra sóng với thế bán sóng dương hơn.

2. Một số axit cacboxylic hoạt động cực phổ mặc dầu các axit monocacboxylic thơm và béo đơn giản nhất không bị khử. Các đicacboxylic axit, ví dụ như các axit phumaric, maleic hay phtalic có chứa các nhóm cacboxyl liên hợp cho ta các sóng cực phổ đặc trưng. Tương tự các ete và anđehit, axit cũng xử sự như vậy.

3. Phần lớn các peroxit và các hợp chất epocxi hoạt động cực phổ.

4. Các nhóm nitro, nitrozo, ocxim và azo thường được khử trên điện cực giọt thủy ngân.

5. Phần lớn các hợp chất hữu cơ chứa halogen tạo được các sóng cực phổ xuất hiện do kết quả thay thế halogen cho nguyên tử hiđro.

6. Liên kết nối đôi cacbon-cacbon bị khử nếu nó ở trong sự liên hợp với liên kết đôi khác, với vòng thơm hay nhóm khác với liên kết chưa bão hòa.

7. Hiđroquinon hay mercaptan tạo các sóng anot.

Nhiều nhóm hữu cơ khác gây ra sự xuất hiện các sóng cực phổ hiđro thích hợp cho phép phân tích. Đây là các amin, mercaptan, các axit hay các hợp chất dị vòng chứa nitơ. Trong tài liệu có mô tả nhiều trường hợp sử dụng nó cho các hệ sinh học [1].

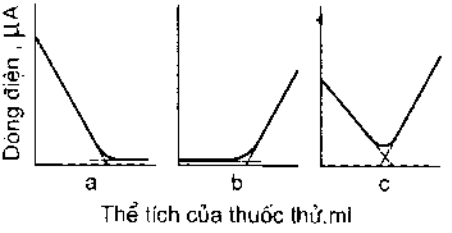
### 3.5.3. Chuẩn độ Ampe

Phương pháp cực phổ có thể áp dụng để xác định điểm tương đương nếu như một trong các cấu phần tham gia phản ứng hay sản phẩm của nó bị oxi hóa hay bị khử trên vi điện cực. Trong trường hợp này, dòng điện đi qua pin cực phổ, ở một thế được khống chế nào đó là một hàm của thể tích chất chuẩn (hay thời gian, nếu chất chuẩn được tạo ra bằng phương pháp điện lượng ở cường độ dòng cố định). Sự phụ thuộc này về cả hai phía của điểm tương đương được thể hiện bằng các đường thẳng với các độ dốc khác nhau, chúng cắt nhau ở điểm cuối.

Về bản chất thì phương pháp chuẩn độ ampe chính xác hơn phương pháp cực phổ và ở một mức độ ít hơn phụ thuộc vào các đặc tính của mao quản và chất điện li trơ. Ngoài ra không cần thiết trong điều nhiệt, mặc dầu trong quá trình chuẩn độ nhiệt độ cần được giữ hằng định. Cuối cùng chất cần xác định không nhất thiết phải là hoạt động trên điện cực, chỉ cần có chất chuẩn hay sản phẩm của phản ứng là chất điện hoạt.

*1. Các đường cong chuẩn độ*

Các đường cong chuẩn độ Ampe được chỉ ra trên hình 3.44. Đường cong a nhận được nếu trên điện cực chất được chuẩn độ tác dụng còn chất chuẩn là chất không điện hoạt. Để làm ví dụ có thể đưa ra sự chuẩn độ ion chì bằng các ion sunfat hay oxalat. Nếu như thế đặt vào tương ứng với tiết diện của dòng khuếch tán của chì thì khi loại các ion chì khỏi dung dịch, do sự kết tủa ta quan sát được sự giảm dòng điện một cách tuyến tính. Độ uốn ở gần điểm tương đương được giải thích bằng phản ứng kết tủa trong vùng này xảy ra không định lượng. Người ta tìm điểm cuối bằng cách ngoại suy các phần đường thẳng như đã chỉ ra trên hình 3.44. Đường cong (b) trên hình 3.44 là đường cong chuẩn độ điển hình cho trường hợp khi chất chuẩn tương tác trên vi điện cực còn chất cần chuẩn độ là chất không điện hoạt. Để làm ví dụ có thể dẫn ra phép chuẩn độ magie bằng 8-oxyquinolin. Dòng khuếch tán của chất chuẩn được quan sát ở −1,6V (so với điện cực calomen bão hòa), ion magie ở thế này là chất không điện hoạt.

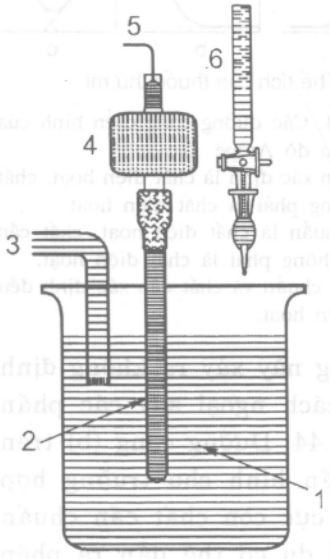



HÌNH 3.44. Các đường cong điển hình của phép chuẩn độ Ampe
a) Chất cần xác định là chất điện hoạt, chất chuẩn không phải là chất điện hoạt.
b) Chất chuẩn là chất điện hoạt, chất cần xác định không phải là chất điện hoạt.
c) Cả chất chuẩn và chất cần xác định đều là chất điện hoạt.

Đường cong C trên hình 3.44 tương ứng với phép chuẩn độ của ion chì bằng dung dịch cromat ở thế đặt vào cao hơn −1,0V. Trong các trường hợp này cả ion chì và cả ion cromat đều là các chất điện hoạt. Cực tiểu trên đường cong chuẩn độ tương ứng với điểm tương đương. Đối với chính hệ này có thể nhận được đường cong b (hình 3.44) nếu như chuẩn độ ở không vôn, khi chỉ có ion cromat được khử trên điện cực.

Người ta có mô tả các phép chuẩn độ ampe trong đó vi điện cực là anot cho một trong các chất tác dụng và catot cho chất còn lại. Các đường cong chuẩn độ trong các trường hợp này được giải thích tương tự như đã được xét trước đây. Để cho tiện thì các dòng anot được kí hiệu bằng dấu trừ.

*2. Các thiết bị và phương pháp đo*




HÌNH 3–45. Pin điện thường với điện cực quay platin để tiến hành chuẩn độ ampe
1– Dây dẫn platin
2– Ống thủy tinh được làm đầy thủy ngân
3– Cầu nối muối (cầu nối muối nối nguyên tố điện hóa với điện cực so sánh)
4– Động cơ đồng bộ
5– Dây dẫn điện nối điện cực với acquy
6– Vi burét

Có thể thực hiện phép chuẩn độ ampe đủ chính xác bằng cách dùng một thiết bị tương đối đơn giản.

– *Các pin điện :* Pin điện dùng cho phép chuẩn độ ampe được dẫn ra trên hình 3.45. Điện cực calomen bão hòa thường được dùng làm điện cực không phân cực, còn điện cực chỉ thị có thể là điện cực giọt thủy ngân hay vi điện cực dây dẫn như đã chỉ ra ở hình vẽ. Dung tích của pin điện thường là 75 → 100ml.

– *Đo thể tích :* Khi xây dựng đường cong chuẩn độ cần phải tính đến sự thay đổi thể tích do chất chuẩn được thêm vào. Cần nhận được cường độ dòng điện tương ứng với đại lượng (V + v)/V, ở đây V là thể tích ban đầu của dung dịch, v – thể tích của chất chuẩn, như vậy tất cả các dòng đo được được hiệu chỉnh với sự tính đến thể tích ban đầu của dung dịch. Kết quả thỏa mãn khi dùng chất chuẩn với nồng độ lớn hơn 20 lần nồng độ chất cần chuẩn độ. Trong các điều kiện này v nhỏ so với V và việc đưa thêm phần hiệu chỉnh cho sự thay đổi thể tích là không cần thiết. Phương pháp này đòi hỏi phải dùng viburét

để độ chính xác của phép đo thể tích chất chuẩn trong các giới hạn từ 1–2ml là đủ. Viburét cần phải được phân bố sao cho phần cuối của nó chạm vào bề mặt của dung dịch sau mỗi lần thêm chất chuẩn, *điều này cho phép loại trừ phần còn lại của giọt ở phần mút buret.*

– *Đo cường độ dòng :* Để tiến hành phép chuẩn độ ampe thì máy đo cực phổ bằng tay đơn giản là hoàn toàn thích hợp.

Người ta đặt một thế tương ứng lên nguyên tố điện hóa nhờ một bộ phân chia thế, đo cường độ dòng bằng một điện kế chống rung (không nhất thiết phải chuẩn hóa nó) hay bằng một vi ampe kế với điện trở nhỏ. Thường không cần phải biết thế đặt vào với độ chính xác cao hơn ±0,05V, vì chỉ cần chọn thế trong vùng dòng giới hạn của một hay hai chất tham gia vào phản ứng khi chuẩn độ.

– *Các vi điện cực, điện cực platin quay*

Trong nhiều trường hợp chuẩn độ ampe thuận lợi nếu thực hiện bằng cách dùng điện cực giọt thủy ngân. Đối với các phản ứng có sự tham gia của các chất tác dụng mạnh với thủy ngân (brom, các ion bạc, sắt (II) v.v...) thì điện cực platin quay là thích hợp. Nó là một dây platin ngắn được hàn vào thành của một ống thủy tinh. Để đảm bảo cho tiếp xúc của dây dẫn với dây nối, từ máy ghi cực phổ để thủy ngân vào giữa ống. Giữ ống trong khuỷu nối rỗng của một động cơ đồng bộ, quay ống với một tốc độ cố định > 600 vòng/phút. Có những điện cực quay do nhà máy sản xuất. Thiết bị điển hình được chỉ ra trên hình 3.45.

Trên điện cực platin quay có thể nhận được các sóng dễ dàng tương tự các sóng quan sát được trên điện cực giọt thủy ngân. Tuy nhiên trong trường hợp này chất khử cực đến bề mặt của điện cực không chỉ do khuếch tán mà còn do kết quả khuấy tròn cơ học. Do đó dòng giới hạn cao hơn gần 20 lần so với dòng quan sát được trên vi điện cực chỉ do kết quả khuếch tán. Trên điện cực quay, cường độ dòng bền vững được thiết lập ngay tức khắc. Có một bức tranh hoàn toàn khác được quan sát ở điện cực rắn tĩnh tại.

Có nhiều hạn chế của việc ứng dụng rộng rãi điện cực platin quay trong phép đo cực phổ. Quá thế hiđro thấp không cho phép dùng nó để làm catot trong các dung dịch axit. Ngoài ra, do các dòng quan sát được cao mà điện cực rất nhạy với các vết của oxi trong dung dịch. Hai yếu tố này làm giới hạn ứng dụng nó với các phản ứng anot. Các dòng giới hạn trên điện cực quay ở một mức độ lớn hơn phụ thuộc vào lịch sử điện cực trước đó và độ lặp lại ít khi đạt được đại lượng đặc trưng như đối với điện cực nhỏ giọt. Tuy nhiên những hạn chế này không cản trở nghiêm trọng đến việc ứng dụng điện cực quay trong phép chuẩn độ ampe.

*3. Ứng dụng của phương pháp Ampe*

Trong bảng 3.15 ta thấy rõ ràng rằng chỉ thị ampe của điểm cuối được dùng rộng rãi để chuẩn độ các phản ứng kết tủa hay tạo phức. Một ngoại lệ đáng lưu ý là việc dùng điện cực platin quay để chuẩn độ với sự tham gia của các ion bromat khi có các ion bromua trong môi trường axit ; Sự tăng nhanh nồng độ brom sau điểm tương đương gây ra một sự tăng mạnh dòng điện.

Trong bảng 3.15 ta rút ra rằng phương pháp chuẩn độ ampe thuận tiện trong phép chuẩn độ điểm cuối một số kim loại bởi các chất kết tủa hữu cơ hay EDTA.

### 3.5.4. Chuẩn độ ampe với hai vi điện cực phân cực

Một biến dạng thuận lợi của phương pháp chuẩn độ ampe dựa trên việc dùng hai vi điện cực tĩnh tại giống nhau được nhúng vào dung dịch phân tích được khuấy trộn kĩ. Người ta đặt vào các điện cực một thế không lớn (ví dụ 0,1–0,2V) và đo dòng trong nguyên tố điện hóa phụ thuộc vào nồng độ chất chuẩn thêm vào. Người ta xác định điểm cuối theo sự tăng đột ngột dòng điện, theo sự giảm dòng điện đến không hay theo cực tiểu trên đường cong dạng chữ V.

*Bảng 3.15.* ỨNG DỤNG CỦA PHÉP CHUẨN ĐỘ AMPE

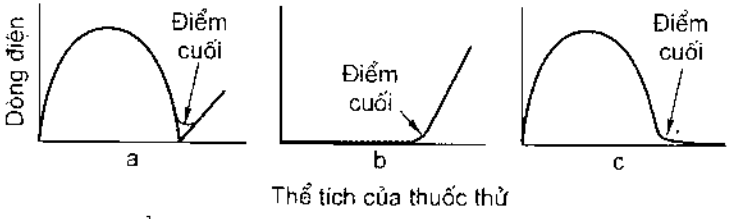
| *Chất chuẩn* | *Sản phẩm phản ứng* | *Dạng điện cực* | *Chất cần xác định* |
|---|---|---|---|
| $K_2CsO_4$ | Kết tủa | đc giọt* t.ng | $Pb^{2+}$, $Ba^{2+}$ |
| $Pb(NO_3)_2$ | Kết tủa | nt | $SO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$, $F^-$, $Cl^-$ |
| 8- oxyquinolin | Kết tủa | nt | $Mg^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$ $Al^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Fe^{3+}$ |
| Cupheron | Kết tủa | nt | $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$ |
| Dimetylglioxim | Kết tủa | nt | $Ni^{2+}$ |
| 1- nitro- 2- naphtol | Kết tủa | nt | $Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Pd^{2+}$ |
| $K_4Fe(CN)_6$ | Kết tủa | nt | $Zn^{2+}$ |
| $AgNO_3$ | Kết tủa | Đ.c Pt quay | $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, RSH |
| EDTA | phức | đ.c giọt t. ng | $Bi^{3+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ca^{2+}$ v.v... |
| $KBrO_3$, KBr | Sản phẩm thay thế, kết hợp hay oxi hóa | Đc Pt quay | Một vài phenol, các amin thơm, các hợp chất dãy olefin, $N_2H_4$, As(III), Sb(III). |

* đc. giọt t.ng - Điện cực giọt thủy ngân ; Đ.c Pt quay = Điện cực platin quay.

Mặc dầu lần đầu tiên thông báo về việc ứng dụng hai điện cực phân cực vào năm 1900, nhưng gần 30 năm sau, các nhà hóa học mới đánh giá được khả năng của phương pháp này. Tên gọi được đặt cho phương pháp này là phương pháp chuẩn độ đến điểm cuối chết (Dead - stop end point), và cho đến nay tên gọi này vẫn được dùng. Gần như cho đến năm 1950 còn chưa có một sự giải thích rõ ràng của các đường cong chuẩn độ nhận được (trong chuyên khảo : Lingane J.J., Electroanalytical Chemistry, 2d ed., New York, Interscience, Inc., 1958, pp, 280-294 có đưa ra sự phân tích rất tốt việc sử dụng phương pháp này để xác định điểm cuối).

*1. Chuẩn độ oxi hóa – khử*

Hai vi điện cực platin phân cực được dùng một cách thuận lợi để xác định điểm cuối khi chuẩn độ theo phương pháp oxi hóa - khử. Trên hình 3.46 có biểu diễn ba đường cong chuẩn độ thường quan sát được.




HÌNH 3.46. Các điểm cuối trên các đường cong chuẩn độ ampe với hai điện cực phân cực

a– Chất cần xác định và chất chuẩn tương tác thuận nghịch trên điện cực.
b– Chỉ có chất chuẩn tương tác thuận nghịch.
c– Chỉ có chất cần xác định tương tác thuận nghịch.

Đường cong a nhận được trong trường hợp nếu cả hai chất tham gia phản ứng là các hệ thuận nghịch so với các điện cực còn các đường cong b và c nhận được nếu chỉ có một trong các phần của đường cong tạo ra một hệ thuận nghịch.

– *Các đường cong đối với trường hợp khi cả hai hệ là thuận nghịch*. Để làm ví dụ có thể dẫn ra việc chuẩn độ sắt (II) bởi xêri (IV). Để giải thích đường cong chuẩn độ cần xét mỗi một bán phản ứng trong các thời điểm khác nhau.

Nếu như đặt một thế 0,1V lên một đôi điện cực platin nhúng trong dung dịch có chứa Fe (II) và Fe (III) thì qua nguyên tố điện hóa có một dòng điện đi qua do kết quả của các phản ứng :

$$\text{Trên catot } Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$\text{Trên anot } Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

Cả hai quá trình xảy ra ngay tức khắc ở một lớp gần điện cực, có nghĩa không quan sát thấy quá thế. Vì các điện cực nhỏ khi đặt một thế 0,1V, chắc chắn sẽ xuất hiện một sự phân

cực nồng độ và cường độ dòng điện sẽ được xác định bằng tốc độ chuyển thuốc thử với nồng độ bé hơn đến bề mặt. Do vậy nếu nồng độ của Fe(II) nhỏ hơn nồng độ của Fe(III) thì trên anot sẽ xuất hiện sự phân cực nồng độ và cường độ dòng điện sẽ được xác định bằng nồng độ của Fe(II). Khi có một lượng thừa Fe(II) sẽ xuất hiện một sự phân cực nồng độ ở trên catot và cường độ dòng điện phụ thuộc vào nồng độ của Fe(III). Nếu nồng độ của Fe(III) bằng không (điểm đầu chuẩn độ) thì dòng điện sẽ không chạy qua khi không có một quá trình nào khác trên catot. Có thể có phản ứng điện cực :

$$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$$

Quá thế hidro trên platin đủ lớn và phản ứng này với một tốc độ đáng kể ở thế đặt vào 0,1V không xẩy ra.

Cách xử sự của hệ điện cực trong dung dịch có chứa đồng thời Ce(III) và Ce(IV) tương tự như đã xét đối với các ion sắt. Trong trường hợp này trên các điện cực có xẩy ra các phản ứng :

Trên catot : $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$

Trên anot : $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e$

Các tốc độ của các phản ứng này cũng lớn, do vậy các dòng điện quan sát được phụ thuộc vào nồng độ của dạng nào của xêri mà dạng đó có mặt ở nồng độ bé hơn.

Khi chuẩn độ, trong điểm tương đương dung dịch có chứa những lượng lớn Fe(III) và Ce(III) ; Các nồng độ Fe(II) và Ce(IV) rất nhỏ và có thể bỏ qua chúng :

Có thể có các phản ứng điện cực :

Trên catot : $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$

Trên anot : $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e$

Xét đường cong chuẩn độ Fe(II) bằng dung dịch Ce(IV) được chỉ ra ở hình 3.46 (đường cong a). Đầu chuẩn độ dòng điện bằng không vì trong dung dịch không có chất có khả năng gây

ra phản ứng catôt. Khi thêm Ce(IV) tạo ra hỗn hợp Fe(II) và Fe(III) và nó tạo ra dòng điện. Đầu tiên dòng điện được xác định bằng nồng độ của Fe(III) nhưng sau điểm tương đương của phép chuẩn độ thì Fe (III) thừa và vì vậy dòng điện được điều chỉnh bằng sự giảm đi nồng độ Fe(II). Ở điểm tương đương, dòng điện giảm đến không vì trong những lượng đáng kể chỉ có Ce(III) và Fe(III) có mặt và thế được đặt vào không đủ để buộc một trong các chất này tương tác trên các điện cực. Sau điểm tương đương dòng điện một lần nữa lại tăng vì Ce(III) và Ce(IV) bây giờ có mặt trong dung dịch lại tương tác lên các điện cực ; trong vùng này dòng điện được giới hạn bởi nồng độ của Ce(IV).

– *Các đường cong chuẩn độ đối với các trường hợp khi chỉ có một hệ thuận nghịch*

Xét cách xử sự của một hệ hai điện cực khi có các chất bị oxi hóa hay khử chậm trên điện cực (có nghĩa xét các hệ không thuận nghịch). Cặp As(III) – As(V) là một ví dụ.

Trên các điện cực có thể có các phản ứng điện cực :

$$\text{Trên catot : } H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O$$

$$\text{Trên anot : } H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$$

Những quá trình này xảy ra chậm trên bề mặt của điện cực platin và chỉ quan sát được ở thế đặt chung khoảng một vài phần mười vôn. Khi đặt một thế 0,1V do sự phân cực động học mà phản ứng thực tế không xảy ra và do vậy không có dòng điện.

Khi thêm iot vào dung dịch axit Asenic thì tạo ra hỗn hợp chứa As(III), As(V) và ion iođua. Ở thế đặt vào 0,1V không có dòng điện (đường cong b trên hình 3.46) vì ion iođua có khả năng oxi hóa trên anot ; nhưng chất có khả năng bị khử trên catot không có vì tốc độ khử axit Asenic trên bề mặt của điện cực platin nhỏ. Sau điểm tương đương xuất hiện sự đề phân cực của pin điện ở thế đặt 0,1V do có phản ứng :

$$\text{Trên catot : } I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$$

$$\text{Trên anot : } 2I^- \rightarrow I_2 + 2e$$

Dòng điện trong trường hợp này phụ thuộc vào nồng độ iot. Đường cong (c) trên hình 3.46 mô tả sự chuẩn độ một dung dịch loãng iođua bằng dung dịch ion thiosunfat.

Trong các giai đoạn đầu của sự chuẩn độ có mặt iot và ion iođua, cả hai cấu tử này tương tác thuận nghịch trên các điện cực ; Dòng điện được xác định bằng chất có nồng độ nhỏ hơn. Vì ion thiosunfat tương tác ở trên điện cực không thuận nghịch, sau điểm tương đương dòng điện vẫn bằng không.

*2. Chuẩn độ kết tủa*

Có thể dùng một đôi các vi điện cực bạc để phát hiện điểm cuối chuẩn độ với sự tham gia của các ion bạc. Ví dụ, khi chuẩn độ các ion bạc bằng dung dịch chuẩn các ion clorua thì các dòng điện tỉ lệ với nồng độ ion kim loại xuất hiện do kết quả :

Trên catot : $Ag^+ + e \rightarrow Ag$

Trên anot : $Ag \rightarrow Ag^+ + e$

Nếu ion bạc tham gia nhanh vào phản ứng hóa học thì sự phân cực catot sẽ xuất hiện và dòng điện trong điểm cuối giảm đến không.

*3. Ứng dụng*

Phương pháp chuẩn độ ampe với hai vi điện cực được dùng khi chuẩn độ với sự tham gia của iot ; Nó cũng thuận lợi khi chuẩn độ bằng các thuốc thử như brom, titan(III) và xêri(IV). Một ví dụ quan trọng là việc xác định nước bằng thuốc thử Karl Phisơr. Phương pháp cũng được áp dụng để xác định điểm cuối ở phép chuẩn độ điện lượng.

Ưu điểm cơ bản của phương pháp chuẩn độ với hai vi điện cực là sự đơn giản, không cần phải có điện cực so sánh, thiết bị chỉ cần có bộ phận chia thế, nguyên tố khô và điện kế hay microampe kế để kiểm tra dòng điện.

### 3.5.5. Các phương pháp cực phổ hiện đại khác

Có hai hạn chế cơ bản cản trở việc sử dụng phép đo cực phổ cổ điển cho một số kiểu của phép phân tích đại trà. Hạn chế đầu tiên có liên quan đến chỗ : thường hệ của các điện cực không đảm bảo làm việc tốt trong các dung môi không nước với điện trở cao. Do vậy, việc ứng dụng phép đo cực phổ trong phân tích hữu cơ bị hạn chế bởi phép xác định chỉ các chất hòa tan trong nước hay trong các hỗn hợp với nước của các dung môi hữu cơ phân cực như các rượu.

Hạn chế thứ hai là độ nhạy của phương pháp không cho phép phân tích các dung dịch với các nồng độ thấp hơn $10^{-5}$M. Ở các nồng độ thấp hơn dòng khuếch tán trở nên so sánh được với dòng dư hay thậm chí thấp hơn nó, do vậy, phần hiệu chỉnh cho đại lượng dòng dư dẫn đến các sai số lớn và cuối cùng làm hạn chế độ nhạy của phương pháp. Các dòng dư cực phổ chủ yếu là các dòng không Faraday và có thể giảm chúng đến một vài phần trăm microampe*.

Các nguồn chính của dòng dư là dòng tích điện được xét trong phần này và các dòng được gọi là dòng nhiễu gây ra trong mạch của nguyên tố điện hóa bởi chính dụng cụ và chính các nguồn điện khác, ảnh hưởng của các dòng nhiễu tăng lên với sự tăng điện trở của pin cực phổ.

Trong các biến dạng khác nhau của phương pháp cực phổ cổ điển những hạn chế này ở mức độ khác nhau được giảm đi. Một số giới hạn trong số này được mô tả trong phần sau.

*1. Phép đo cực phổ có dùng sự kiểm tra thế*

Trên hình 3.47 có chỉ ra ảnh hưởng ma sát của nguyên tố điện hóa lên sóng cực phổ của hệ thuận nghịch. Ở điện trở

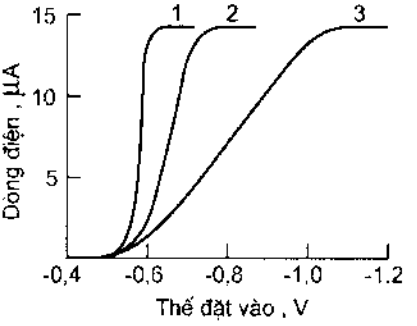
* Dòng điện đi qua giữa dung dịch và các điện cực do các quá trình oxi hóa khử được gọi là dòng Faraday. Dòng không Faraday chạy qua không dẫn đến một sự thay đổi điện hóa nào ; các ví dụ của các dòng không faraday là các dòng cực phổ tích điện và các dòng xuất hiện trong mạch điện dung.

100Ω thì sự giảm thế IR nhỏ đến mức không gây ảnh hưởng đáng kể lên độ dốc của sóng cực phổ.

Ngược lại, ở ma sát cao các sóng trở nên kéo dài ra, thể hiện không rõ và ít thuận lợi. Các nguyên nhân của hiện tượng này dễ dàng hiểu được nếu xét phương trình :

$$E_{đặt\,vào} = E_{catot} - E_{anot} - IR$$

Ở đây E đặt vào được thay đổi dần dần và có quy luật, trong lúc đó thì $E_{anot}$ hằng định. Nếu IR nhỏ, thế catot phản ảnh một cách chính xác sự thay đổi $E_{đặt\ vào}$, tuy nhiên IR càng cao thì $E_{đặt\ vào}$ càng lớn để khắc phục IR khi tăng dòng điện. Do vậy $E_{catot}$ đã không tỉ lệ thuận với $E_{đặt\ vào}$ và kết quả sóng bị kéo dài ra.




HÌNH 3.47. Ảnh hưởng điện trở của nguyên tố điện hóa lên độ dốc của sóng cực phổ thuận nghịch
1- 100Ω ; 2- 10.000Ω ;
3- 30.000Ω

Việc sử dụng thế khống chế cho phép dùng phép đo cực phổ đối với các dung môi có điện trở cao. Trong trường hợp này, người ta dùng nguyên tố điện hóa ba cực gồm một vi điện cực nhỏ giọt (hay một vi điện cực khác), một điện cực phụ và một điện cực so sánh. Điện cực phụ và vi điện cực dùng với các mục đích như hai điện cực trong pin cực phổ thông thường. Điện cực so sánh được dùng để đo và khống chế thế của vi điện cực. Sơ đồ thiết bị tương tự như sơ đồ đã mô tả trước đây trong phép điện phân ở thế khống chế. Điện cực so sánh được đặt gần với điện cực nhỏ giọt và đo hiệu các thế giữa chúng bằng một điện thế kế điện trở cao ($10^{14}\Omega$). Người ta dùng giá trị thế nhận được để kiểm tra $E_{đặt\ vào}$ sao cho $E_{catot}$ bị thay đổi một cách tuyến tính theo thời gian. Như vậy tung

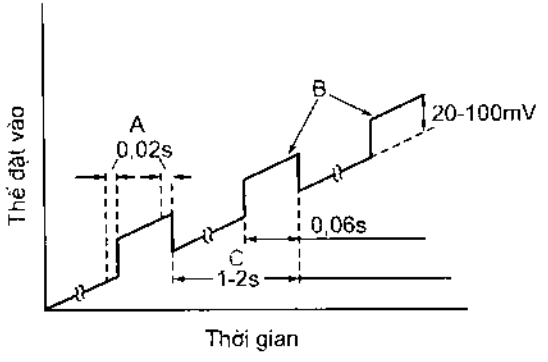
độ của sóng cực phổ là $E_{catot}$ chứ không phải $E_{đặt\ vào}$. Kết quả tạo ra sóng như đã chỉ ra trên hình 3.47 đối với nguyên tố điện hóa với điện trở bé nhất.

*2. Các phương pháp cực phổ khác*

Người ta đã nghiên cứu các phương pháp khác nhau của phép đo cực phổ để có độ nhạy cao hơn và khả năng phân giải tốt hơn đối với các chất bị khử với các thế bán sóng gần nhau. Trong các điều kiện này người ta thường dùng sơ đồ ba điện cực được mô tả trong phần trước.

Trong bảng 3.16 có tổng kết lại các đặc tính của các phương pháp cực phổ hiện đại khác nhau. Ta xét hai trong số các phương pháp này.

*– Phép đo Von – Ampe xung vi phân*



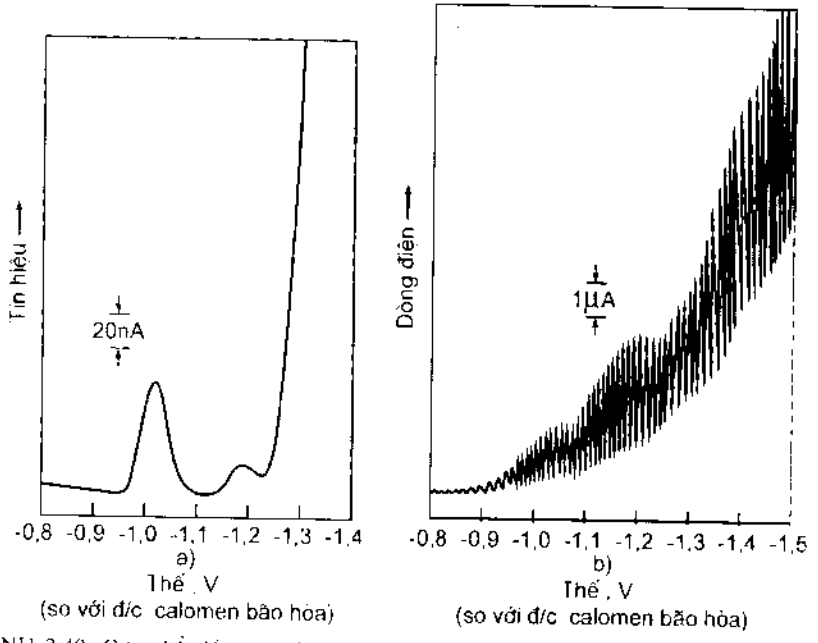

HÌNH 3.48. Sự phụ thuộc thế vào thời gian trong phương pháp của phép đo Von-Ampe xung vi phân
A – Khoảng đo dòng (0,02 giây) ; B – Xung 20 – 100 mV ; C – Chu kì giọt (1 – 2 giây).

Trong phương pháp phép đo xung vi phân người ta cấp một thế hằng định tăng tuyến tính theo thời gian lên pin cực phổ. Cũng như trong phép đo cực phổ cổ điển tốc độ thay đổi thế khoảng 5mV/giây. Nhưng khác với phương pháp cực phổ cổ điển, trong trường hợp này qua những khoảng thời gian nhất định (từ 1 → 3 giây) người ta đặt một xung bổ sung của thế hằng định bằng 20 → 100 mV ; Sự kéo dài xung là

60m.giây được giới hạn bởi sự cắt giọt thủy ngân khỏi điện cực. Để thực hiện sự đồng bộ của xung với thời gian sống của giọt thì giọt phải được cắt đúng bởi một bộ phận lắc cơ học hay quay điện cực. Trên hình 3.48 có chỉ ra sự phụ thuộc thế vào thời gian.

Người ta thực hiện lần lượt hai phép đo dộng điện, một phép đo trước khi cấp xung và một phép đo gần cuối xung (Hình 3.48).

*Hiệu của dòng trên xung* (ΔI) được mô tả như một hàm của thế được tăng tuyến tính. Kết quả người ta nhận được một đường cong trên đó thay cho sóng bình thường cho mỗi một chất là một pic (Hình 3.49).




HÌNH 3.49. Cực phổ đồ xung vi phân (a) của dung dịch đệm axetat. (pH = 4) chứa 0,36mg/l clorua tetraxiclin. Máy ghi cực phổ PAR, môdel 174. Điện cực giọt thủy ngân (chu kì chảy 1 giây, biên độ xung 50mV) cực phổ đồ cổ điển (b) của một dung dịch đệm axetat (pH = 4) chứa 180 mg/l clorua tetraxiclin trong cùng các điều kiện. (Theo Flato J.B. Anal. Chem. 44 (11), 78A (1972)

Chiều cao của pic tỉ lệ thuận với nồng độ.

***Bảng 3.16.*** CÁC DẠNG KHÁC NHAU CỦA CÁC PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ

| *Tên gọi* | *Mô tả* | *Độ nhạy, M* | $\Delta E_{1/2}$ *để nhận được các sóng riêng biệt, V* | *Dạng đường cong* |
|---|---|---|---|---|
| 1. Phép đo cực phổ cổ điển | Người ta ghi I như một hàm của E thay đổi tuyến tính với tốc độ ~ 5mV/ giây | $10^{-5}$ | 0,1 | Tăng dòng điện (sóng) |
| 2. Phép đo Von-Ampe xung vi phân | E được thay đổi tuyến tính như trong (1) ; xung của thế hình chữ nhật với biên độ ~ 25mV được cấp trong vòng gần 60m.giây. Người ta đo dòng sau gần 17m.giây trước khi cấp xung và cuối xung ; ΔI được ghi như một hàm thay đổi tuyến tính của E. | $10^{-8}$ | 0,05 | Cực đại của dòng (pic) |
| 3. Phép đo cực phổ dòng biến thiên | E được thay đổi tuyến tính như trong (1) đồng thời người ta cấp thế biến đổi với biên độ hằng định một vài mV ; người ta đo dòng biến thiên như một hàm E thay đổi tuyến tính. | $10^{-6}$ | 0,05 | Cực đại của dòng (pic) |

| *Tên gọi* | *Mô tả* | *Độ nhạy, M* | *$\Delta E_{1/2}$ để nhận được các sóng riêng biệt, V* | *Dạng đường cong* |
|---|---|---|---|---|
| 4. Phép đo cực phổ ghi dao động | E được thay đổi tuyến tính với tốc độ 100 mV/giây hay cao hơn, người ta tiến hành các phép đo trong vòng 2 → 3 giây sống cuối cùng của giọt. Người ta đo cực phổ đồ bằng máy hiện sóng. | $10^{-7}$ | 0,05 | Cực đại của dòng (pic) |
| 5. Phép đo Von-Ampe nghịch đảo | Người ta tách kim loại trong vòng 5- 30 phút trên giọt thủy ngân tĩnh tại ở E hằng định, sau đó giảm E tuyến tính và ghi I. | $10^{-9}$ | 0,1 | Cực đại của dòng anot (pic anot) |

Một trong các ưu việt của cực phổ đồ vi phân là ở chỗ ; các pic riêng có thể quan sát được đối với các chất mà thế bán sóng của chúng chỉ khác nhau từ 0,04 – 0,05 V, trong phép đo cực phổ cổ điển thì để tách các sóng phải cần hiệu các thế ít nhất là 0,1V. Tuy nhiên còn một ưu thế quan trọng hơn của phương pháp đo cực phổ xung vi phân là việc tăng độ nhạy gần hai bậc so với phép đo cực phổ cổ điển. Điều này được minh họa bằng các cực phổ đồ trên hình 3.49. Ta lưu ý rằng trên cực phổ đồ cổ điển một dung dịch chứa 180 $\mu$g/ml một chất kháng sinh tetraxilin chỉ thấy được hai sóng phân biệt được, trong lúc đó thì phép đo cực phổ xung vi phân cho phép nhận được hai pic thể hiện rõ đối với nồng độ cỡ 0,36 $\mu$g/ml. Ta cũng lưu ý rằng thang của dòng điện để đo $\Delta$I được chuẩn hóa trong đơn vị đo là n.A. (nanoampe) chiếm $10^{-3}$ $\mu$A.

Phép đo cực phổ xung có độ nhạy cao hơn được giải thích bằng hai nguyên nhân : bởi sự tăng dòng Faraday và bởi sự giảm dòng không Faraday, dòng tích điện. Để giải thích nguyên nhân thứ nhất ta hãy xét xem những hiện tượng nào cần phải quan sát được trong lớp bề mặt gần điện cực khi thế đột ngột tăng lên từ 20 - 100 mV. Nếu như trong lớp gần điện cực có một chất hoạt động phản ứng thì xuất hiện một sự tăng dòng điện, giảm nồng độ chất tương tác đến mức được xác định bằng một giá trị mới của thế. Khi có sự tiến gần nồng độ đến nồng độ cân bằng ở thế đã cho thì dòng bị giảm đi gần như đến mức được xác định bằng khuếch tán. Trong phép đo cực phổ cổ điển sự tăng lên này của dòng điện không được thấy vì thời gian đó là lớn so với chu kì sống của dòng điện tức thời. Ngược lại trong phương pháp đo cực phổ xung vi phân người ta đo dòng điện trước khi sự tăng bị giảm xuống. Như vậy dòng điện đo được có chứa vừa thành phần được khống chế bằng khuếch tán và cả thành phần gây ra do sự giảm đi nồng độ trong lớp bề mặt đến mức được xác định bằng phương trình Nernst ; thường thì dòng tổng cộng cao hơn một số lần so với dòng khuếch tán.

Khi cung cấp xung thế lên điện cực thì xuất hiện sự tăng cả dòng không Faraday làm tăng điện tích giọt (xem phần trước đây). Dòng này bị giảm đi theo hàm lũy thừa theo thời gian, tiến gần đến không vào cuối chu kì sống của giọt khi người ta tiến hành đo dòng. Do vậy trong phép đo cực phổ xung vi phân thành phần dòng không Faraday thực tế được loại trừ và kết quả quan sát thấy có sự tăng độ nhạy.

Ngày nay có thể có được các máy móc tin cậy cho phép đo cực phổ xung với giá không cao. Do vậy mà phương pháp này có ứng dụng quan trọng trong phân tích điện hóa.

*– Các phương pháp điện hóa hòa tan*

Các phương pháp phân tích nghịch đảo bao gồm nhiều các phương pháp điện hóa có một giai đoạn đầu chung, đặc trưng.

Trong tất cả các phương pháp này chất được xác định được cô đặc sơ bộ bằng kết tủa điện hóa trên điện cực thủy ngân hay điện cực rắn, sau đó nó được hòa tan (hoặc được loại khỏi điện cực), tạo ra một dung dịch đặc hơn so với dung dịch ban đầu. Cuối cùng thì phép phân tích hoặc được dựa trên phép đo lượng điện trực tiếp trong thời gian của quá trình điện phân, hoặc khi đo phân tích điện hóa của một dung dịch đặc hơn.

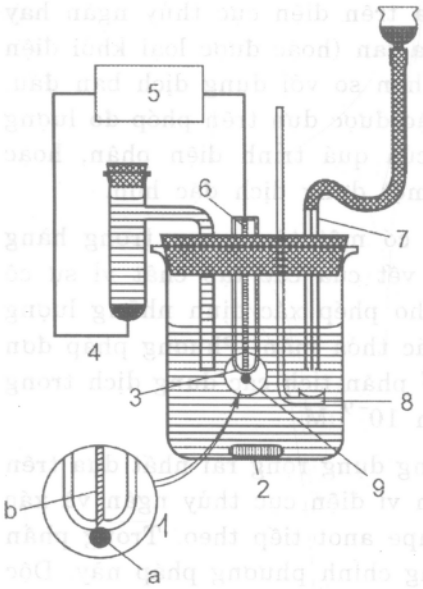
Các phương pháp nghịch đảo có một tầm quan trọng hàng đầu khi làm việc với các lượng vết của các tạp chất vì sự cô đặc trong thời gian điện phân cho phép xác định những lượng rất nhỏ của chất với độ chính xác thỏa mãn. Phương pháp đơn giản và nhanh này thuận tiện để phân tích các dung dịch trong khoảng các nồng độ từ $10^{-6}$ đến $10^{-9}$ M.

Phương pháp nghịch đảo có ứng dụng rộng rãi nhất dựa trên sự cô đặc chất cần xác định trên vi điện cực thủy ngân và xác định nó bằng cách đo Von – Ampe anot tiếp theo. Trong phần tiếp sẽ xét chủ yếu việc ứng dụng chính phương pháp này. Độc giả có thể làm quen với các phương pháp nghịch đảo trong bài báo tổng quan của Sein (Shain I, Striping Analysis in" Tratise on Analytical chemistry", Kolthoff I. M, Elving P. J, Eds, part 1, Vol . 4, ch 30, New York, Interscience Publishers, Inc, 1963).

– *Giai đoạn điện phân làm giàu*

Thường trong quá trình làm giàu trước chỉ tách ra một phần chất cần xác định, do vậy để nhận được các kết quả định hướng cần thiết không chỉ kiểm tra thế điện cực mà còn phải lặp lại cẩn thận kích thước của điện cực, thời gian kéo dài điện phân và tốc độ khuấy trộn cả dung dịch phân tích và dung dịch chuẩn được dùng để chuẩn hóa.

Để điện phân người ta dùng rộng rãi các điện cực thủy ngân có dạng khác nhau nhưng cũng có thể dùng các điện cực từ platin hay các kim loại trơ khác. Thường để tăng nồng độ kim loại tách ra nên giảm thể tích thủy ngân. Có một số phương pháp chế tạo các vi điện cực với các kích thước lặp lại thích




HÌNH 3.50. Thiết bị dùng cho phép phân tích nghịch đảo
1. Điện cực giọt thủy ngân (a – giọt thủy ngân ; b – Dây dẫn platin) ; 2 – Khuấy từ ; 3 – Ống thủy tinh ; 4 – Điện cực Calomen ; 5 – Nguồn thế bên ngoài ; 6 – Dây dẫn platin ; 7 – Điện cực giọt thủy ngân không có sự tiếp xúc điện ; 8 – Chén teflon để chuyển các giọt ; 9 – Giọt thủy ngân tiếp xúc với dây dẫn palatin

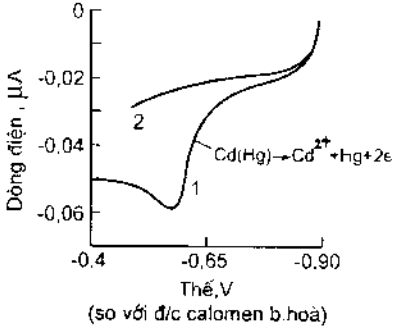
hợp cho các phép đo định lượng. *Điện cực treo* được biểu diễn trên hình 3.50 thuộc nhóm các điện cực này. Trong trường hợp này ống mao quản thủy ngân nhỏ giọt bình thường được dùng để lấy một lượng lặp lại thủy ngân (thường từ một đến ba giọt) vào chén làm bằng teflon. Ta lưu ý rằng trong trường hợp này ống mao quản thủy ngân không được dùng làm điện cực. Để nhận được điện cực giọt treo người ta quay chén và đưa thủy ngân tiếp xúc với dây dẫn platin được gắn vào ống thủy tinh. Giọt bám đủ chặt đến mức có thể khuấy trộn dung dịch. Sau khi kết thúc điện phân có thể loại giọt bằng cách gõ vào điện cực.

Trong trường hợp sử dụng cấu trúc này giọt thủy ngân hình thành bằng cách mở máy khuấy và cấp cho điện cực một thế vài phần mười của vôn âm hơn thế bán sóng của ion cần xác định. Tiến hành điện phân trong một thời gian hoàn toàn xác định : thường là 5 phút cho các dung dịch với các nồng độ $10^{-7}$ M hay cao hơn, 15 phút cho các dung dịch $10^{-8}$ M và 60 phút cho các dung dịch $10^{-9}$ M. Cần nhấn mạnh là sau khoảng thời gian đã nói không xảy ra sự tách hoàn toàn ion kim loại từ dung dịch. Cuối cùng sự kéo dài giai đoạn điện

phân được xác định bằng độ nhạy của phương pháp được dùng trên giai đoạn kết thúc phép phân tích.

- *Phương pháp von - ampe hòa tan*

Có thể dùng điện cực giọt treo cho việc hoàn thành phép đo vôn - ampe của phép phân tích. Khi kết thúc điện phân người ta dừng khuấy trộn và cho dung dịch để yên trong vòng 30 giây. Sau đó quét thế điện cực tuyến tính với một tốc độ đã cho từ thế ban đầu theo hướng anot và ghi lại dòng điện anot quan sát được như một hàm của thế đặt vào. Phương pháp này sử dụng sự thay đổi thế ở một tốc độ khống chế được gọi là phép đo vôn - ampe với *sự quét thế* ; Dạng đường cong ghi được được biểu diễn trên hình 3.51.




HÌNH 3.51. Đường cong vôn - ampe của sự hòa tan anot cadimi (1) ; đường cong của dòng dư của thực nghiệm trắng (2). (Theo : DeMars R. D. Shain I, Anal Chem, 29, 1825 (1857).

Trong thực nghiệm này cadimi đã làm giàu trước từ dung dịch $1.10^{-8}$M ở thế gần - 0,9V (so với điện cực calomen bão hòa), có nghĩa ở thế âm hơn 0,3 V so với thế bán sóng của ion này. Sau khi điện phân trong vòng 15 phút, kết thúc sự khuấy trộn và sau 30 giây quét thế với tốc độ 21 mV/ giây.

Sự tăng nhanh dòng anot gần - 0,65V quan sát được do phản ứng :

$$Cd\ (Hg) \rightarrow Cd^{2+} + Hg + 2e$$

Sau khi đạt được cực đại, dòng bị giảm do sự nghèo đi của nồng độ nguyên tố cadimi trong giọt treo. Dòng của pic sau khi hiệu chỉnh cho dòng dư tỉ lệ thuận với nồng độ các ion cadimi trong khoảng từ $10^{-6}$ đến $10^{-9}$M và cả sau khi tiếp tục điện phân. Người ta tìm nồng độ cadimi theo đường chuẩn xây

dựng theo các dung dịch chuẩn. Khi làm việc cẩn thận có thể đạt được độ chính xác tương đối cỡ 2%.

Phép đo cực phổ cổ điển không thể thực hiện các phép xác định trong khoảng các nồng độ này. Sự điện phân ở thế khống chế cho phép phân chia và phân tích các hỗn hợp.

Người ta còn đề ra nhiều phương pháp khác của phép phân tích nghịch đảo. Ví dụ nhiều kim loại được xác định trên catot platin. Sau đó xác định bằng phương pháp đo điện lượng lượng điện cần cho sự tách kết tủa. Phương pháp này cũng rất có lợi cho việc xác định các vết chất.

## BÀI TẬP VÀ ĐÁP SỐ

*1. Hãy tính nồng độ của Ni (mg/ml) trên cơ sở các số liệu sau :

| *Dung dịch* | *Dòng điện ở −1,1V, μA* |
|---|---|
| 25,0ml NaCl 0,2M được pha loãng đến 50,0 ml | 8,4 |
| 25,0ml NaCl 0,2M và 10ml dung dịch mẫu được pha loãng đến 50,0ml | 46,3 |
| 25,0ml NaCl 0,2M 10,0 ml dung dịch mẫu và 5,00 ml $Ni^{2+}$ $2,30.10^{-2}$M được pha loãng đến 50,0 ml | 68,4 |

2. Hãy tính nồng độ Al (mg/l) trên cơ sở những số liệu sau đây :

| *Dung dịch* | *Dòng điện ở −1,7 V, μA* |
|---|---|
| 20,0ml HCl 0,20M + 20,0ml nước | 10,2 |
| 20,0ml HCl 0,20M + 10,0ml dung dịch mẫu + 10,0ml nước | 33,3 |
| 20,0ml HCl 0,20M + 10,0ml dung dịch mẫu + 10,0 ml $Al^{3+}$ $6,32.10^{-3}$M | 52,0 |

B22.82

3. Khối lượng thủy ngân chảy ra từ điện cực nhỏ giọt sau 100 giây bằng 0,196g. Thời gian sống của 10 giọt thủy ngân bằng 43,2 giây. Khi làm việc với điện cực này đối với dung dịch $1,00.10^{-3}$ M $Pb^{2+}$ người ta quan sát được dòng điện 8,76 $\mu$A. Đối với dung dịch chì có nồng độ chưa biết người ta quan sát được dòng điện 16,31 $\mu$A. Đối với một ống mao quản mới với chu kì giọt 6,13 giây và tốc độ chảy của thủy ngân 3,85 mg/ giây, hãy tính nồng độ chưa biết của chì.

*4. Đối với ba điện cực nhỏ giọt người ta nhận được các số liệu sau :

| *Số liệu* | *Điện cực* | | |
|---|---|---|---|
| | *1* | *2* | *3* |
| Tốc độ chảy của thủy ngân, mg/s | 1,89 | 4,24 | 3,11 |
| Thời gian chảy, giây | 2,12 | 5,84 | 3,87 |
| $I_{d/C}$ , $\mu A.l.mM^{-1}$ | | 4,86 | |

Hãy tính những số liệu còn thiếu của các điện cực 1 và 3.

*5. Điện cực thứ ba (bài tập 4) được dùng để nghiên cứu sự khử một hợp chất hữu cơ với hệ số khuếch tán $7,3.10^{-6}$ $cm^2$/giây. Đối với dung dịch $5,00.10^{-4}$M của hợp chất này dòng khuếch tán là 8,6 $\mu$A. Hãy tính số electron n tham gia trong phản ứng.

6. Một hợp chất hữu cơ có sự khử hai electron trên điện cực nhỏ giọt 1 (bài tập 4). Đối với dung dịch $1,17 . 10^{-3}$ M thì dòng khuếch tán bằng 9,6 $\mu$A. Hãy tính hệ số khuếch tán đối với hợp chất này.

*7. Thế bán sóng của Ni (II) trong dung dịch $NaClO_4$ 0,10 M bằng – 1,02 V (so với điện cực calomen bão hòa). Trong dung dịch có chứa $NaClO_4$ 0,10M và etylendiamin 0,100M (en), thế bán sóng của Ni (II) bằng – 1,60 V ; Hãy tính hằng số bền của phức, giả thiết rằng thành phần của nó tương ứng với công thức $Ni(en)_3^{2+}$.

8. Trong dung dịch $KNO_3$ 0,100M thế bán sóng tương ứng với sự khử $Cu^{2+}$ cho đến hỗn hống bằng + 0,021 V. Thế bán sóng đối với phản ứng khử đồng từ dung dịch với pH = 6 chứa 0,200 M EDTA có giá trị là bao nhiêu ?

*9. Đối với quá trình khử chì cho đến hỗn hống từ các dung dịch chứa $Pb^{2+}$ 2,00. $10^{-3}$ M, $KClO_3$ 0,100 M và các nồng độ khác nhau của anion $A^-$ ta nhận được các số liệu sau :

| *Nồng độ $A^-$, M* | *$E_{1/2}$, V (so với đ.c. calomen bão hòa)* |
|---|---|
| 0,0000 | - 0,405 |
| 0,0200 | - 0,473 |
| 0,0600 | - 0,507 |
| 0,1007 | - 0,516 |
| 0,300 | - 0,547 |
| 0,500 | - 0,558 |

Từ các giá trị thế bán sóng, hãy tìm công thức của phức và tính hằng số bền.

10. Europi (III) khi có $KNO_3$ 0,100 M tạo ra một sóng tương ứng với sự khử thuận nghịch $Eu^{3+}$ đến kim loại. Đối với dung dịch $Eu^{3+}$ 1,00 . $10^{-3}$M, khi có các nồng độ khác nhau của anion $X^{2-}$ ta nhận được các giá trị sau của thế bán sóng.

| *Nồng độ $X^{2-}$, M* | *$E_{1/2}$, V (so với đ/c. calomen bão hòa)* |
|---|---|
| 0,000 | -0,692 |
| 0,0200 | -1,083 |
| 0,0600 | -1,113 |
| 0,100 | -1,128 |
| 0,300 | -1,152 |
| 0,500 | -1,72 |

Hãy tìm công thức của phức và hãy tính hằng số bền.

d.03
B22-p

*Chương IV*

# MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VẬT LÍ DÙNG TRONG HÓA HỌC

Ngày nay, ngoài các phương pháp phân tích hóa học, phân tích lí hóa, người ta còn sử dụng rộng rãi các phương pháp phân tích vật lí trong hóa học. Các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học có nhiều ưu điểm nổi bật về độ nhạy, độ chọn lọc, thời gian phân tích nhanh, hiệu quả cao, tin cậy, dễ tự động hóa v.v... Sự kết hợp hữu cơ giữa phân tích hóa học, phân tích vật lí, phân tích lí hóa cùng với tin học trong hóa học, tối ưu hóa thực nghiệm và xử lí thống kê số liệu bằng toán học thống kê đã hình thành ngành phân tích học hiện đại thay cho hóa học phân tích cổ điển trước đây.

Sau đây ta sẽ xét ngắn gọn một số phương pháp phân tích vật lí được ứng dụng rộng rãi trong hóa học để nhận biết xác định hàm lượng, cấu trúc v.v.. Các phương pháp phân tích vật lí được xét đến là :

- Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), cộng hưởng từ proton (PMR).
- Phương pháp cộng hưởng thuận từ electron.
- Phương pháp phân tích phổ khối lượng.
- Phương pháp kích hoạt phóng xạ .

## 4.1. PHƯƠNG PHÁP CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN (NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE) [6, 7, 14, 15, 16, 20]

### 4.1.1. Phân loại các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học :

Các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học có thể được phân làm các nhóm như sau :

1 - Các phương pháp phân tích quang phổ.

2 - Các phương pháp vật lí hạt nhân.

3 - Các phương pháp hóa phóng xạ và các phương pháp khác dựa trên sự tán sắc và bức xạ.

### 4.1.2. Các ưu điểm của các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học

Các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp phân tích hóa học. Trong số các ưu điểm này cần lưu ý đến các ưu điểm về độ nhạy, độ chọn lọc, phân tích nhanh, độ tin cậy cao, độ đúng tốt, trong nhiều trường hợp không cần phải tách trước các nguyên tố cản trở.

Những ưu điểm nổi bật của các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học là :

1 - Độ lặp các kết quả nhận được cao (tức có độ chính xác cao).

2 - Độ tin cậy cao, khách quan (tránh được các sai số chủ quan).

3 - Độ chọn lọc cao. Trong nhiều phương pháp phân tích không cần phải tách trước các nguyên tố cản trở, tạp chất chứa trong mẫu phân tích, điều đó cho phép tiết kiệm được thời gian phân tích và có hiệu quả kinh tế cao.

4. Độ nhạy cao, cho phép xác định hàm lượng rất nhỏ, hàm lượng vết, giảm giới hạn phát hiện.

5. Độ đúng tốt. Do có độ nhạy, độ chọn lọc, độ tin cậy cao, các kết quả được xử lí thống kê toán học nên giá trị thực nghiệm nhận được rất gần với giá trị thực của chất cần phải phân tích.

6. Phân tích nhanh. So với các phép phân tích hóa học thì trong phần lớn các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học đều có thời gian phân tích ngắn hơn. Điều này không những cho phép giảm thời gian, công sức, tiết kiệm được hóa chất, giảm giá thành sản phẩm.

7. Dễ tự động hóa. Các phương pháp phân tích vật lí đáp ứng được dễ dàng các nhu cầu của phép phân tích tự động hóa từ khâu đưa mẫu vào, ghi tín hiệu, xử lí đồ thị, xử lí thống kê kết quả phân tích.

8. Thực hiện dễ dàng các phương pháp tổ hợp, trong đó các phương pháp tách, phân chia và phương pháp xác định được tổ hợp một cách hợp lí.

9. Cho phép thực hiện được các phương pháp phân tích khó, hiện đại như phân tích từ xa, phân tích điểm, phép phân tích không phá mẫu (chính xác hơn là phá một lượng mẫu vô cùng nhỏ).

10. Phân tích đồng thời nhiều nguyên tố. Việc cho phép phân tích đồng thời nhiều nguyên tố làm cho các phương pháp phân tích vật lí trở nên rất quý giá, làm cho ta càng nhận được nhiều thông tin cần thiết từ mẫu phân tích mà các mẫu này có khi khó khăn lắm mới tìm được. Ví dụ các mẫu đất đá lấy từ mặt trăng, các hiện vật còn lại ở hiện trường gây án như một vết máu, một mảnh thủy tinh hay một sợi tóc v.v...

Sau đây sẽ trình bày một số phương pháp phân tích vật lí thường được dùng trong phân tích hóa học như phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân, cộng hưởng từ proton, cộng hưởng từ hạt nhân trên các hạt nhân khác như

$^{13}C$, $^{19}F$, $^{31}P$, $^{14}N$, phương pháp đo phổ khối (MS), phương pháp kích hoạt nơtron, phổ cộng hưởng electron thuận từ (EPR).

### 4.1.3. Bản chất của phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

Trong những năm 50 của thế kỉ này, phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) đã được dùng để nghiên cứu các hợp chất hữu cơ. Do có hiệu quả cao mà phương pháp này ngày càng được hoàn thiện nhanh và được dùng rộng rãi để nghiên cứu cấu trúc các hợp chất hữu cơ cùng với các phương pháp khác của hóa quang phổ.

Cũng như trong trường hợp của các phương pháp quang phổ khác, cơ sở của phương pháp đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân là hệ thức sau của Borh :

$$\Delta E = h . \nu$$

Sự thay đổi năng lượng trong trường hợp này có liên quan đến các tính chất từ tính của hạt nhân.

Mỗi một hạt nhân được đặc trưng bằng một số lượng tử spin I, số lượng tử này có thể nhận các giá trị bằng $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$, 2, v.v...

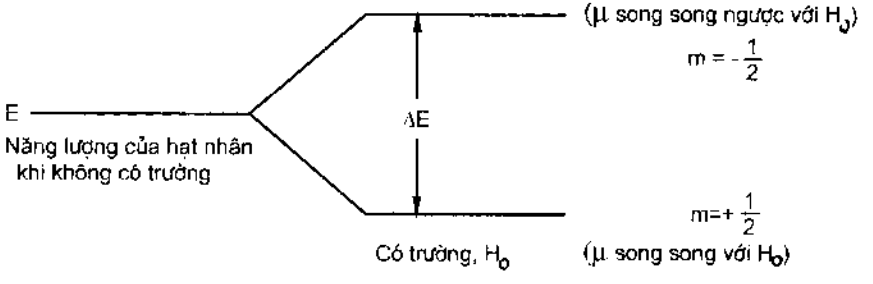
Đối với các hạt nhân có số khối chẵn và số nguyên tử chẵn thì số lượng tử spin I bằng 0 (Ví dụ $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$). Các hạt nhân có số khối chẵn và số nguyên tử lẻ thì I = 1 ($^{14}_{7}N$, $^{2}_{1}H$). Các hạt nhân có số khối lẻ và số nguyên tử lẻ thì $I = \frac{1}{2}$ $\left(^{1}_{1}H, ^{19}_{9}F, ^{31}_{15}P\right)$ và $I = \frac{3}{2}$ $\left(^{11}_{5}B, ^{35}_{17}Cl, ^{37}_{17}Cl, ^{79}_{35}Br, ^{81}_{15}Br\right)$, $I = \frac{5}{2}$ $\left(^{17}_{8}O, ^{127}_{53}I\right)$

Hạt nhân với số spin I có thể ở trong từ trường trong (2I + 1) trạng thái. Các hạt nhân có spin bằng 0 có một trạng thái

năng lượng từ trường (2.0 + 1) = 1. Các hạt nhân này không phải là đối tượng cần quan tâm của phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

Các hạt nhân có spin I ≥ 1 ngoài momen từ còn có momen điện Kradrupol, các tính chất của chúng có thể được nghiên cứu bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân Kradrupol ($^2H$ , $^{14}N$ , $^{35}Cl$, $^{79}Br$ , $^{127}I$) (KMR).

Các hạt nhân với spin $\frac{1}{2}$ ($^1H$ , $^{13}C$ , $^{19}F$ , $^{31}P$) trong từ trường bên ngoài có thể ở trong hai trạng thái năng lượng $\left(2 . \frac{1}{2} + 1\right) = 2$ tương ứng với sự quay hướng của momen từ $\mu$ song song với trường ngoài $H_o$ $\left(\text{số lượng tử } m = \frac{1}{2}\right)$ (Hình 4.1)




HÌNH 4.1. Sự phân bố các mức năng lượng của các hạt nhân với spin $I = \frac{1}{2}$ trong từ trường

### 4.1.4. Phương trình cơ bản của phương pháp NMR

Khoảng cách giữa các mức năng lượng này phụ thuộc vào đại lượng momen từ của hạt nhân ($\mu$) và cường độ của từ trường bên ngoài $H_o$.

$$\Delta E = 2\mu \, . \, H_o = \frac{\gamma \, . \, H_o \, . \, h}{2\pi} \qquad (4.1)$$

Ở đây $\gamma$ – tỉ số từ đặc trưng cho một dạng đã cho của các hạt nhân. Nó được xác định từ phương trình :

$$\gamma = \frac{2\pi . \mu}{hI} \qquad (4.2)$$

Theo hệ thức của Borh , $\Delta E = h . \nu$, thực vậy.

$$\nu = \frac{\gamma . H_o}{2\pi} \qquad (4.3)$$

Hệ thức (4.3) này là phương trình cơ bản của phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

Như vậy để quan sát được phổ cộng hưởng từ hạt nhân ta cần đặt mẫu nghiên cứu vào một từ trường mạnh, đồng nhất có cường độ $H_o$ và tác dụng lên mẫu một bức xạ có tần số $\nu$ thỏa mãn phương trình (4.3). Trong các điều kiện này sẽ xảy ra hiện tượng chuyển các hạt nhân từ một mức năng lượng lên các mức năng lượng khác.

Xác suất của sự chuyển lên các mức trên và mức dưới giống nhau. Tuy nhiên, số lượng các hạt nhân từ ở trong mỗi mức năng lượng có khác nhau. Sự dịch chuyển của mức thấp cao hơn vì hệ luôn luôn tiến đến khuynh hướng chuyển vào trạng thái có năng lượng thấp hơn. Ở nhiệt độ bình thường số lượng di chuyển của các hạt nhân ở mức trên và mức dưới không vượt quá $(10^{-5})\%$ số lượng chung các hạt nhân từ. Chính đại lượng không đáng kể này gây ra hiện tượng từ hạt nhân, tức có sự hấp thụ của tần số radio phù hợp với phương trình (4.3).

Hiệu di chuyển các mức đảm bảo tính liên tục của sự hấp thụ được giữ do tái hiện spin – lưới.

Tần số cộng hưởng $\nu$ ở cùng một cường độ từ trường bên ngoài $H_o$ được xác định bằng đại lượng momen từ của hạt nhân $\mu$ (Bảng 4.1).

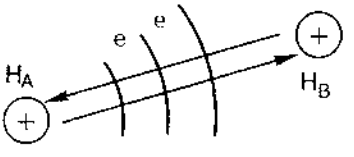
B22.B3

*Bảng 4.1.* CÁC HẰNG SỐ CỦA HẠT NHÂN VỚI $I = \frac{1}{2}$

| *Đồng vị* | *Hàm lượng thiên nhiên* | *Momen từ μ* | *Tần số ν, MHz trong từ trường 10.000 Hz* |
|---|---|---|---|
| $^{1}H$ | 99,98 | 2,79270 | 42,577 |
| $^{13}C$ | 1,10 | 0,70215 | 10,705 |
| $^{19}F$ | 100 | 2,62730 | 40,055 |
| $^{31}P$ | 100 | 1,13050 | 17,235 |

### 4.1.5. Phổ cộng hưởng từ proton (PMR) (Proton Magnetic Resonance)

Các phổ cộng hưởng từ proton (PMR) được đặc trưng bằng hai biến số : độ dịch chuyển hóa học và các hằng số của tương tác spin – spin, các tương tác này phù hợp với cấu trúc của hợp chất hữu cơ và sự phân bố mật độ electron trong phân tử. Hai proton $H_A$ và $H_B$ tương tác với nhau. Do có sự chắn của electron, tương tác của các hạt nhân trong phương trình (4.3) không còn đúng nữa. Nếu gọi hiệu ứng chắn tương tác của các hạt nhân bởi các electron là $\sigma$ thì nếu tính đến hiệu ứng chắn này, phương trình cơ bản của phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân sẽ trở thành :




$$\nu = \frac{\gamma . H_o(1 - \sigma)}{2\pi_c} \qquad (4.4)$$

$\sigma$ – Hằng số che (hay chắn)

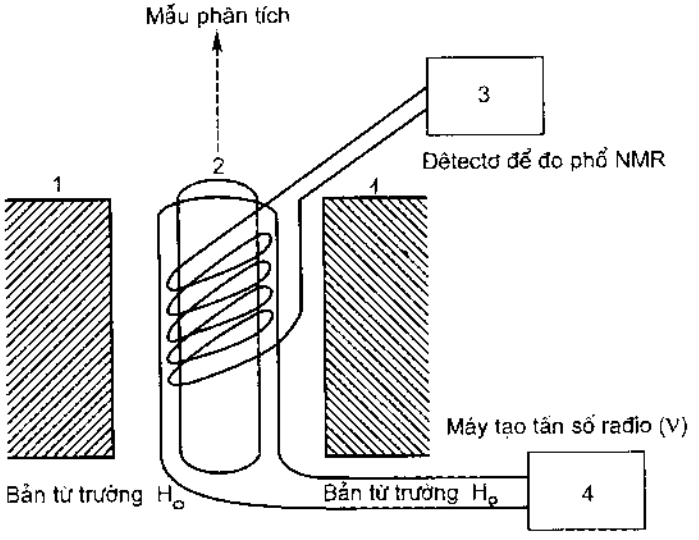
Ta thấy không có proton nào lại không bị che bởi các electron giữa các hạt nhân tương tác. Chính vì vậy mà tín hiệu cộng

hưởng từ proton ($\nu_H$) của một chất nghiên cứu được đo so với chất chuẩn.

Như vậy, độ dịch chuyển hóa học của proton chất nghiên cứu luôn luôn được đo so với độ dịch chuyển hóa học của chất chuẩn.

Các chất chuẩn phải có các proton tương đương về mặt hóa học. Để làm chất chuẩn chung người ta thường chọn chất tetrametylsilan $(CH_3)_4Si$ (TMS).

Ta thấy chất TMS có các proton hoàn toàn tương đương về mặt hóa học. TMS được chọn làm chất chuẩn quốc tế để đo phổ cộng hưởng từ proton.




HÌNH 4.2. Sơ đồ có tính nguyên tắc của một máy đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)

CO 228

### 4.1.6. Máy đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Để quan sát được hiện tượng cộng hưởng từ hạt nhân ta phải đặt mẫu phân tích vào ampul 2 (Hình 4.2). Ampul này được đặt giữa hai bản từ trường (1) có cường độ mạnh và đồng nhất $H_o$. Ampul đựng mẫu phân tích được nối liền với máy tạo tần số radio (3) để có được tần số cộng hưởng từ hạt nhân $\nu$ theo phương trình (4.3) và được nối với đêtectơ để đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR).

Từ trường (1) gây ra sự tách các mức năng lượng của các hạt nhân từ, tức tạo ra các điều kiện cần thiết để hấp thụ bức xạ tần số radio. Động cơ có tần số radio (4) kích thích từ trường, vuông góc với trường cố định. Ở một tỉ lệ xác định của các trường này sẽ xảy ra sự hấp thụ cộng hưởng năng lượng, sự hấp thụ này được đêtectơ tần số radio (4) ghi lại.

Điều kiện cộng hưởng có thể đạt được hoặc bằng cách thay đổi tần số của máy tần số radio (4) hay bằng cách thay đổi cường độ của từ trường cố định $H_o$. Thường dùng cách thứ nhất.

Ngày nay người ta hay dùng các máy cộng hưởng từ proton với tần số 60 MHz, và 1000 MHz (trong những năm cuối đang chế tạo các máy có tần số 220 MHz và 660 MHz).

Tính đồng nhất và ổn định các từ trường có ý nghĩa rất quyết định để nhận được các phổ cộng hưởng từ hạt nhân có chất lượng. Để đạt được mục đích này người ta sử dụng các máy ổn áp đặc biệt của dòng từ trường. Sự cải thiện thêm các độ ổn định của từ trường đạt được bằng cách quay ampul chứa mẫu. Việc đo phổ NMR các hợp chất hữu cơ thường được tiến hành với các dung dịch có nồng độ tương đối cao (5 – 20%). Để làm dung môi người ta dùng các hợp chất không có các tín hiệu riêng trong vùng nghiên cứu và không tương tác với chất tan.

Các dung môi như vậy có thể là $CCl_4$ và $CS_2$. Tuy nhiên không phải tất cả các hợp chất đều tan tốt trong chúng. Do

vậy người ta dùng các dung môi khác không chứa các proton hay chỉ chứa một tín hiệu trong phổ NMR ($D_2O$, $CDCl_3$, benzen, xiclohecxan, clorofom, đietylsunfoxit, đioxan v.v..

Do các độ dịch chuyển hóa học được đo so với chất chuẩn nên cùng với phổ của chất nghiên cứu cần nhận được tín hiệu của chất chuẩn.

Chất chuẩn có thể thêm trực tiếp vào chất nghiên cứu (mẫu chuẩn trong) hoặc đặt vào ampul riêng (mẫu chuẩn ngoài). Các chất dùng làm mẫu chuẩn trong không được tương tác với mẫu.

Dung dịch của hợp chất nghiên cứu được đặt vào ampul thủy tinh hình trụ, có đường kính 5mm, đường kính trong 3mm và chiều dài 15cm. Thể tích của dung dịch nghiên cứu gần 0,3 ml.

Phổ PMR được vẽ trên các băng giấy và trục hoành ghi đơn vị trường bên ngoài $H_0$ hay đơn vị tần số. Trên phổ PMR cần chỉ ra hướng thay đổi trường hay tần số, trong các độ dịch chuyển hóa học và vùng làm việc của nó. Cũng cần ghi thêm dung môi và nồng độ của dung dịch. Bảng tra cứu các tần số nhóm đặc trưng của phổ IR và các đặc trưng định lượng của phổ NMR được ghi ở [15].

### 4.1.7. Độ dịch chuyển hóa học

Độ dịch chuyển hóa học và tương tác spin–spin là hai tham số quan trọng của phép đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Lẽ ra một proton chỉ có một tín hiệu cộng hưởng $\nu_H$ trong phổ cộng hưởng từ proton. Tuy nhiên do một proton được nằm trong một cấu trúc xác định của phân tử hợp chất hữu cơ (người ta nói proton này "nằm trong sự bao vây về mặt hóa học" của các proton khác) nên tín hiệu cộng hưởng từ proton $\nu_H$ bị thay đổi tùy thuộc vào proton ở vị trí nào trong phân tử hữu cơ được nghiên cứu.

$$\text{Độ dịch chuyển hóa học} = \frac{(H_m - H_{ch})}{H_o} \cdot 10^6 \qquad (4.5)$$

Ở đây $H_o$ – từ trường ngoài, $H_m$ – từ trường của mẫu, $H_{ch}$ – từ trường của chất chuẩn.

Vì trong biểu thức (4.4) tần số cộng hưởng $\nu$ tỉ lệ thuận với cường độ của từ trường H, do vậy độ dịch chuyển hóa học có thể được biểu diễn bằng phương trình sau :

$$\text{Độ dịch chuyển hóa học} = \frac{(\nu_m - \nu_{ch})}{H_o} \cdot 10^6 \qquad (4.6)$$

Ở đây, $(H_m - H_{ch})$ và $(\nu_m - \nu_{ch})$ là hiệu các độ dịch chuyển hóa học của mẫu và chất chuẩn biểu thị ở đơn vị héc (Hz).

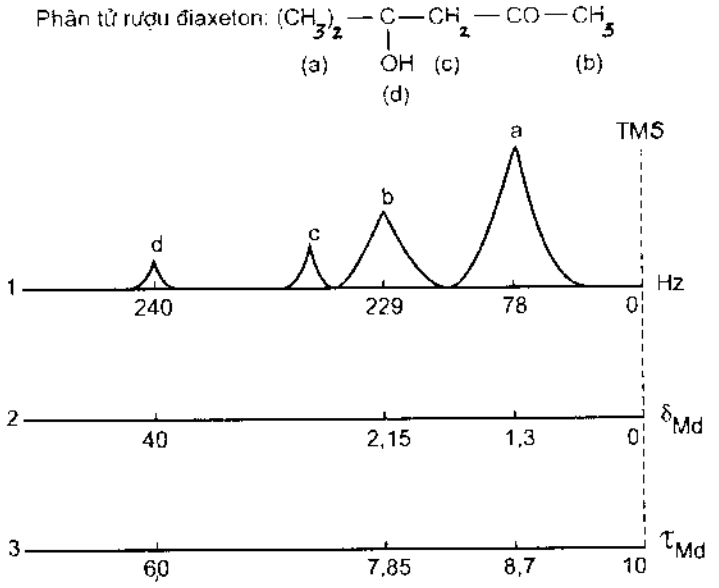
Khoảng cách giữa các tín hiệu của mẫu và chất chuẩn phụ thuộc vào cường độ của trường ngoài (hay tần số). Vì vậy độ dịch chuyển hóa học được đo trong các đơn vị tương đối – phần triệu của trường hay tần số cộng hưởng md (trong các tài liệu nước ngoài là p.pm – parts per million).

Trong phép đo phổ cộng hưởng từ proton người ta dùng hai thang của độ dịch chuyển hóa học $\partial$ và $\tau$. Trong thang $\partial$ người ta chấp nhận tín hiệu cộng hưởng của tetrametylsilan bằng 0 và các độ dịch chuyển hóa học tăng vào hướng của trường yếu.

Trong thang $\tau$, tín hiệu của tetrametylsilan được chấp nhận bằng 10, như vậy quan hệ giữa $\partial$ và $\tau$ là :

$$\tau = 10 - \partial \qquad (4.7)$$

Giá trị của các độ dịch chuyển hóa học tăng vào hướng trường mạnh. Để làm ví dụ, trên hình 4.3 có dẫn ra các độ dịch chuyển hóa học của các proton trong phân tử rượu diaxeton đo trên dụng cụ có tần số 60 MHz và được biểu diễn trong đơn vị Hz, trong thang $\partial$ và $\tau$.




HÌNH 4.3. Phổ cộng hưởng từ proton (PMR) của rượu điaxeton
1. Trong đơn vị Hz ; 2. Trong thang $\partial$ ; 3. Trong thang $\tau$
(a) : (b) : (c) : (d) = 6 : 3 : 2 : 1

Để chuyển từ các độ dịch hóa học trong đơn vị Hz, thang $\tau$ đến thang $\partial$ cần dùng công thức :

$$\partial = \frac{(\nu_m - \nu_{TMS})}{\nu_o} \cdot 10^6 \qquad (4.5)$$

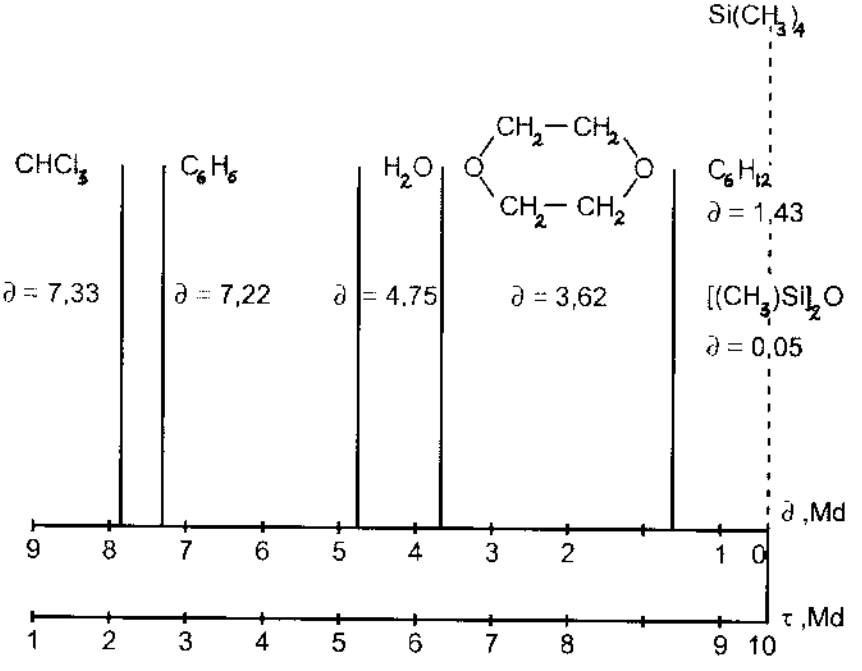
Ở đây $\nu_{TMS} = 0$ ; $\nu_o = 60MHz$

Ví dụ :

$$\partial = \frac{(78 - 0)}{60.000.000} \times 10^6 = 1,3\,(Md)$$

Giá trị các độ dịch chuyển hóa học xác định được theo các chất chuẩn khác có thể chuyển vào thang $\partial$ hay $\tau$, dùng các

độ dịch chuyển hóa học của chất chuẩn tương ứng so với tetrametylsilan. Vị trí của các tín hiệu của một vài chất chuẩn có dẫn ra ở hình 4.4.




HÌNH 4.4. Các phổ PMR của một số chất chuẩn

Độ dịch chuyển hóa học tính ra Hz tỉ lệ thuận với lực của trường bên ngoài và thực vậy với tần số. Ví dụ, đối với metyl clorua độ dịch chuyển hóa học trên dụng cụ với tần số 40MHz bằng 120 Hz, dụng cụ với tần số 60MHz là 180 Hz, còn chỉ số của dụng cụ với tần số 100MHz trong trường hợp này chỉ giá trị 300Hz. Giá trị của ∂ không phụ thuộc vào cường độ của trường ngoài và đối với metyl clorua bằng 8,00 Md.

Nếu các proton của một phân tử có các độ dịch chuyển hóa học giống nhau và về mặt hóa học tương tự như nhau thì chúng

được gọi là tương đương hóa học. Trong ví dụ ở trên của rượu điaxeton thì 6 proton (a), 3 proton (b) và hai proton (c) là tương đương hóa học.

Cường độ của các tín hiệu tỉ lệ thuận với số proton, ví dụ phân tử rượu điaxeton :

$$a : b : c : d = 6 : 3 : 2 : 1$$

Độ dịch chuyển hóa học là một đặc điểm cơ bản của phổ cộng hưởng từ proton và phụ thuộc vào cấu trúc của phân tử. Ảnh hưởng lên độ dịch chuyển hóa học, một mặt là mật độ electron của proton, mặt khác là các từ trường thứ hai xuất hiện do kết quả chuyển electron trong các nguyên tử bên cạnh và các liên kết cạnh. Cả hai yếu tố đều có liên quan trực tiếp đến cấu trúc của phân tử.

Độ dịch chuyển hóa học có thể thay đổi do các yếu tố bên ngoài như dung môi, nồng độ của dung dịch, nhiệt độ, trạng thái tập hợp.

Trong các phép xác định cấu trúc, người ta cố gắng loại bỏ ảnh hưởng bên ngoài, tiến hành đo trong các điều kiện tiêu chuẩn.

Mật độ electron ở các proton được xác định bởi đặc tính của liên kết hóa học và các hiệu ứng cảm ứng của các nhóm bao quanh, do đó sự che các proton sẽ khác nhau và các tín hiệu của chúng xuất hiện trong các vùng khác nhau của phổ.

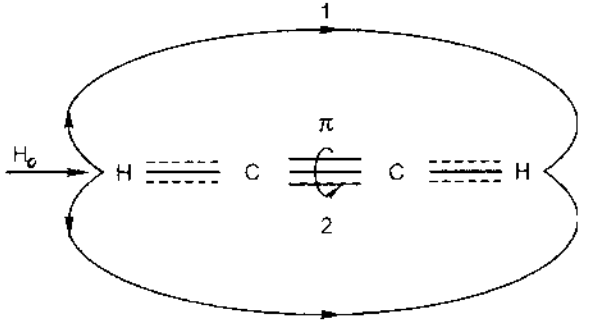
Ví dụ, từ phổ của rượu điaxeton (Hình 4.3) ta thấy rằng các tín hiệu của các proton của các nhóm metyl nối với C = O và C – O cũng khác nhau. Các độ dịch chuyển hóa học của các nhóm metyl trong các hợp chất khác nhau (ví dụ trong đimetyl ete có $\partial$ = 2,7Md, trong iođua metyl có $\partial$ = 4,30Md) cũng có các giá trị riêng biệt.

Nếu sự che chỉ phụ thuộc vào mật độ electron quanh proton thì hằng số che và "độ axit" của proton phụ thuộc trực tiếp lẫn nhau. Trong thực tế thì sự phụ thuộc này, trong nhiều trường hợp không quan sát được.

Ví dụ tín hiệu của proton axit của axetylenon ở trong các trường đủ mạnh ($\delta$ = 2– 3 Md), còn tín hiệu của proton andehit, ngược lại phân bố trong vùng các trường yếu ($\delta$ = 9 – 10 Md). Điều này xảy ra là do các dòng electron của các nguyên tử cạnh và các dòng electron giữa các phân tử (nội phân tử). Chúng có thể tăng trường ngoài, không che hạt nhân và chuyển tín hiệu của nó vào hướng các trường yếu hoặc ngược lại, làm tăng sự che và chuyển tín hiệu của proton vào hướng của trường mạnh. Các sự đóng góp này vào hằng số che được xác định bởi tính không đẳng hướng từ của phân tử.

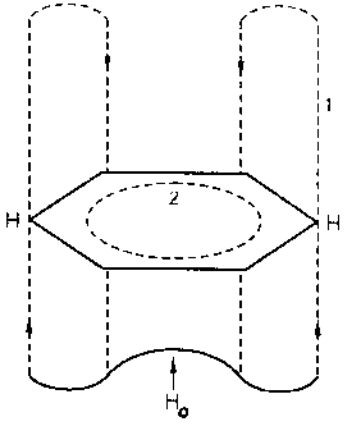
Tính không đẳng hướng từ đáng kể ở các halogenua liên kết ba, nhóm cacbonyl, các vòng ba cạnh và thơm. Để làm ví dụ về ảnh hưởng trường mạnh của tính không đẳng hướng ta xét các phân tử axetylen benzen và nhóm andehit.

Nếu tưởng tượng phân tử có cấu tạo tuyến tính, axetylen phân bố dọc theo trường $H_0$ thì các electron $\pi$ tạo ra một dòng điện mà hướng của nó vuông góc với trường $H_0$, tức xảy ra sự che phủ của proton và tín hiệu của nó ở trong các trường mạnh hơn (Hình 4.5).

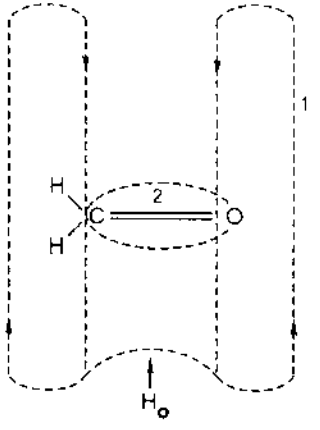



HÌNH 4.5. Sự che của các proton trong phân tử axetylen $C_2H_2$
1. Các đường sức của từ trường cảm ứng
2. Sự di chuyển của electron $\pi$

Trong trường hợp benzen, các đường vòng tròn xuất hiện ngược lại, có tác dụng tái che và tín hiệu của proton thơm quan sát thấy ở trong vùng các trường yếu (Hình 4.6). Tín hiệu của proton anđehit phân bố trong vùng các trường yếu do trường riêng cảm ứng các electron $\pi$, gây ảnh hưởng tái che lên proton (Hình 4.7).




HÌNH 4.6. Hiệu ứng các dòng từ trong phân tử benzen
1. Các đường sức của trường cảm ứng
2. Sự di chuyển các electron




HÌNH 4.7. Sự tái che các proton của anđehit
1. Các đường sức của trường cảm ứng
2. Sự di chuyển các electron

Tính không đẳng hướng của liên kết đơn giản C – C không lớn nhưng nó cũng mang lại sự đóng góp đáng kể vào độ dịch chuyển hóa học, gây ra sự tái che các proton trong dãy $CH_4$, $RCH_3$, $R_2CH_2$, $R_3CH$. Nó cũng là nguyên nhân khác nhau của các độ dịch chuyển hóa học.

Trong thực hành thường dùng các dữ kiện thực nghiệm về độ dịch chuyển hóa học của proton trong các cấu trúc đặc trưng. Khoảng cách độ dịch chuyển hóa học của các proton không vượt quá 16 – 20 Md.

Trên các dụng cụ với tần số 60 MHz, độ dịch chuyển hóa học được thay đổi trong giới hạn 1000Hz.

Trong bảng 4.2 có dẫn ra các vùng trong đó xuất hiện tín hiệu các dạng khác nhau của proton.

***Bảng 4.2.*** ĐỘ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC CỦA CÁC DẠNG PROTON KHÁC NHAU

| Các dạng proton | $\delta$, Md | $\tau$, Md |
|---|---|---|
| Các proton béo và alivòng | 0 - 2,0 | 8 - 10 |
| Các proton axetylen | 2,0 - 3,0 | 7,0 - 8,0 |
| Các proton của dẫn xuất béo (ngoài Si) | 1,6 - 5,0 | 5,0 - 8,4 |
| Các proton olefin | 4,5 - 7,6 | 2,4 - 5,5 |
| Các proton vòng thơm và dị vòng thơm | 6,0 - 9,0 | 1,0 - 4,0 |
| Các proton andehit | 9,0 - 10,0 | 0,0 - 1,0 |

Trong các tài liệu [15] có dẫn ra các độ dịch chuyển hóa học của các proton khác nhau. Vị trí các tín hiệu proton của các nhóm metyl và metylen có thể được tính định hướng nhờ các hằng số Suleri :

$$\partial = 0{,}23 + \sum \partial_{hd}$$

Ở đây $\partial$ là độ dịch chuyển hóa học so với tetrametylsilan trong dung môi trơ so với sự pha loãng vô tận.

$\partial_{hd}$ – hằng số của chất thế (hằng số Suleri). Tập hợp các hằng số Suleri có dẫn ra trong [15].

Có một số đặc điểm trong độ dịch chuyển hóa học của proton các nhóm hiđroxil, nhóm amin : Vị trí và đặc điểm các tín hiệu của chúng thay đổi đáng kể phụ thuộc vào điều kiện. Điều này được giải thích là các proton này có khả năng trao đổi nhanh hay chậm. Nếu khả năng xảy ra các quá trình như vậy thì dạng phổ PMR phụ thuộc vào tốc độ trao đổi.

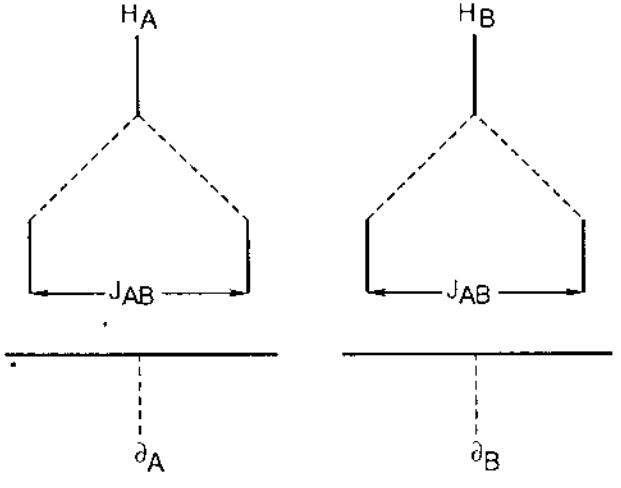
Vị trí pic hấp thụ của proton nhóm hiđroxil rượu phụ thuộc vào đặc điểm của liên kết hiđro, và trong các dung dịch loãng $CCl_4$ pic của proton nhóm hiđroxil ở trong vùng các proton ankyl. Vị trí các tín hiệu proton phenol cũng phụ thuộc vào nồng độ và dung môi. Các tín hiệu này được dùng để nghiên cứu liên kết hiđro.

### 4.1.8. Tương tác spin - spin

Thông báo quan trọng về cấu tạo các hợp chất hữu cơ có thể nhận được không chỉ trên cơ sở các liên kết hóa học mà từ giá trị của đặc điểm tách spin - spin, do kết quả tương tác spin của các proton không tương đương qua electron hóa trị.

Nếu hệ có hai proton không tương đương $H_A$ và $H_B$ thì có trạng thái proton $H_A$ chuyển các electron hóa trị cho proton $H_B$ và ngược lại. Như đã lưu ý ở phần trên, các hạt nhân với số lượng tử $I = \frac{1}{2}$ ở trong từ trường có hai trạng thái với momen : định hướng theo trường và ngược lại với trường.

Mỗi một trong các trạng thái này mang sự đóng góp của mình vào trường ngoài và thực vậy, các hạt nhân được xét dưới ảnh hưởng của hai trường địa phương : một trường giảm so với $H_o$, và trường khác tăng giá trị của nó. Như vậy thay cho một tín hiệu tương ứng với độ dịch chuyển hóa học của proton $H_B$, xuất hiện hai tín hiệu. Khoảng cách giữa chúng được biểu



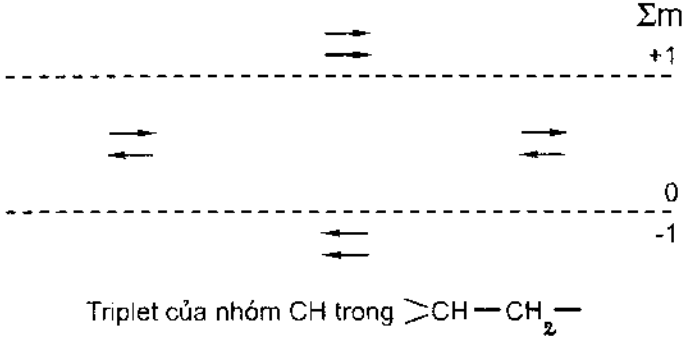

HÌNH 4.8. Tương tác spin - spin của hai proton không tương đương

diễn bằng Hz, đặc trưng cho năng lượng tương tác spin – spin $J_{AB}$. Bức tranh tương tự sẽ quan sát được đối với proton $H_A$. Đại lượng tách gây ra do tương tác spin – spin đối với hai hạt nhân giống nhau (Hình 4.8).

Trong hệ $\geq CH - CH_2$ - có các proton với các tín hiệu hóa học khác nhau, proton của nhóm C – H tương tác với hai proton tương đương của nhóm $CH_2$. Mỗi một trong các proton $CH_2$ có thể ở hai trạng thái và số các tổ hợp có thể có của các spin bằng bốn (Hình 4.9).

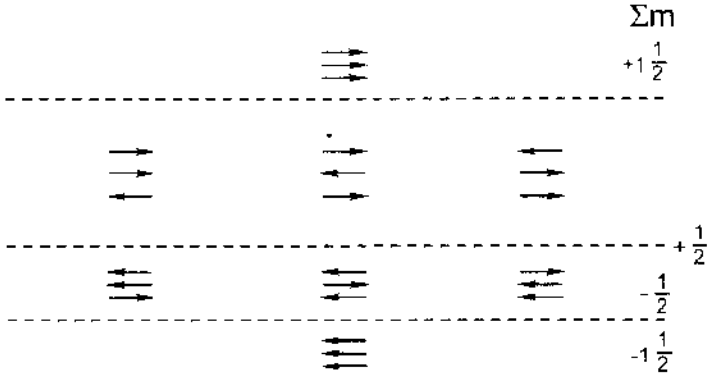
Các tổ hợp thứ hai và thứ ba đóng góp vào trường tác dụng lên proton và tín hiệu của proton nhóm CH sẽ là triplet với cường độ tương đối các cấu phần là 1 : 2 : 1.

Ngoài ra trong phổ sẽ quan sát được tín hiệu các proton của nhóm $CH_2$ ở dạng duplet. Cường độ tích phân của triplet so với cường độ tích phân của duplet là 1 : 2 phù hợp với số proton.




HÌNH 4.9. Sự định hướng các momen hạt nhân các proton trong nhóm $-CH_2-$

Đối với hệ $\geq CH - CH_3$ với các độ dịch chuyển hóa học khác nhau của các proton, trong phổ xuất hiện duplet các proton của nhóm $CH_3$ và quartet của proton nhóm CH, vì đối với ba proton của nhóm $CH_3$ có thể có 8 tổ hợp các spin của chúng (hình 4.10). Theo sự đóng góp vào các tổ hợp khác nhau thì tỉ số cường độ của quartet là 1 : 3 : 3 : 1




HÌNH 4.10. Sự định hướng các momen hạt nhân các proton trong nhóm -$CH_3$-

Trong trường hợp chung, khi proton (hay nhóm các proton tương đương) tương tác với n hạt nhân từ tương đương thì tín hiệu của proton này chứa (n + 1) cấu tử. Sự phân bố cường độ của các đường multiplet được xác định bởi các hệ số phân chia binon của mức n : $(a + b)^n$.

Trong trường hợp khi sự tương tác các proton xảy ra với một vài nhóm các proton không tương đương thì độ tách (multiplet) của tín hiệu được xác định bằng tích số các độ tách đặc trưng cho từng nhóm (n + 1) /(m + 1). Các cường độ của các cấu tử cực biên với độ tách lớn (n > 5) thường ít gặp và ở mức nhiễu (tiếng ồn) và trong các phổ thực không thể phân biệt được.

Các độ dịch chuyển hóa học của proton khi có sự tách spin – spin được xác định bằng khoảng cách từ tâm đến tín hiệu mẫu chuẩn.

Giá trị hằng số tương tác spin – spin không phụ thuộc vào cường độ của trường bên ngoài $H_o$, nó được xác định bằng bản chất của các hạt nhân tương tác, số lượng và đặc tính các liên kết giữa chúng và cấu trúc hình học của phân tử.

Trong bảng 4.3 có dẫn ra các đại lượng của hằng số tương tác J đối với các hạt nhân với số spin $I = \frac{1}{2}$.

***Bảng 4.3.*** CÁC HẰNG SỐ TƯƠNG TÁC (J, Hz) ĐỐI VỚI CÁC HẠT NHÂN VỚI SPIN $I = \frac{1}{2}$.

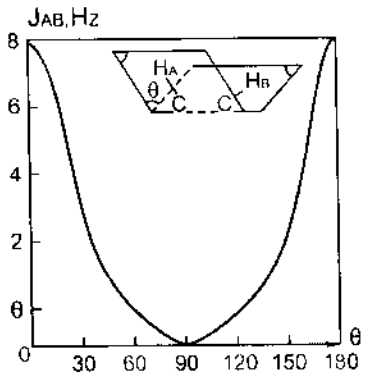
| *Các hạt nhân tương tác* | *J, Hz* | *Các hạt nhân tương tác* | *J, Hz* |
|---|---|---|---|
| H - F | 650 | H - C - P | 12 |
| H - C - F | 60 | H - H | 25 |
| H - C - C - F | 26 | H - C - H | 20 |
| H - P | 300 | H - C - C - H | 12 |
| | | H - C - C - C - H | 0,2 |

Giá trị lớn nhất quan sát được khi có sự tương tác với các hạt nhân của F. Các hằng số J khi có tương tác các proton không vượt quá đại lượng 20 Hz. Giá trị hằng số tương tác giảm đáng kể với sự tăng của số các liên kết giữa các hạt nhân tương tác và trong trường hợp này, khi các proton được tách ra bằng 5 hay nhiều hơn các liên kết giống nhau thì tương tác này thực tế có thể không cần tính đến.

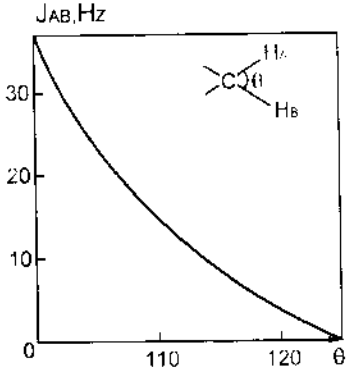
Đại lượng J đối với một kiểu proton chủ yếu được xác định bằng cấu trúc của proton.

Ví dụ đã tìm được sự tương tác spin – spin giữa các proton $H_A$ – C– C – $H_B$ phụ thuộc vào góc giữa các mặt phẳng có chứa các nguyên tử $H_A$–C–C và C–C–$H_B$. Tương tác cực đại quan sát được ở các góc $0^o$ và $180^o$ và tối thiểu ở $90^o$ (Hình 4.11a và 4.11b).

Tính chất này được dùng khi nghiên cứu cấu hình các dẫn xuất etan và các hợp chất vòng. Đối với các proton nối đôi cũng quan sát được sự phụ thuộc vào góc giữa các liên kết $= C \begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix}$ (Hình 4.11a). Ví dụ đối với các proton nối đôi etylen (góc $H_A$ – C – $H_B$ gần $120^o$, hằng số J ≈ 3Hz).




HÌNH 4.11a. Sự phụ thuộc các hằng số tương tác spin – spin vào góc giữa liên kết đôi với proton kế gần nhau




HÌNH 4.11b. Sự phụ thuộc hằng số tương tác spin – spin vào góc giữa các liên kết đôi với các proton nối đôi

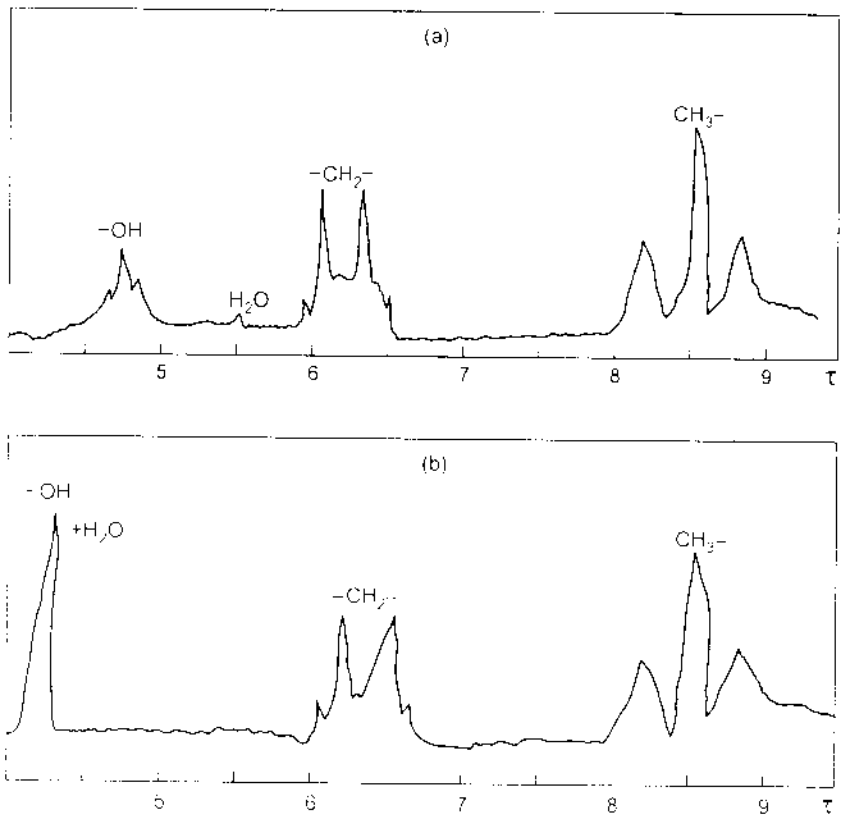
Trong trường hợp các proton được phân chia bằng 4 hay nhiều hơn các liên kết thì đặc tính các liên kết có ý nghĩa đặc biệt. Ví dụ hằng số tương tác spin – spin đối với hệ H–C–C–H gần 0,2 Hz, còn trong hệ allyn, một trong các liên kết bội có J ≃ 2 – 3 Hz. Trong bảng 4.4 có dẫn ra giá trị các hằng số của tương tác spin – spin các dạng khác nhau của proton.

Trên hình 4.12 (a) và 4.12 (b) có dẫn ra phổ PMR của phân tử rượu etylic ($C_2H_5OH$) a) trong rượu 95% ; b) khi có kiềm.

Khi có mặt trong phân tử các proton tham gia vào thành phần của các nhóm hiđroxil hay amin thì bức tranh thường của tương tác spin – spin không quan sát được.

Do sự trao đổi hóa học nhanh của các proton của nhóm amin hay oxi, tín hiệu xuất hiện không tách ra (thường có dải rộng).

Ở các proton nhóm OH và NH tín hiệu proton của nhóm bên cạnh không tách ra. Chỉ trong trường hợp các mẫu rất sạch của rượu không chứa các vết bazơ, axit làm xúc tác cho sự trao đổi sẽ quan sát được bức tranh thường của tương tác spin – spin (Hình 4.12). Các quy luật nêu ra trên đây của tương




HÌNH 4.12. Phổ PMR của rượu etylic ($C_2H_5OH$)
a) 95% rượu ; b) Khi có kiềm

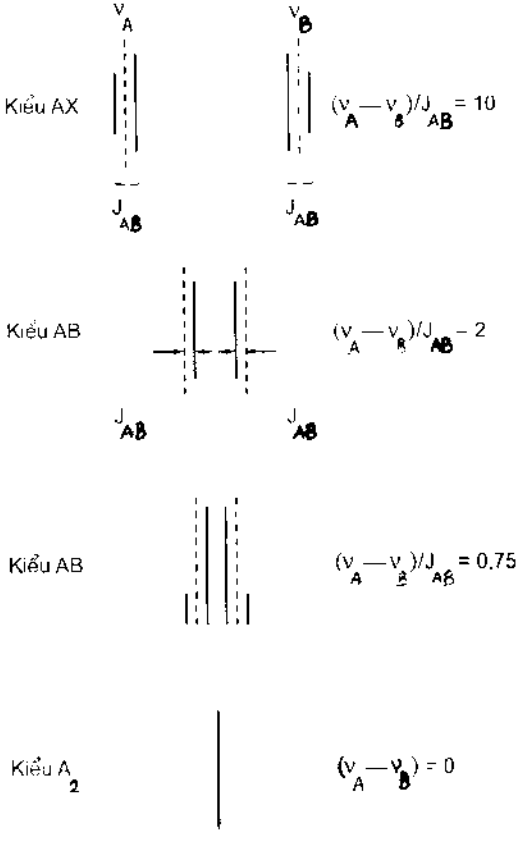
tác spin – spin chỉ xuất hiện rõ trong trường hợp khi hiệu các độ dịch chuyển hóa học của các proton tương đương $H_A$ và $H_B$ thể hiện bằng Hz lớn hơn nhiều hằng số $J_{AB}$ :

$$(\nu_A - \nu_B)/J_{AB} \geq 10$$

Trong trường hợp này các phổ cộng hưởng từ proton mang tên gọi là các phổ bậc một. Khi giảm tỉ lệ ở trên tức là tiến gần đến các đại lượng của độ dịch chuyển hóa học thì đặc tính

tách bị lệch đi đáng kể. Điều này thấy rõ trên ví dụ của hệ hai proton tương tác. Càng giảm hiệu các độ dịch chuyển hóa học thì cường độ các đường của đuplet càng tăng lên mạnh do sự yếu đi của cường độ các trường ngoài. (Hình 4.13)

Vì độ dịch chuyển hóa học tỉ lệ thuận với cường độ trường ngoài $H_0$, còn hằng số J không phụ thuộc vào nó nên việc áp dụng các máy phổ có $H_0$ lớn cho phép làm đơn giản phổ và tiến gần đến phổ bậc một.

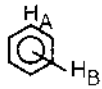
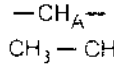
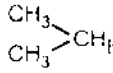
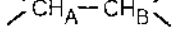
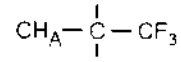
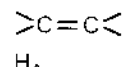
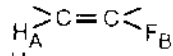
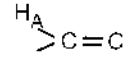
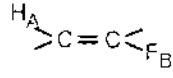
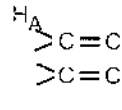
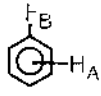
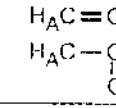



HÌNH 4.13. Phổ PMR của hệ AX

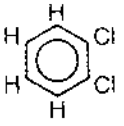
Trong phổ PMR người ta chấp nhận ghi các proton không tương đương mà độ dịch chuyển hóa học của chúng khác nhau ít bằng các chữ cái bên cạnh của vần chữ cái (A, B, C hay K, L, M hay X, Y, Z).

Các proton với các độ dịch chuyển hóa học khác nhau nhiều bằng các kí hiệu AX, AY, AMX v.v..

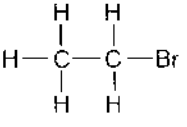
***Bảng 4.4.*** CÁC HẰNG SỐ TƯƠNG TÁC SPIN - SPIN CỦA CÁC PROTON

| Hợp chất | $J_{AB}$,Hz | Hợp chất | $J_{AB}$,Hz |
|---|---|---|---|
|  | 0 - 20 |  Octo<br>Meta<br>Para | 7 - 11<br>2 - 3<br>0 - 1 |
|  | 2 - 9<br>6,7-7,2 |  | 44 - 81 |
|  | 5,7-6,8 | | |
|  HAAB(aa)<br>HAA'B' (ae)<br>AB (ae)<br>HBAB' (ee) | 6 14<br><br>0 - 6 |  | 7 - 11 |
| | |  | 0 |
|  | 0 - 3 |  | 1 - 8 |
|  | 11 - 18 |  | 12 - 40 |
|  | 4 12<br>4 - 8 |  Octo<br>Meta<br>Para | 6 - 11<br>5 - 6<br>2 |
|  | 2 - 3<br>1 - 3 | | |

Số các proton tương đương được kí hiệu bằng chỉ số ở phía dưới. Ví dụ, hệ các proton trong etylbromua được kí hiệu là $A_3X_2$, trong o – điclobenzen là $A_2B_2$.



$A_2B_2$



$A_3X_2$

### 4.1.9 Ứng dụng phổ NMR, PMR

Các phép đo phổ NMR, PMR là các phương pháp hữu hiệu để xác định định tính, định lượng, cấu trúc, liên kết hóa học của các hợp chất hữu cơ.

### 4.1.10. Các máy quang phổ xung, đặc điểm các phổ NMR nhận được [18]

Trong các máy NMR không lưu động mẫu chịu tác dụng liên tục của trường có tần số cao trong suốt thời gian quan sát phổ, trong lúc đó thì trong phương pháp phổ xung người ta dùng sự bùng cháy ngắn hay các xung của các dao động tần số cao, xác định và quan sát tín hiệu khi kết thúc tác dụng của xung, có nghĩa là sau khi tắt trường có tần số cao. Các máy quang phổ xung như vậy được thực hiện trong các máy quang phổ NMR Phuriê. Các máy phổ xung Phuriê cho độ nhạy và độ phân giải cao, có nhiều ưu việt hơn so với các máy NMR không lưu động.

Ngày nay trong số các phổ NMR, ngoài các phổ cộng hưởng từ proton (PMR) mà hạt nhân được nghiên cứu là proton, người ta còn dùng các loại phổ NMR trên các hạt nhân khác. Ví dụ quan trọng là hạt nhân $^{13}C$, $^{19}F$, $^{31}P$, $^{14}N$. Đặc biệt phổ NMR trên hạt nhân $^{13}C$ cho phép ta nghiên cứu cấu trúc các hợp chất hữu cơ rất thuận tiện cùng với phổ PMR.

Ngoài ra người ta còn dùng phổ cộng hưởng thuận từ electron (EPR) để nghiên cứu các hợp chất thuận từ, đặc biệt trong lĩnh vực tạo phức và chiết phức chelat cũng như để xác định các gốc tự do.

Sau đây ta sẽ xét lần lượt các loại phổ trên.

### 4.1.11 Ứng dụng phổ NMR trên các hạt nhân không phải là hiđro [18]

*1. Lịch sử, sự phát triển và các thành tựu của phép đo phổ NMR của $^{13}C$*

Những thông báo đầu tiên về sự quan sát phổ NMR $^{13}C$ xuất hiện vào năm 1957 khi P.Layterbur công bố công trình của mình có liên quan đến hợp chất hữu cơ đơn giản nhất. Tuy nhiên phương pháp ghi phổ thật khó khăn. Ngoài ra ngay trong các thông báo đầu tiên đã cho biết rằng sự quan sát trực tiếp các hạt nhân cacbon có nhiều ưu điểm hơn so với các nghiên cứu tương tự trên các proton. Vào giai đoạn đầu, việc ứng dụng quang phổ NMR $^{13}C$ bị giới hạn nhiều do các khó khăn khi tiến hành thực nghiệm, liên quan đến độ phân giải quang phổ thấp. Do hàm lượng nhỏ của các hạt nhân $^{13}C$ (1,1% so với các hạt nhân $^{12}C$) mà buộc phải làm việc chỉ với hợp chất có độ tan cao và khối lượng phân tử không lớn. Mặc dầu vậy, ngay giữa những năm 60 bằng phương pháp NMR $^{13}C$ người ta đã nghiên cứu thành công nhiều loại các hợp chất hữu cơ.

Những năm 60 của thế kỉ này một số nhóm các nhà nghiên cứu do D.Grant (Mĩ) , Dr.Ctozecơ (Canada) và E.Lipma (Liên xô cũ) đã bắt đầu nghiên cứu phổ NMR $^{13}C$. Vào thời gian này có sự hoàn thiện quan trọng đầu tiên trong kĩ thuật thực nghiệm quang phổ NMR $^{13}C$ và chính là nhờ phương pháp cộng hưởng kép đã triệt tiêu được hoàn toàn tương tác spin – spin với các proton (kết cấu dải rộng từ các proton), sự triệt tiêu này làm đơn giản phổ NMR $^{13}C$ nhiều và làm tăng cường độ tín hiệu của các hạt nhân cacbon nhờ hiệu ứng Overkhauzer. Ngoài ra,

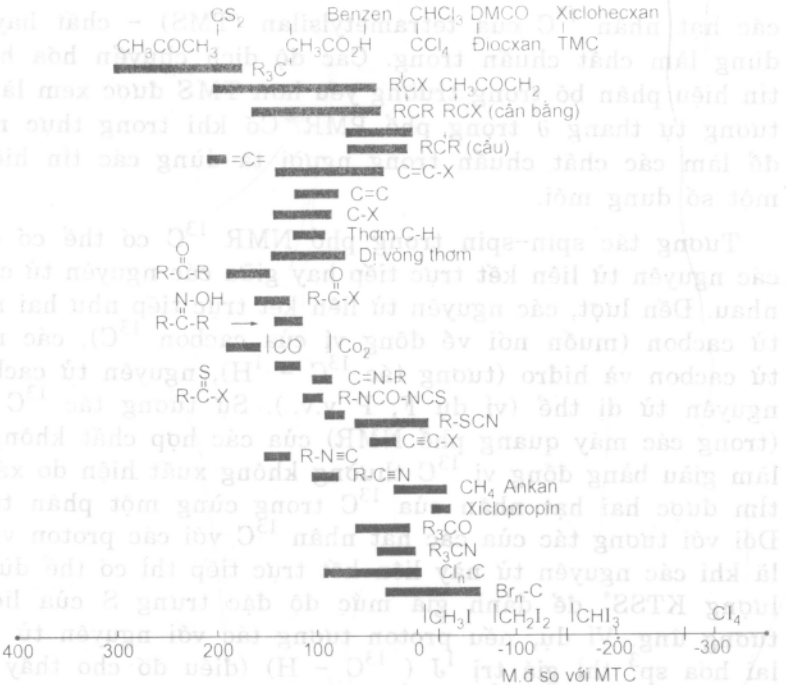
người ta bắt đầu dùng các chất tích lũy tín hiệu yếu trên cơ sở các máy phân tích nhiều kênh. Từ năm 1968 Giáo sư Robertxơ cùng với các cộng tác viên đã bắt đầu nghiên cứu có hệ thống nhiều loại hợp chất hữu cơ.

Những năm 1969 - 1970 hai hãng lớn nhất Varian (Mỹ) và Bruker - Physik (CHLB Đức) đã sản xuất các máy quang phổ NMR có sử dụng biến đổi Phuriê. Các máy này đã lập tức đạt được nhiều thành tựu và điều này dẫn đến sự tăng đáng kể số các công bố có liên quan đến các nghiên cứu bằng phương pháp NMR $^{13}C$. Việc sử dụng biến đổi Phuriê không chỉ cho phép nhiều nhà hóa học làm được các nghiên cứu mà còn so sánh được với quang phổ PMR về sự đơn giản trong thực nghiệm và hiệu quả nhận được.

Có thể phân ra ba giai đoạn trong việc thiết lập và phát triển quang phổ NMR $^{13}C$. Giai đoạn thứ nhất được xem như thời kì từ lúc có những công bố đầu tiên cho đến sự xuất hiện các máy quang phổ có biến đổi Phuriê (1957 - 1968). Giai đoạn thứ hai có thể xem là thời kì từ khi các nhà nghiên cứu đo được phổ của hầu hết các cấu trúc quan trọng của phân tử hữu cơ (1969 - 1972). Từ năm 1973 khi quang phổ NMR $^{13}C$ được công nhận ngay cả trong các lĩnh vực ít dùng đến NMR như hóa sinh, các hợp chất thiên nhiên, khi nghiên cứu các ion, các gốc, các phức trung gian và cả khi nghiên cứu các polime, các hợp chất cơ kim, các hợp chất hữu cơ chứa phot pho và các hợp chất khác thì bắt đầu giai đoạn thứ ba của sự phát triển quang phổ này, giai đoạn này được đặc trưng bằng các thành tựu lớn. Tuy nhiên trong nhiều các vấn đề, ví dụ khi nghiên cứu tương tác giữa các phân tử, các quá trình tạo phức, liên kết hidro, sự liên hợp và tự liên hợp, các thành tựu của quang phổ NMR $^{13}C$ không lớn như quang phổ PMR.

### *2. Sự phù hợp giữa các phổ NMR $^{13}C$ với cấu tạo của phân tử*

Các độ dịch chuyển hóa học của các loại hạt nhân $^{13}C$ trong các phân tử nghịch từ bao gồm vùng gần 600 Md, tuy nhiên, đối với phần lớn các hợp chất hữu cơ thì phổ NMR $^{13}C$ được




HÌNH 4.14. Sơ đồ chung của độ dịch chuyển hóa học của các hạt nhân $^{13}C$ (theo G.Levi và G.Nenson)

phân bố trong vùng từ 0 Md đến 220 Md, vùng này có thể quy ước phân ra 4 phần. Trong trường mạnh (0 - 50Md) các nguyên tử cácbon ở trong trạng thái lai hóa $sp^3$ hấp thụ. Tiếp theo sẽ phân tích các tín hiệu của các nguyên tố lai hóa sp, có nghĩa là các nguyên tử cacbon tham gia tạo các liên kết ba (65 - 90Md). Các nguyên tử cacbon trong các anken hay các hợp chất thơm (các nguyên tử lai hóa $sp^2$) cho các tín hiệu cộng hưởng trong trường yếu hơn (80 - 150 Md). Còn trong trường yếu hơn nữa phân bố các tín hiệu của các nguyên tử cacbon lai hóa $sp^2$ trực tiếp liên kết với các nguyên tử dị thể O, N và S, tức tham gia vào thành phần của các nhóm chức khác nhau (150 - 220 Md). Trên hình 4.14 đưa ra sơ đồ các độ dịch chuyển hóa học của các hạt nhân $^{13}C$ được đo so với tín hiệu hấp thụ

các hạt nhân $^{13}C$ của tetrametylsilan (TMS) - chất hay được dùng làm chất chuẩn trong. Các độ dịch chuyển hóa học các tín hiệu phân bố trong trường yếu hơn TMS được xem là tương tự thang $\delta$ trong phổ PMR. Có khi trong thực nghiệm để làm các chất chuẩn trong người ta dùng các tín hiệu của một số dung môi.

Tương tác spin-spin trong phổ NMR $^{13}C$ có thể có ở giữa các nguyên tử liên kết trực tiếp hay giữa các nguyên tử cách xa nhau. Đến lượt, các nguyên tử liên kết trực tiếp như hai nguyên tử cacbon (muốn nói về đồng vị của cacbon $^{13}C$), các nguyên tử cacbon và hiđro (tương tác $^{13}C$ - $^{1}H$), nguyên tử cacbon và nguyên tử dị thể (ví dụ F, P v.v..). Sự tương tác $^{13}C$ - $^{13}C$ (trong các máy quang phổ NMR) của các hợp chất không được làm giàu bằng đồng vị $^{13}C$ thường không xuất hiện do xác suất tìm được hai hạt nhân của $^{13}C$ trong cùng một phân tử nhỏ. Đối với tương tác của các hạt nhân $^{13}C$ với các proton và nhất là khi các nguyên tử này liên kết trực tiếp thì có thể dùng đại lượng KTSS* để đánh giá mức độ đặc trưng S của liên kết tương ứng. Ví dụ, nếu proton tương tác với nguyên tử cacbon lai hóa $sp^3$ thì giá trị $^{1}J$ ( $^{13}C$ - H) (điều đó cho thấy KTSS giữa các hạt nhân $^{13}C$ và $^{1}H$ qua một liên kết gần với giá trị tối thiểu, có nghĩa là 125 Hz, trong lúc đó thì khi có sự tương tác của proton với nguyên tử cacbon ở lai hóa sp, đại lượng KTSS đạt giá trị cực đại (gần 250 Hz). Tuy nhiên nếu chất thế âm điện liên kết với nguyên tử cacbon thì đại lượng hằng số tương tác $J_{^{13}C-H}$ có thể thay đổi đáng kể. Trong tài liệu [18] có dẫn ra KTSS (hằng số tương tác spin-spin) của một số chất hữu cơ.

Nếu nguyên tử cacbon liên hệ với nguyên tử dị thể thì đại lượng hằng số $J_{^{13}C-X}$ có thể thay đổi trong các giới hạn rộng hơn, và chính là : 10 - 90 Hz, nếu X = P, gần 250 Hz nếu X = F, 300 - 600 Hz và nhiều hơn nếu hạt nhân $^{13}C$ tương tác với các hạt nhân từ của các nguyên tử thiếc, thủy ngân v.v..

* KTSS = Hằng số tương tác Spin - Spin

Cần nhớ rằng $J_{^{13}C-H}$ không xuất hiện ở sự triệt tiêu hoàn toàn tương tác Spin – Spin hay có giá trị không lớn (từ một vài Hz đến hàng chục Hz, có nghĩa là phần tách ra còn lại) ở kết cấu từng phần từ các proton.

– *Tích phân trong quang phổ NMR* $^{13}C$

Trong khi đo diện tích các tín hiệu hạt nhân $^{13}C$ người ta gặp phải một số khó khăn vì diện tích đo được của các tín hiệu thường không phù hợp với số nguyên tử cacbon. Điều này liên quan đến thời gian dài của sự tích thoát (sự hồi phục) của các hạt nhân $^{13}C$ (đặc biệt ở các nguyên tử cacbon bậc bốn), các khoảng không lớn giữa các xung và các hiệu ứng Overkhauzerơ khác nhau đối với các hạt nhân khác nhau. Chính vì vậy mà các cường độ tích phân trong các phổ NMR $^{13}C$, theo nguyên tắc, không được dẫn ra. Ta xét kĩ hơn các độ dịch chuyển hóa học và hằng số tương tác spin – spin (KTSS) của các hợp chất hữu cơ

+ *Ankan* : Các phổ proton của các hiđrocacbon ít có các trường hợp có thể dùng được để nhận biết cấu trúc đồng phân. Nguyên nhân là sự khác nhau giữa các độ dịch chuyển hóa học của các nhóm $CH_3$ – $CH_2$ và CH không lớn và cùng bậc với KTSS của chúng, do vậy hầu như các hệ nhận được của các proton tương đương cho ta các phổ phức tạp. Thường thì chúng có dạng các phổ rộng uốn cong và một số lớn ở gần các tín hiệu được phân bố. Trên hình 4.15 có vẽ các phổ PMR và NMR $^{13}C$ của 3 – metylheptan. Nếu như trong phổ PMR chỉ thấy hai dải phổ rộng thì trong phổ NMR $^{13}C$ có đến 8 đường tách biệt rõ và mỗi một đường tương ứng với nguyên tử cacbon của nó trong phân tử hiđrocacbon. Cần chú ý rằng không một đồng phân nào của hiđrocacbon này lại không có phổ như vậy.

+ *Các hợp chất vòng béo*

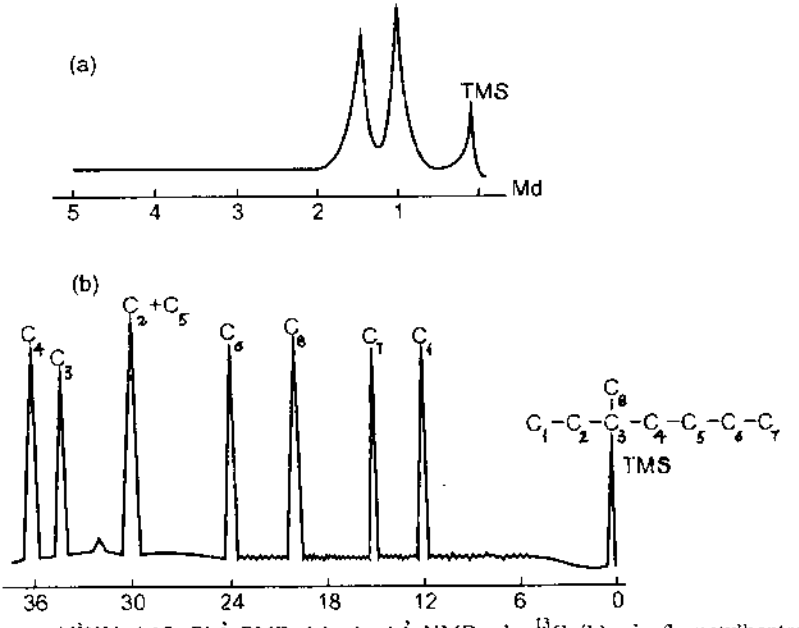
Các độ dịch chuyển hóa học của các hạt nhân $^{13}C$ của các ankan vòng không thay thế, không phụ thuộc đáng kể vào kích thước của vòng. Độ căng của vòng gây ảnh hưởng đáng kể lên

độ dịch chuyển hóa học chỉ ở propan vòng và butan vòng. Ở propan vòng các tín hiệu hạt nhân nguyên tử cacbon của nhóm $CH_2$ chỉ thấy được ở trong trường rất mạnh tương tự như đã thấy trong phổ PMR đối với các proton của nhóm này.

+ *Các ankan thay thế* : Nếu nhóm metyl liên hệ với chất thế âm điện thì tín hiệu của nó có thể dịch chuyển một vài chục Md so với tín hiệu TMS. Việc đưa các nhóm thế vào thay cho các nguyên tử hiđro gây ảnh hưởng lên các độ dịch chuyển hóa học của các hạt nhân $^{13}C$, đặc biệt là các hạt nhân ở gần trực tiếp với nhóm thế.

+ *KTSS của các ankan và các ankan thay thế*

Từ các phổ NMR $^{13}C$ không thể nhận được các đại lượng thực KTSS $J_{^{13}C-H}$ vì phần lớn thực nghiệm được tiến hành hoặc là hoàn toàn hoặc là kết cấu từng phần từ các proton. Ngoài




HÌNH 4.15. Phổ PMR (a) và phổ NMR của $^{13}C$ (b) của 3-metylheptan (theo G. Leri và G.Nelson)

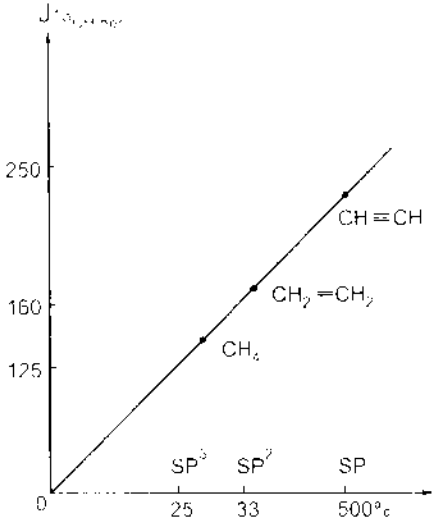
ra trong những năm qua đã tích lũy được một số lớn các dữ kiện về các hằng số tương tác của hạt nhân $^{13}C$ với các proton, đặc biệt đối với các nguyên tử C và H liên kết trực tiếp nhận được từ phép phân tích các catelit $^{13}C$ trong các phổ proton.

Trong tài liệu [15] có dẫn ra các giá trị KTSS đối với các ankan thay thế. Việc đưa vào các chất thế âm điện dẫn đến sự tăng đáng kể các hằng số này.

Ta cũng thấy rằng các hằng số $^{13}J_{C-H}$ ở các biến dạng gốc trong các hiđrocacbon cũng bị thay đổi. Điều này có thể liên quan một mặt đến sự thay đổi độ dài liên kết C – H, mặt khác với đặc tính S của các obitan tương ứng. Trên hình 4.16 có dẫn ra đồ thị phụ thuộc KTSS vào đặc tính S của liên kết C – H.

Các hằng số của tương tác spin – spin ($^2J_{C-H}$ và $^3J_{C-H}$) có nghĩa qua hai và ba liên kết tương ứng có thể nhận được trực tiếp từ các phổ NMR $^{13}C$ cũng như gián tiếp từ các phổ PMR.

Tuy nhiên các giá trị của các hằng số này nhỏ hơn đáng kể các giá trị KTSS đối với các nguyên tử cacbon và hiđro liên hệ trực tiếp (Ví dụ đối với 1,2 – đibrometan hằng số xa $^2J_{13_{C-H}}$ bằng – 4,2 Hz, $^1J_{13_{C-H}}$ là 156,1 Hz). Ngoài ra KTSS xa còn chưa được dùng




HÌNH 4.16. Sự phụ thuộc hằng số tương tác spin–spin $^1J\ ^{13}C$ vào đặc tính S của liên kết C – H

rộng rãi để tìm ra cấu trúc các hợp chất hữu cơ như KTSS của các nguyên tử C và H liên hệ trực tiếp.

*+ Các hợp chất chưa bão hòa*

Như đã nói đến ở phần trước các độ dịch chuyển hóa học của các nguyên tử cacbon lai hóa sp ở trong khoảng các giá trị tương ứng với trường yếu hơn so với các hạt nhân nguyên tử của các hiđrocacbon bão hòa. Ví dụ, đối với 2,4,4 - trimetylpenten :

$$(CH_3)_3C - CH_2 - C(CH_3) = CH_2$$
$$30,4 \qquad 143,7 \qquad 114,4 \text{ Md}$$

Các tín hiệu của các nguyên tử cacbon olefin chuyển lên hơn 80 Md vào trường yếu so với pic của nhóm $CH_3$, còn các tín hiệu của các hạt nhân $^{13}C$ đối với heptatrien vòng và các ankyl thay thế của nó ở trong vùng 120 - 135 Md (nói về các nguyên tử lai hóa cacbon $sp^2$).

Các độ dịch chuyển hóa học đối với nhiều mono olefin thay thế chỉ ra rằng một số chất thế (I, Br, v.v..) chuyển mạnh vào trường yếu các tín hiệu của nguyên tử cacbon xa hơn.

KTSS của các proton với các nguyên tử cacbon lai hóa $sp^2$ (trong trường hợp các nguyên tử liên hệ trực tiếp) lớn hơn 30 Hz các giá trị của các hằng số tương ứng đối với các nguyên tử cacbon lai hóa $sp^3$. Đại lượng KTSS bị thay đổi khi thay đổi các góc giữa các liên kết và khi đưa vào các chất thế.

*+ Các ankin* : Các nguyên tử cacbon ở trong trạng thái lai hóa sp hấp thụ trong vùng trung gian giữa các tín hiệu các các nguyên tử cacbon lai hóa kiểu $sp^3$ và $sp^2$. Trong [15] có dẫn ra các độ dịch chuyển hóa học $^{13}C$ đối với các hợp chất chứa liên kết ba. KTSS đối với các ankin có các giá trị cực đại (240 - 250 Hz).

*+ Các hợp chất thơm và dị vòng thơm*

Các độ dịch chuyển hóa học của các hạt nhân $^{13}C$ tham gia vào thành phần các hợp chất thơm và dị vòng thơm nằm ở

vùng rộng (110 - 170 Md), còn benzen hấp thụ ở 128,5Md. Trong [15] có dẫn ra các độ dịch chuyển hóa học của $^{13}C$ của các mono benzen thay thế.

Đặc biệt nhiều nghiên cứu được hoàn thành với các phân tử dị vòng thơm. Trong [15] có dẫn ra các độ dịch chuyển hóa học các hạt nhân $^{13}C$ đối với các hợp chất vòng 5, 6 cạnh, nhiều cạnh và dị vòng thơm.

+ *Các nhóm chức hữu cơ*

Ưu thế của phổ NMR $^{13}C$ trước phổ PMR là ở chỗ các nhóm chức phân tích chứa nguyên tử cacbon quan sát được trong vùng phổ các hạt nhân $^{13}C$. Trên hình 4.14 có dẫn ra các độ dịch chuyển hóa học $^{13}C$ của một số nhóm chức. Phương pháp NMR $^{13}C$ đặc biệt thuận lợi khi nghiên cứu các hợp chất trung gian không bền, chính là các ion cacbonyl, các phức cơ kim, các cacbanion, các gốc.

Vùng các độ dịch chuyển hóa học của hạt nhân $^{13}C$ ở gần 600Md, tuy nhiên trong các phức cơ kim, nếu kim loại thuận từ các pic hạt nhân $^{13}C$ có thể nằm ở 1000 Md và ở vùng các giá trị $\partial$ dương hơn hay âm hơn.

### *3. Phổ NMR trên các hạt nhân $^{19}F$*

Trong thiên nhiên chỉ gặp một số đồng vị của nguyên tử $^{19}F$. Thực vậy hàm lượng thiên nhiên của nó chiếm 100%. Ngoài ra hạt nhân Flo có spin bằng 1/2 và momen từ đủ lớn $\mu = 2,6263\ \beta N$. Do vậy hạt nhân Flo cũng như proton là đối tượng thuận tiện cho phổ NMR. Tần số cộng hưởng của hạt nhân $^{19}F$ trong trường $1,12 - 10^6$ A/M bằng 56,446 MHz. Nhờ có khả năng hoạt động cao, flo tạo ra một số hợp chất ở nhiệt độ thường là các chất lỏng, điều đó rất thuận lợi cho phổ NMR, các sản phẩm rắn được nghiên cứu trong dung dịch. Để làm dung môi người ta thường dùng triclometan, tetracloruacacbon, clorofom, hecxan v.v...

Các chất chuẩn có thể là axit trifloaxetic hoặc tricloflometan, được dùng như các chất chuẩn trong hoặc chất chuẩn ngoài.

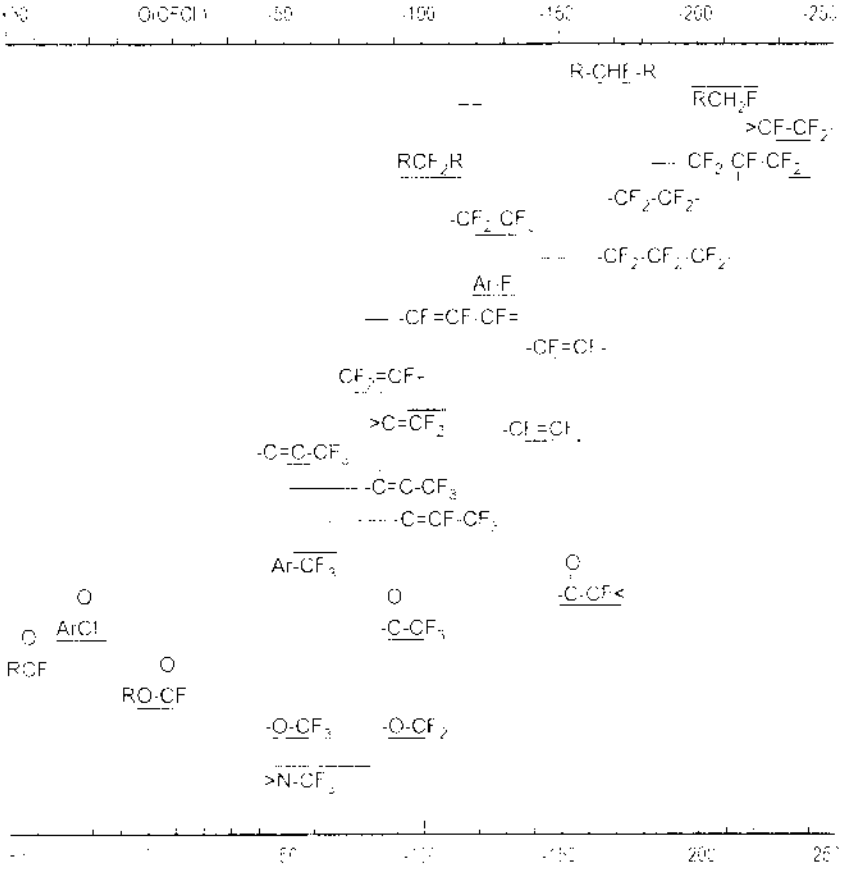
Người ta tìm được sự ứng dụng đối với một số chất khác, ví dụ như $CF_4$.

Vùng các độ dịch chuyển hóa học đối với hạt nhân $^{19}F$ vượt đáng kể vùng các độ dịch chuyển hóa học đối với proton, còn KTSS có thể từ một vài chục Hz đến 1000 Hz hay hơn nữa. Vì vậy trong phổ NMR $^{19}F$, người ta dùng hai tốc độ mở rộng trường và chính là tốc độ lớn (gồm 30 Hz/giây) để xác định các độ dịch chuyển hóa học và tốc độ nhỏ (0,2 – 0,3 Hz/giây) để xác định các KTSS.

Vùng rộng các độ dịch chuyển hóa học đối với các hạt nhân $^{19}F$ trước tiên được giải thích rằng các mức kích thích được phân bố gần các mức cơ bản, có nghĩa hiệu năng lượng giữa chúng không lớn so với với hiệu năng lượng ở các proton. Thực vậy, theo phương trình đã dẫn trong [18 ] thì sự giảm năng lượng $\Delta E$ dẫn đến sự tăng phần đóng góp của thành phần thuận từ vào hằng số chắn. Thành phần này phụ thuộc mạnh vào sự bao quanh và tạo ra vùng rộng hơn các độ dịch chuyển hóa học so với các proton. Ngoài ra, thành phần thuận từ bị thay đổi đáng kể dưới ảnh hưởng của các phân tử phân cực của dung môi. Chính điều này giải thích được sự thay đổi đáng kể độ dịch chuyển hóa học, của các hạt nhân $^{19}F$ khi thay thế dung môi, sự thay đổi này có lúc lớn đến mức mà không thể giải thích là chỉ do khả năng nhận của các dung môi khác nhau.

Các độ dịch chuyển hóa học các hợp chất đôi của flo đủ lớn (từ + 355 Md đối với MOF trong trường yếu đến -99 Md đối với $CeF_4$ trong trường mạnh). Nhiều hợp chất đôi, ví dụ $NF_3$ , $BF_4$, $SF_6$ và các hợp chất khác có một giá trị riêng của độ dịch chuyển hóa học các hạt nhân $^{19}F$. Thực vậy, chúng có sự đối xứng và ở đây tất cả các hạt nhân flo là tương đương về từ tính. Trong lúc đó thì phổ NMR của pentaflorua iot chứa hai tín hiệu các hạt nhân $^{19}F$ với tỉ lệ các cường độ 4 : 1, điều đó cho phép giả thiết không phải tất cả các hạt nhân flo đều tương đương về mặt từ tính. Ví dụ, có thể giả thiết rằng phân tử pentaflorua iot có công thức hình trụ chéo. Sự tăng lên độ

âm điện của nguyên tử trực tiếp liên kết với nguyên tử flo sẽ dẫn đến giảm đi sự che của nguyên tử flo. Loại trừ trường hợp phân tử $SF_6$, các hạt nhân của nguyên tử flo bị che mạnh hơn trong phân tử $SeF_6$. Các hợp chất đôi của flo quan sát được sự thay đổi về sự che hạt nhân $^{19}F$ khi thay đổi hóa trị của nguyên tố liên kết với nguyên tử flo ($PF_3$ và $PF_5$ hay $NF_3$ và $NF_5$ v.v...)




HÌNH 4.17. Sơ đồ các độ dịch chuyển hóa học các hạt nhân $^{19}F$ (theo A. Gordon và P. Phord) ($\sigma$ $CF_3COOH$ = 76,53 Md so với $CFCl_3$)

Nghiên cứu một số lớn hợp chất hữu cơ chứa Flo đã cho thấy rằng đường cộng hưởng các nhóm $CF_3$ , $CF_2^-$ và CF– được dịch chuyển đáng kể so với nhau (từ + 14 đến – 8 Md đối với C – $CF_3$, từ – 27 đến – 57 Md đối với C- $CF_2$ – C và từ -107 đến -113 đối với C – CF – C – phrăcmen so với $CF_3COOH$. Sự dịch chuyển các tín hiệu ở các nhóm này ngược với sự dịch chuyển trong các phổ proton trong dãy $CH_3$–, $CH_2$–, CH–.

Trên hình 4.17 có dẫn ra các vùng độ dịch chuyển hóa học các hạt nhân $^{19}F$ đối với một số hợp chất hữu cơ có chứa Flo.

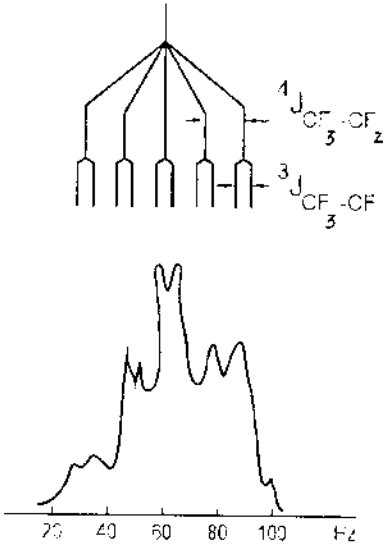
Có nhiều các sự khác biệt trong các phổ NMR$^{19}F$ so với phổ PMR. Ví dụ đại lượng KTSS giữa các nguyên tử geminal của flo có thể được thay đổi từ 150 đến 300 Hz và hơn nữa, mặt khác không có sự phụ thuộc nghiêm ngặt các hằng số này vào độ âm điện của chất thế geminal. KTSS giữa các nguyên tử hiđro và flo được phân chia bởi hai liên kết đơn giản có giá trị nhỏ hơn (cỡ 50 Hz) . KTSS giữa các nguyên tử Vixưnal của F giữa các nguyên tử H và F được phân chia bằng ba liên kết đơn (10 – 30 Hz) có giá trị còn ít hơn nữa. Ngoài ra, đại lượng KTSS đối với các nguyên tử flo cách bởi ba liên kết đơn thường nhỏ hơn đối với các nguyên tử cách xa hơn. Ví dụ, từ phổ NMR $^{19}F$ của Peflometyl xiclohexan (hình 4.18) ta rút ra rằng KTSS các hạt nhân nhóm $^{19}FCF_3$ với các hạt nhân của nhóm $^{19}FCF_2$ (các hạt nhân $^{19}F$ được phân chia bởi bốn liên kết đơn) thì lớn hơn sự tương tác giữa các nhóm $CF_3$ và CF xa ít hơn theo mạch chính là $^4J_{CF_3-CF_2}$ = 14 . 2 Hz, $^3J_{CF_3-CF}$ = 6,1 Hz.

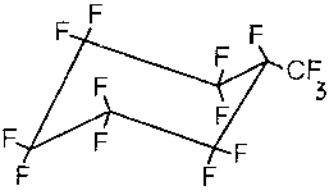
Sự bất thường này của KTSS thường quan sát được đối với floankan. Sự bất bình thường này có thể được giải thích là : tương tác spin – spin phụ thuộc nhiều hơn vào vị trí không gian của các nguyên tử flo trong mạch các liên kết.

### *4. Phổ NMR trên hạt nhân $^{31}P$*

Những công bố đầu tiên về phổ NMR $^{31}P$ được đưa ra do U. Dikenson vào năm 1951. Sau đó ít lâu G . Gutovsky cùng

các cộng tác viên đã giải thích cấu trúc nhiều vạch của nhiều các phân tử chứa photpho ($HPF_4$, $PF_3$ v.v... ). Từ 1955 phổ NMR trên các hạt nhân $^{31}P$ đã trở nên một phương pháp công cụ quý báu để nghiên cứu cấu trúc các phân tử có chứa photpho.




HÌNH 4.18. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)$^{19}F$ của nhóm $CF_3$ của metyl sạch ở tần số 56,4M Hz.

Giá trị tỉ số Piro từ đối với hạt nhân $^{31}P$ nhỏ hơn đáng kể so với proton. Tần số cộng hưởng hấp thụ trong trường 1,12. $10^6$ A/M bằng 24,288 MHz. Ngoài ra đại lượng $\gamma$ tham gia trong phương trình của yếu tố bão hòa liên kết và vì vậy các tín hiệu NMR của các hạt nhân $^{31}P$ bão hòa liên kết ít hơn so với các tín hiệu của các proton vì thời gian tích thoát đối với các hạt nhân $^{31}P$ trong trạng thái lỏng cũng có giá trị như đối với các hạt nhân $^1H$ , có nghĩa là 0,01 – 10 giây. Ở nồng độ giống nhau của các hạt nhân $^{31}P$ và $^1H$ độ nhạy của hạt nhân photpho chiếm 6,63% độ nhạy các proton. Thực vậy, để đo các phổ NMR $^{31}P$ thì các dung dịch cần phải đậm đặc hơn. Ở đây cần phải

tính đến vùng rộng các độ dịch chuyển hóa học của các hạt nhân $^{31}P$ (500 Md và nhiều hơn) cho khả năng dùng tốc độ lớn của kết cấu để xác định các độ dịch chuyển hóa học. Điều này cho khả năng làm việc với công suất lớn hơn ở trường có tần số radio $H_1$ so với khi sử dụng các proton, nâng cao độ nhạy của phương pháp.

Để làm dung môi tốt hơn nên dùng cacbontetraclorua, cacbonsunfua ($CS_2$) và các dung môi khác không tạo liên kết hiđro vì các liên kết này có thể ảnh hưởng lên độ dịch chuyển hóa học. Để làm chất chuẩn thường chọn dung dịch axit photphoric 85%, tín hiệu của nó chấp nhận bằng không.

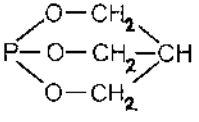
Vùng các độ dịch chuyển hóa học đối với các hạt nhân $^{31}P$ rộng từ + 229 Md ($PBr_3$) đến - 460 Md ($P_4$). Các hợp chất chứa photpho có thể được chia ra làm một số nhóm, mỗi một nhóm có một vùng các độ dịch chuyển hóa học, đối với nguyên tử photpho đã dùng hai phối vị từ + 40 đến - 260 Md, đối với với nguyên tử photpho đã dùng ba phối vị từ + 230 đến - 260 Md, đối với nguyên tử đã dùng 4 phối vị từ + 130 Md đến -120 Md v.v..., đối với nguyên tử đã dùng 5 phối vị từ + 30 đến - 100 Md và đối với nguyên tử photpho đã dùng 6 phối vị từ - 130 và nhiều hơn. Các phân tử trong đó phopho hóa trị ba có vùng các độ dịch chuyển hóa học rộng hơn (gần 500 Md) so với các hợp chất có photpho hóa trị năm (gần 100 Md). Nguyên nhân của điều đó, có thể là sự thay đổi đáng kể hơn các góc hóa trị của nguyên tử photpho hóa trị ba. Người ta giả thiết rằng, ở nguyên tử photpho hóa trị năm, lai hóa của nguyên tử vẫn cố định và chỉ thay đổi sự phân bố electron các liên kết $\pi$ trong giới hạn khung các liên kết $\sigma$.

KTSS có các giá trị một 0,1 Hz đến 1000 Hz và lớn hơn. Cần phân biệt sự tương tác các hạt nhân photpho với nhau và với các hạt nhân từ khác (ví dụ $^1H$ , $^{19}F$ v.v... ) ở gần trực tiếp hay ở xa hơn. KTSS khi có tương tác của các hạt nhân photpho và flo liên kết trực tiếp (P - F), có các giá trị lớn

hơn. Ví dụ, trong phân tử $PF_3$ KTSS bằng 1420 Hz, còn trong phân tử $POF_3$ - 1080 Hz.

Tuy nhiên, nếu các hạt nhân photpho và flo được cách xa nhau hai liên kết đơn, KTSS bị giảm đáng kể. Ví dụ trong hợp chất $P(CF_3)$ nó bằng 88,5 Hz. KTSS đối với các hạt nhân photpho liên kết trực tiếp có các giá trị từ 200 đến 700 Hz và từ 100 đến 200 Hz đối với các hạt nhân $^1H$ và $^{31}P$ (P - H). Nếu các hạt nhân tương tác được cách xa bởi nhiều hơn hai liên kết thì hằng số bị giảm đi. Ví dụ, đối với hợp chất $P(CH_3)Cl_2$ nó bằng 16 Hz.

Khi tương tác các hạt nhân $^{31}P$ với các nhóm proton, KTSS không phải luôn luôn bị giảm với sự tăng số các liên kết giữa chúng. Ví dụ trong hợp chất :



$J_{P-O-C-H}$ = 1,6 Hz, còn $J_{P-C-C-H}$ = 7,2 Hz. Trong ví dụ này vấn đề không phải ở số lượng các liên kết giữa các hạt nhân tương tác mà chính ở sự xa cách về mặt không gian.

Những dữ kiện tỉ mỉ hơn về các độ dịch chuyển hóa học và KTSS đối với các hợp chất chứa photpho có dẫn ra trong tài liệu [18] .

*5. Phổ NMR trên hạt nhân $^{14}N$ 23 :*

Nếu phổ NMR $^{15}N$ chỉ chụp đối với các mẫu làm giàu bởi đồng vị $^{15}N$ thì các tín hiệu cộng hưởng các hạt nhân $^{14}N$ quan sát được đối với các hợp chất thông thường. Các độ dịch chuyển hóa học của nguyên tử nitơ $^{14}N$ trực tiếp liên kết với nguyên tử hiđro thì có thể xác định từ phổ NMR nhờ cộng hưởng kép dị nhân. Ở đây người ta điều chỉnh tần số dao động của trường tần số radio và đồng thời quan sát phổ PMR. Nhờ máy dao động phụ mà đạt được tần số cộng hưởng của các hạt nhân

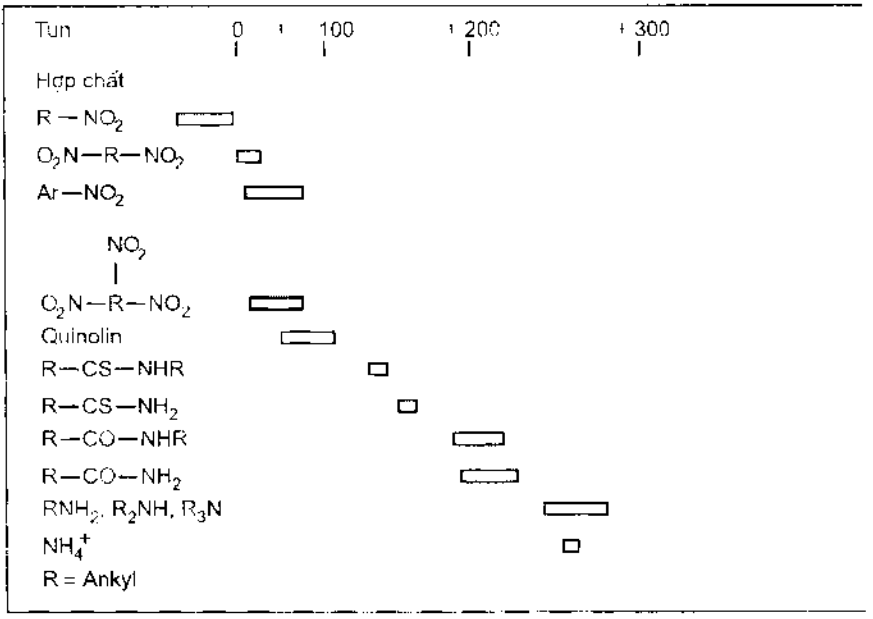
$^{14}N$ và sẽ quan sát được sự biến mất cấu trúc tinh vi hay sự co hẹp lại tín hiệu các proton NH.

Các độ dịch chuyển hóa học trong phổ NMR $^{14}N$ liên quan đến ion nitrat (chất chuẩn trong đối với các dung dịch nước) hay liên quan với nitrometan (chất chuẩn trong đòi với các hợp chất hữu cơ) :

$$\partial_{CH_3NO_2} = \partial_{NO_3^-} + 3 \ . \ 10^{-6}$$

Các tín hiệu với các giá trị dương $\partial$ cũng tìm được trong các trường mạnh hơn so với tín hiệu của rượu etylic (bảng 4.5)

***Bảng 4.5.*** CÁC ĐỘ DỊCH CHUYỂN HÓA HỌC $^{14}N(\partial_{CH_3NO_2}$ CÁC GIÁ TRỊ TRONG 1 TRIỆU $^{-1}$ . $10^{-6}$).

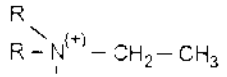
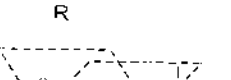
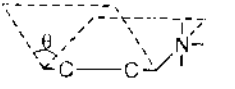
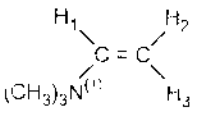
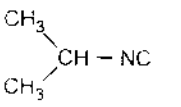



– *Các hằng số tương tác* $^1H - ^{14}H$

Sự tương tác giữa các hạt nhân $^{14}N$ và $^1H$ chỉ quan sát được trong các phân tử ở đấy gradien trường điện theo các hạt nhân

nitơ nhỏ, có nghĩa là trong các hợp chất với sự phân bố đối xứng các nhóm thế. Trong tất cả các trường hợp khác sự mở rộng trường điện hạt nhân của các trường lớn đến mức tương tác không thể quan sát được. Ngày nay người ta đo được các hằng số tương tác trong các muối izonitril và amoni bậc bốn (bảng 4.6).

***Bảng 4.6.*** CÁC HẰNG SỐ TƯƠNG TÁC $^{1}H - {}^{14}N$

| | |
|---|---|
|  | $^{14}J_{N-C-C-H} = 1,5-2,4$ Hz |
|  | $J^{14}_{N-C-H} = 0-1,0$ Hz |
|  | $\theta = 0^{\circ}$ $J^{14}_{N-C-C-H} > 1$ Hz<br>$\theta = 60^{\circ}-120^{\circ}$ $J^{14}_{N-C-C-H} < 1$ Hz |
|  | $J_{^{14}N-CH_3} = 0,5$ Hz<br>$J_{^{14}N-C-H_1} = 3,6$ Hz<br>$J_{^{14}N-C=C-H_1} = 5,6$ Hz |
|  | $J_{^{14}N-C=C-H_1} = 2,6$ Hz<br>$J_{^{14}N-C-H} = 1,8$ Hz<br>$J_{^{14}N-C-C-H} = 2,6$ Hz |

## 4.2. PHƯƠNG PHÁP CỘNG HƯỞNG THUẬN TỪ ELECTRON [19] (EPR)
(Electronic Paramagnetic Resonance)

Hiện tượng cộng hưởng thuận từ electron (EPR) được phát minh năm 1944 và ngày nay được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu khoa học và được dùng cho các mục đích phân tích hóa học. Phương pháp EPR cho phép tiến hành xác định

nồng độ của các chất thuận từ - các ion của nhiều kim loại chuyển tiếp, các gốc tự do, các hợp chất với số chẵn các electron trong trạng thái triplet.

Trong ba mươi năm gần đây người ta đã nghiên cứu nhiều phương pháp phân tích định lượng phổ EPR. Trong số đó đặc biệt có nhóm các phương pháp xác định kim loại dựa trên tính thuận từ của các ion cần xác định. Ví dụ, Cu (II), V (IV), Fe (III). Một số kim loại nghịch từ ở trạng thái oxi hóa cơ bản có thể được xác định bằng phương pháp EPR sau khi đã chuyển chúng vào trạng thái thuận từ ít bền hơn, ví dụ Ag (II), Pt (III), Mo (V). Nhiều tổng quan tài liệu về việc ứng dụng phương pháp EPR được ghi trong công trình [18].

Ứng dụng phương pháp EPR bị hạn chế vì số lượng các ion kim loại thuận từ tương đối không nhiều. Ngoài ra độ nhạy của phương pháp EPR đối với các ion kim loại do có bề rộng đáng kể của các đường quang phổ là không cao lắm : đối với nhiều nguyên tố giới hạn phát hiện ở mức $10^{-5}$ M, có khi ở mức $10^{-6}$ M.

Những khả năng mới để tăng việc sử dụng phương pháp EPR như một công cụ phân tích vô cơ là nhờ phát minh các gốc tự do bền trong hóa học hữu cơ. Trong những năm 1970 người ta đã tổng hợp nhiều hợp chất chứa phrăcmen gốc bền tổ hợp với các nhóm tạo phức có khả năng liên kết các ion kim loại mà không mất đi tính chất của gốc tự do. Điều này cho phép nghiên cứu phương pháp quang phổ EPR mới để xác định các kim loại dựa trên việc liên kết chúng vào các phức chất với các thuốc thử hữu cơ và xác định nồng độ bằng cách đo cường độ tín hiệu EPR gây ra bởi phần hữu cơ của phân tử phức.

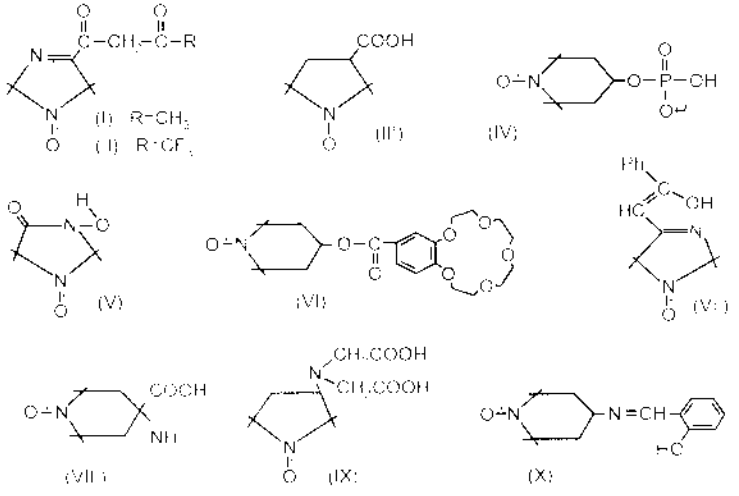
Phương pháp này một mặt cho phép tăng lên đáng kể số các kim loại được xác định bằng phương pháp EPR, mặt khác việc sử dụng các gốc tự do dẫn đến việc giảm đi đáng kể các giới hạn phát hiện các kim loại. Điều này có thể thực hiện được là do độ nhạy của phép xác định nồng độ bằng phương pháp EPR tỉ lệ nghịch với bình phương bề rộng của vạch quang phổ được dùng cho mục đích này.

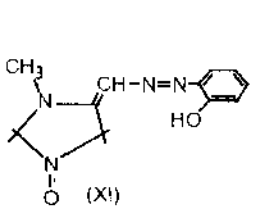
Vì trong các phổ EPR của phần lớn các ion thuận từ thì các đường rộng hơn từ 10 – 1000 lần các đường trong phổ của các gốc tự do, vì vậy việc chuyển đến các tín hiệu cuối cho phép tăng độ nhạy một vài bậc.

Trước khi xét các kết quả dùng thuốc thử hữu cơ chứa gốc tự do trong phân tích ta hãy xét ngắn gọn hiện tượng và tính chất làm cơ sở cho phương pháp mới này.

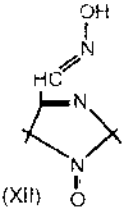
*1. Các thuốc thử tạo phức gốc tự do*

Ngày nay người ta đã biết nhiều gốc tự do bền của nhiều loại hợp chất. Trong số đó đặc biệt là họ các gốc tự do nitro có chứa electron không ghép đôi trong thành phần của phrăcmen N – O. Khác với các gốc bền khác, độ bền của một số gốc gây ra do sự tái định xứ electron không ghép đôi theo hệ các liên kết liên hợp, các gốc nitro tổ hợp được có độ bền rất cao với sự định xứ hoàn toàn electron không ghép đôi trên liên kết N – O. Trạng thái electron như vậy của phân tử có chứa nitro cho phép cùng với các nhóm thế khác trong phân tử của hợp chất spin đánh dấu chuyển vào các nhóm tạo phức khác nhau (trường hợp riêng là nhóm tạo phức chelat).

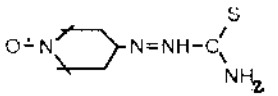




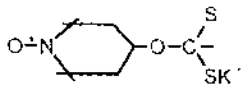

(XI)



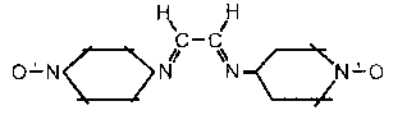

(XII)




(XIII)




(XIV)




(XV)

Đã tổng hợp được hơn 100 thuốc thử tạo phức chelat với các nhóm nitro. Trong số đó có các hợp chất của các loại sau : $\beta$ – đixeton (I, II), axit cacboxylic (III), monophotphat thay thế (IV), axit hiđroceanovic (V), rayn – ete (VI), hiđroxilamin (VII), aminoaxit (VIII), (X), axit aminođiaxetic (IV), bazơ ship (X), hợp chất oxiazo (XI), aminoocxim (XII), thioxemicacbazon (XIII), xantogenat (XIV). Người ta cũng biết đến các thuốc thử có chứa hai nhóm gốc trong mỗi phân tử (XV). Bảng liệt kê đầy đủ các thuốc thử này có ghi ở [18].

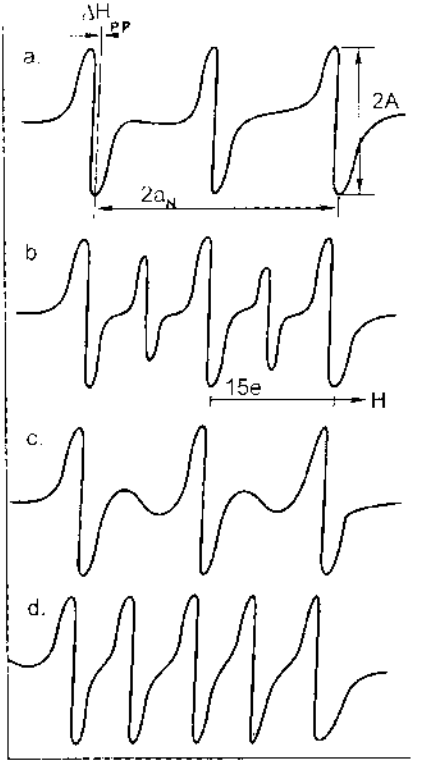
– *Độ bền*

Các hợp chất chứa nitro giữ được một cách định lượng các electron không ghép đôi ngay cả khi bảo quản nhiều năm. Các chất này không mất đi các tính chất của các gốc tự do ngay trong các điều kiện của phần lớn các thao tác phân tích hóa học, điều đó cho phép nghiên cứu chúng cũng giống như các thuốc thử hữu cơ bình thường. Một số hạn chế không lớn về độ bền là do các phản ứng xảy ra trong các dung dịch axit với pH thấp và cả với các phản ứng có các chất khử ví dụ phenyl–hiđrazin. Các tính chất này nhìn chung ít cản trở việc ứng dụng phân tích của các gốc chứa nitro, vì số lượng các phản ứng tạo phức đòi hỏi các điều kiện này không nhiều.

Các thuốc thử với các nhóm nitro thường hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ, một số trong chúng cũng hòa tan khá tốt trong các dung dịch nước, đặc biệt trong các dung dịch kiềm.

- *Các tính chất EPR*

Các hợp chất mà phân tử của chúng chứa một nhóm nitro, ví dụ I – XIV thường cho phổ EPR gồm 3 đường hẹp cánh đều nhau có cùng cường độ. Phần thứ nhất của phổ này ghi được bởi máy đo phổ EPR có vẽ ở hình 4.19a. Các thông số của phổ (g = 2,00, $a_N$ = 15e, $\Delta H_{pp}$ = 1e) rất ít phụ thuộc vào bản chất của nhóm tạo phức chelat. Biên độ của loại phổ thứ nhất thường tỉ lệ thuận với nồng độ của các gốc trong dung dịch và vì vậy có thể dùng làm số đo cho tín hiệu phân tích.




HÌNH 4.19. Phổ EPR của dung dịch các hợp chất chứa nitro
a – Phổ điển hình của thuốc thử chứa nitro
b – Phổ điển hình của thuốc thử chứa nitro với hai nhóm nitro
c – Phổ của phức Zn (II) với xantogenat (XIV) có thành phần $ZnA_2$
d – Phổ của phức Pd (II) với iminooxim (XII) có thành phần $PdA_2$

Các hợp chất với hai nhóm nitro mà đại diện cho chúng là thuốc thử XV chỉ cho ta phổ như vậy trong trường hợp khi hai tâm thuận từ của phân tử không tương tác với nhau. Sự tương tác như vậy có thể được thực hiện theo mạch các liên kết nối liền chúng và cả khi có sự tương tác của các nhóm gốc thì phổ EPR thường gồm từ 5 (hình 4.19b) hay nhiều hơn các đường.

Các phổ tương tự gồm nhiều hơn 3 đường có thể quan sát được ở một số thuốc thử gốc mono có khuynh hướng tái hợp trong dung dịch, ví dụ ở axit hiđroxamovic (V). Trong các trường hợp này thì các yếu tố quyết định quá trình tái hợp như nồng độ thuốc thử và các tính chất cho proton của dung môi sẽ ảnh hưởng mạnh lên phổ EPR.

*2. Các phức chứa gốc của các kim loại*

Nhiều hợp chất chứa gốc tổng hợp được nghiên cứu theo quan điểm tạo phức với kim loại. Một số phức chelat chứa nitro được tách ra ở dạng rắn và được nghiên cứu bằng các phương pháp khác nhau. Thành phần của các phức này đối với các thuốc thử I – XV được dẫn ra trong bảng 4.7.

*BẢNG 4.7.* CÁC PHỨC CỦA CÁC KIM LOẠI VỚI CÁC THUỐC THỬ CHỨA NITRO ĐƯỢC TÁCH RA Ở TRẠNG THÁI RẮN

| *Thuốc thử* | *Các phức (A – anion thuốc thử)* |
|---|---|
| I | $CuA_2$ |
| II | $CoA_2$ ; $CuA_2$ ; $EuA_3$ |
| III | $CoA_2$, $CuA_2.H_2O$, $CuA_2$, EtOH ; $CuA_2Py_2$; $NiA_4$ $(PHA)_2.H_2O$ $Pd_3A_4$ $(HA)_2Cl_2$ |
| V | $CdA_2$, $CoA_2$, $CuA_2$ ; $FeA_3$ , $MnA_2$ , $NiA_2$, $ZnA_2$ |
| VII | $CoA_2$, $CuA_2$, $NiA_2$ ; $NiA_2Im_2$ ; $NiA_2Py_2$ ; $NiA_2$Phen, $PdA_2$, $ZnA_2$ |
| VIII | $CoA_2$ ; $CuA_2$, $CuA_2$, $2H_2O$ , $NiA_2$ . $2H_2O$, $PdA_2$, $PtA_2$, $2H_2O$, $ZnA_2$ |
| IX | $CdA.CH_3COOH$ , $CoA.CH_3COOH$ ; $CuA.CH_3COOH$ ; NiA, $CH_3COOH$, $ZnA.CH_3COOH$ |
| X | $CoA_2$, $CoA_3$, $CuA_2$, $NiA_2$, $PdA_2$, $ZnA_2$ |
| XII | $CoA_2$ . $H_2O$ ; $CuA_2$ . $2H_2O$, $NiACH_3COOH$ . $H_2O$, Ni $(HA)_2Cl_2$, $PdA_2$, $PtA_2$ |
| XIII | $CuA_2$, $NiA_2$ ; $NiA_2$ . $2H_2O$ ; $PtA_2$ , $ZnA_2$ |
| XIV | AgA, AuA, CdA, $CoA_2$, phen, $CuA.H_2O$, $HgA_2$, $MnA_2$ . phen ; $NiA_2$, $NiA_2$.Phen ; $PbA_2$, $PdA_2$, $RhA_3$, $RuA_4$, TlA, $ZnA_2$, $ZnA_2$.phen |
| XV | $CoA_2$ . $CuACl_2$, $PdACl_2$, $PtACl_2$, $ZnACl_2$ |

Các kết quả nghiên cứu chỉ rõ rằng phracmen gốc tự do cách xa đáng kể trong các phân tử thuốc thử so với các nhóm tạo phức chelat không tham gia phối trí với ion kim loại và cũng không ảnh hưởng trực tiếp lên quá trình tạo phức. Sự tạo phức càng xảy ra như trong trường hợp các thuốc thử nghịch từ thông thường tương ứng ; gốc tự do ở đây được giữ nguyên và các tính chất (nói riêng là khả năng cho tín hiệu phổ EPR), về nguyên tắc được chuyển cho phức tạo ra.

Phân tử phức chất với một số ligan thuận từ là một hệ nhiều gốc mà thành phần của nó có các electron không ghép đôi của hai hay nhiều hơn các nhóm nitro, và có lúc có cả các electron không ghép đôi của ion kim loại trung tâm. Dạng phổ EPR của cấu tạo này phụ thuộc vào đại lượng tương tác của các tâm thuận từ.

Nếu sự tương tác nhỏ thì phổ của phức sẽ không khác về dạng so với phổ của thuốc thử ban đầu. Ví dụ, các phổ của các phức của nhiều kim loại với xantogenat (XIV) là triplet (Hình 4.19c). Tuy nhiên thường thì sự tương tác các tâm thuận từ là đáng kể và phổ EPR của phức ở một mức độ nhất định khác với phổ thuốc thử. Ion kim loại nghịch từ, phổ của phức thường giống với phổ đa gốc, hai gốc nitro bao gồm từ năm, bảy vạch phổ hay nhiều hơn. Loại này thường có ở trường hợp tri – iminoocximat coban (II) nghịch từ (Hình 4.19d).

Sự có mặt các electron không ghép đôi của ion kim loại trung tâm dẫn đến sự làm biến dạng mạnh các đường phổ của ion kim loại cũng như các nhóm nitro, hiện tượng này chỉ được nghiên cứu đối với phức của đồng (II). Trong nhiều trường hợp tạo ra các phức nghịch từ.

Nhiều chelat chứa nitro hòa tan tốt trong các dung môi hữu cơ, điều này cho phép dùng các thuốc thử spin đánh dấu để chiết các kim loại.

Những máy phổ EPR nhạy nhất ghi được phổ của các dung dịch gốc nitro và phức của chúng với các kim loại trong dung môi không phân cực ở nồng độ cỡ $10^{-9}$ M và cao hơn. Sai số

tương đối của phép xác định nồng độ bằng phương pháp phổ EPR là một vài phần trăm, có nghĩa là không lớn hơn so với phần lớn các phương pháp tích vật lí khác.

*3. Ứng dụng phân tích của các thuốc thử tạo phức chelat chứa nitro.*

Các tích chất vừa xét về các thuốc thử chứa nitro là cơ sở tốt cho việc nghiên cứu phương pháp mới để xác định kim loại. Thực vậy việc giữ nguyên các gốc tự do khi phối trí bởi các thuốc thử của bất kì kim loại nào, sự phụ thuộc yếu của bề rộng các đường quang phổ của phức vào bản chất của kim loại và thuốc thử, khả năng thực tế là không giới hạn trong việc điều chỉnh các nhóm tạo phức chelat với mục đích tạo ra các thuốc thử có độ chọn lọc cao đối với các kim loại xác định, cho phép chiết, cô đặc và phân chia trên cơ sở độ nhạy cao của các máy quang phổ EPR hiện đại đối với tín hiệu các gốc nitro và phức của chúng với các kim loại. Tất cả những điều đó mở ra những triển vọng to lớn cho hóa học phân tích.

Các công trình đầu tiên hoàn thành theo phương hướng này ở Viện Hóa Viện Hàn lâm khoa học Tagikixtăng và Viện Hóa vô cơ, Viện Hàn lâm khoa học Liên Xô (cũ) đã khẳng định triển vọng ứng dụng các spin đánh dấu trong phân tích.

Việc nghiên cứu có hệ thống các hợp chất chứa gốc với mục đích sử dụng chúng để xác định các kim loại được tiến hành từ năm 1975 ở Viện Địa hóa và Hóa phân tích Viện Hàn lâm khoa học Liên Xô (cũ) và ở Bộ môn Hóa phân tích, khoa Hóa học Trường ĐHTH Quốc Gia mang tên M.V. Lomonoxop dưới sự chỉ dạo của viện sĩ Liên Xô (cũ) Yu. A. Zolotov. Trong thời gian này đã nghiên cứu năm thuốc thử chứa nitro là $\beta$ – đixeton (I), hiđroxiimin (VII).

Với mục đích tìm các phương pháp hiệu quả nhất để ứng dụng, tính chất các thuốc thử đã được nghiên cứu rộng rãi như độ axit xử sự trong các hệ dung môi hữu cơ – nước, khả năng chiết đối với nhiều kim loại, các tính chất sắc kí và các tính chất khác. Những kết quả nhận được cho phép không chỉ nghiên

cứu các phương pháp xác định nhiều kim loại mà còn khái quát hóa được về tính độc đáo của họ thuốc thử mới cho phân tích.

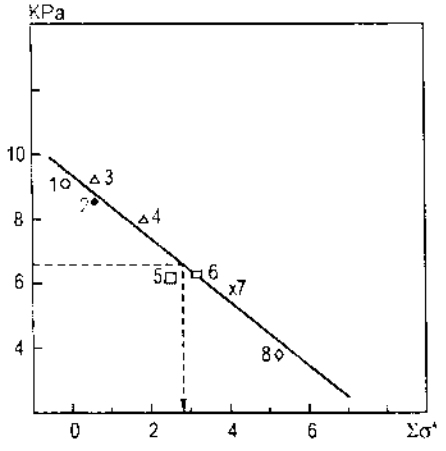
– *Xantogenat* : xantogenat spin đánh dấu XIV cũng như các chất nghịch từ tương tự của nó là một axit tương đối mạnh. Giá trị $pK_a$ của nhóm tạo chelat đo được bằng phương pháp trắc quang là 5,4 ± 0,1. Độ axit cao dẫn đến chỗ là trong hệ clorofom – nước, thuốc thử được phân bố chủ yếu trong pha nước ngay cả pH > 6. Những thí nghiệm thử cho thấy rằng xantogenat XIV chiết được Ni, Fe , Zn, Cu và Co bằng clorofom. Việc chiết kẽm được nghiên cứu kĩ. Người ta tìm ra rằng kim loại này được chiết định hướng bằng clorofom ở pH của pha nước là 7,0 – 7,5 khi có mặt chỉ 10 lần lượng thừa thuốc thử. Các quy luật chiết cho phép đưa ra kết luận rằng kim loại được chiết ở dạng chelat có thành phần $ZnA_2$ (A – ở đây và tiếp theo là anion của thuốc thử chứa nitro).

Trong môi trường nước với pH 7,0 – 7,5 xantogenat bị phân li hoàn toàn và vì vậy nó không có khả năng chiết vào môi trường không phân cực của dung môi hữu cơ, chuyển vào clorofom chỉ có chelat không tích điện của kẽm. Tín hiệu EPR của dịch chiết là triplet không khác với triplet của thuốc thử ban đầu (Xem hình 4.19c). Biên độ phần thứ nhất của phổ này tỉ lệ thuận với nồng độ kẽm trong dung dịch nước trước lúc chiết, điều đó cho phép tiến hành phép xác định định lượng. Giới hạn phát hiện khi ghi phổ trên máy quang phổ EPR "Varian 4502" là 6. $10^{-8}$ M, tuy nhiên các sản phẩm chứa gốc của sự thủy phân thuốc thử cũng ảnh hưởng một phần phép xác định.

Như vậy việc sử dụng xantogenat chứa gốc cho phép xác định kẽm (II) nghịch từ bằng phương pháp EPR với độ nhạy tương đối cao.

*β – Đixeton* : β – đixeton thuộc số các thuốc thử hữu cơ được nghiên cứu nhiều nhất, vì vậy việc nghiên cứu có hệ thống đại diện thuận từ của họ thuốc thử này sẽ cho phép dễ dàng làm rõ những đặc điểm mà dấu ấn spin mang vào trong các tính chất của hợp chất chelat.

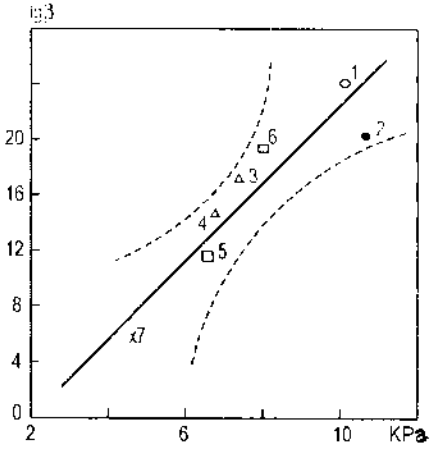
Hằng số phân li của nhóm T $\beta$ - đicacboxyl của thuốc thử I lớn đối với các $\beta$ đixeton ($pK_a^T$ = 6,45 ± 0,02), đã chỉ ra hiệu ứng nhận electron của chất thế dị vòng chứa gốc. Việc đánh giá định lượng hiệu ứng này nhờ sự tương đồng các đại lượng $pK_a$ của họ các $\beta$ - đixeton với các tổng hằng số Taphta của các chất thế (Hình 4.20) đã dẫn đến kết luận rằng 2,2,5,5 - tetrametyl - 3 - iminđazolin - 1 - ocxin ( - R*) cùng bậc với nhóm - $CF_3$ ($\sigma^*$ : - $CF_3$ 2,61 ; R 2,98). Việc phân tích tương tự đại lượng của $\beta$ - đixeton chứa nitro cũng đi đến kết quả này. Việc tính độ âm điện nhóm của dị vòng Spin đánh dấu theo phương pháp Khiuy cho phép đưa ra kết luận rằng hiệu ứng nhận electron mạnh của các chất thế chứa gốc gây ra do electron riêng không ghép đôi.




HÌNH 4.20. Sự phụ thuộc hằng số phân li các $\beta$ - đixeton vào tổng các hằng số Taphta của các nhóm thế
1 - Axetylaxeton ; 2 - Furoilaxeton ;
3 - Benzoilaxeton ; 4 - Tenoilaxeton
5 - Trifloaxetylaxeton ; 6 - Benzoiltrifloaxeton
7 - Tenoiltrifloaxeton ; 8. Hexafloaxetylaxeton.

Theo đặc điểm phân bố trong các hệ dung môi hữu cơ - nước thì $\beta$ - đixeton I giống với các $\beta$ - đixeton nghịch từ : Sự giảm hệ số phân bố với sự tăng pH của pha nước tương ứng với sự tăng lên phần các phân tử đã phân li. Việc phân tích so sánh giá trị hằng số phân bố của thuốc thử này trong hệ clorofom - nước chỉ ra rằng electron không ghép đôi không làm thay đổi đáng kể trong quá

trình phân bố hợp chất hữu cơ. Nó vẫn tiếp tục được xác định ở một mức độ đáng kể bằng đại lượng thể tích mol.




HÌNH 4.21. Sự phụ thuộc hằng số bền các $\beta$ - dixeton của Cu (II) vào đại lượng hằng số phân li các $\beta$ - dixeton
1 - Tenoilaxeton ; 2 - Axetylaxeton
3 - Benzoiltrifloaxeton ; 4 - Tenoiltrifloaxeton
5 - Trifloaxetylaxeton ; 6 - $\beta$ - Dixeton spin đánh dấu I ; 7 - Hexafloaxetylaxeton.

Nghiên cứu khả năng chiết thuốc thử đối với 27 kim loại bằng phương pháp sắc kí phân bố với các pha lưu thông trên giấy đã cho thấy rằng Cu, Er, Hg được chiết hiệu quả nhất vào clorofom còn khi có mặt axit capronoic thì chiết hiệu quả Fe (III). Các quy luật chiết Cu (II), Hg (II) và Fe (III) được nghiên cứu kĩ bằng phương pháp thông thường.

Đồng được chiết định lượng vào clorofom ở dạng phức chelat $CuA_2$ ở pH 5 - 10 khi có lượng thừa 100 lần $\beta$- đixeton spin đánh dấu. Giá trị hằng số bền của phức ($lg\beta_2 = 14,3 \pm 1,5$) được tính theo dữ kiện chiết được so sánh với giá trị pKa của thuốc thử để tìm ra sự phụ thuộc với các $\beta$ - đixeton của Cu (II) (Hình 4.21). Sự phù hợp tốt các đặc tính của chelat spin đánh dấu của sự phụ thuộc này minh chứng rằng về khả năng phối trí của Cu (II) khi thuốc thử nghiên cứu không khác với các $\beta$ - đixeton nghịch từ, có nghĩa hai nguyên tử oxi tham gia như các nguyên tử đono chứ không phải nguyên tử oxi và nguyên tử nitơ ở vị trí 3 của dị vòng như đã giả thiết.

Fe (III) được chiết hoàn toàn bằng $\beta$- dixeton I và cũng chỉ được chiết khi có mặt của axit capronoic. Các quy luật chiết cho ta biết rằng kim loại được chiết vào clorofom trong thành phần của phức hỗn hợp với anion $\beta$ - dixeton và các anion capronat.

Hình như do thể tích đáng kể của dị vòng chứa gốc nên không cho phép phối trí ba anion thuốc thử vào một ion kim loại, điều đó dẫn đến sự tạo ra phức cation.

Hành lang sai số tương ứng $\alpha = 0,05$.

$\beta$ - dixeton với dấu ấn spin có độ chọn lọc đối với thủy ngân rất bất thường so với phần lớn các $\beta$ - dixeton khác. Thủy ngân được chiết hiệu quả bằng thuốc thử này vào clorofom trong một khoảng rộng pH. Đặc điểm phụ thuộc hệ số phân bố của thủy ngân vào pH là bất bình thường, trên đường cong không có đoạn giảm xuống ở vùng các giá trị pH thấp, gây ra do sự cạnh tranh của các ion hiđro và kim loại để kết hợp với nhóm tạo phức chelat. Thủy ngân (II) tương tác với $\beta$ - dixeton như với các axit mềm theo Luixơ, có nghĩa là thay thế hiđro giữa nguyên tử cacbonyl của cacbon để tạo ra hợp chất cơ kim.

Hiển nhiên rằng trong hệ chiết này có sự kết hợp kiểu này. Sự chiết hoàn toàn thủy ngân vào clorofom trong vùng pH cao tổ hợp với các giá trị hằng số phân bố rất thấp của chính $\beta$ - dixeton trong các điều kiện này cho phép nghiên cứu phương pháp xác định thủy ngân trên cơ sở hệ đã cho.

Phương pháp cũng được áp dụng để chiết định lượng thủy ngân từ pha nước với pH = 3 vào clorofom khi có lượng thừa thuốc thử gấp 500 lần. Do thao tác này mà pha hữu cơ còn lại thuốc thử thừa. Để loại bỏ lượng thừa $\beta$ - dixeton người ta rửa hai lần pha hữu cơ bằng dung dịch nước chứa kiềm với pH $\approx$ 11. Cường độ phổ EPR của hợp chất của thủy ngân chứa nitroocxi còn lại trong dịch chiết là triplet và là số đo nồng độ thủy ngân trong dung dịch nước. Giới hạn phát hiện khi dùng máy quang phổ EPR mác PE - 130 là $1.\ 10^{-7}$ M , sai số tương đối trung bình của phép xác định $1.\ 10^{-6}$ M, thủy ngân là 3%.

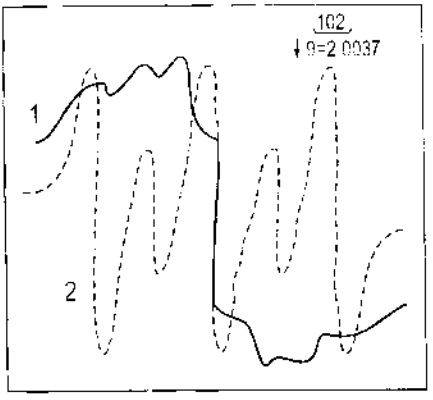
Fe (III), Cu, Pb, thừa gấp 10 lần không cản trở phép xác định, cũng lượng thừa 10 lần của Cd, Zn thì cản trở.

- *Iminoocxim* : Iminoocxim XII. Không có các tính chất axit mạnh như $\beta$ - đixeton : pKa của thuốc thử này là 3,36 ± 0,08. Tuy nhiên so với các oxim khác thì đại lượng này rất thấp và điều đó khẳng định kết luận về độ âm điện cao của 2, 2, 5,5 - tetrametyl - 3 - iminođozolin - 1 - ocxin.

Phù hợp với hằng số phân li thì ocxim spin đánh dấu được phân bố trong hệ clorofom - nước, chủ yếu trong pha nước ở pH cao hơn 10 và được chiết định lượng từ pha hữu cơ chỉ ở pH = 12. Việc so sánh oxim chứa nitro với các ocxim nghịch từ bình thường về hằng số phân bố ($lgK_D$ | $CHCl_3$ - $H_2O$| = 0,8 ± 0,1) một lần nữa lại khẳng định rằng ảnh hưởng của electron không ghép đôi trong quá trình phân bố hợp chất trong hệ hai pha là không đáng kể và có thể bỏ qua hằng số phân bố của thuốc thử spin đánh dấu trên nền của thể tích mol. Ocxim XII chiết được Co, Cu và Ni vào clorofom . Cu (II) được chiết tốt nhất ở pH ≈ 7 - 10 khi có 500 lần thừa của thuốc thử. Hằng số bền của phức được chiết $CuA_2$ được tính toán và cho giá trị $lg\beta_2$ = 15,8 ± 0,2. Niken được chiết vào clorofom nhờ thuốc thử này không được hoàn toàn lắm. Khi chiết trong các điều kiện tối ưu (pH = 10,8) có lượng thừa 500 lần của Ocxim và natri axetat thì trong pha nước còn lại đến 25% kim loại. Song bằng con đường chiết hai lần có thể đạt được sự chiết định lượng.

Đường cong phụ thuộc hệ số phân bố của Coban vào pH của pha nước có đoạn tăng rõ rệt trong vùng pH hẹp gần các giá trị 7,5. Ở pH = 7,5 - 9,0 sự chiết là định lượng.

Nghiên cứu sắc kí pha hữu cơ của hệ này đã phát hiện được trong pha hữu cơ hai phức chứa nitrooxin của coban. Phần lớn kim loại được liên kết vào hợp chất có phổ EPR (Hình 4.22, 1) phức tạp bất thường, phần còn lại của kim loại được liên kết vào hợp chất với phổ dạng Kvintet (Hình 4.22, 2). Theo tổng thể các tính chất chiết và quang phổ EPR thì có thể giả thiết




HÌNH 4.22. Các phổ EPR của các dung dịch các phức coban và iminoocxim XII
1 - Phức ưu thế (được dùng để xác định nồng độ Coban)
2 - Phức hỗn hợp

rằng phức ưu thế là sản phẩm của ocximat coban với oxi của không khí có thành phần $CoA_2O_2$, còn phức hỗn hợp là ocximat của coban (III) có thành phần $CoA_3$.

Dùng iminoocxim chứa gốc đã thành công trong việc nghiên cứu các phương pháp quang phổ chiết - EPR để xác định Co và Ni.

Khi xác định coban, người ta chiết định lượng kim loại vào clorofom trong các điều kiện tối ưu, sau đó tách dịch chiết và tiến hành sắc kí nó ở trên cột chất mang với việc sử dụng hỗn hợp của etylaxetat và clorofom (2 : 1 ) làm pha động, phần nước rửa giải chứa phức ưu thế và linh động hơn được dùng để ghi phổ trước lúc chiết. Giới hạn phát hiện 3. $10^{-7}$ M (PE . 1306) sai số tương đối trung bình của phép xác định $1.10^{-5}$ M coban là 4%.

Phương pháp xác định Niken cũng dựa trên các nguyên tắc tương tự. Sau khi chiết định lượng kim loại từ pha nước bằng cách chiết hai lần thì dịch chiết tổng cộng được đưa lên một lớp mỏng (2mm) của chất mang, lớp này được đặt ở đáy thủy tinh xốp của phễu. Khi hỗn hợp etylaxetat và clorofom (tỉ lệ thể tích 2 : 1) đi qua lớp này thì lượng thừa thuốc thử được loại trừ một cách định lượng, người ta rửa phức còn lại trên chất hấp thụ bằng rượu etylic và xác định nồng độ niken theo cường độ phổ triplet của nó. Giới hạn phát hiện $1.10^{-6}$ M (Máy PE - 1306).

*Hợp chất Ocxiazo*

Hợp chất Spin - đánh dấu XII cũng như ocxim chứa gốc thuộc số các axit yếu ($pK_a^T$ = 11,05 ± 0,11) và vì vậy trong các

hệ hai pha thì thuốc thử này được phân bố chủ yếu trong dung môi hữu cơ trong suốt cả vùng pH. Logarit hằng số phân bố của thuốc thử này là 2,94 ± 0,11 ( đối với hệ clorofom – nước).

Bằng phương pháp sắc kí phân bố với pha lưu thông trên giấy người ta đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp khả năng chiết của hợp chất đối với 14 kim loại. Trên cơ sở các kết quả nhận được của việc nghiên cứu tỉ mỉ người ta đã chọn ra các quá trình chiết Coban (II), Cu (II), Hg (II) và Pd (II).

Co (II) được chiết định lượng vào clorofom ở pH = 8,8 – 9,5 khi có lượng thừa 100 lần ở dạng phức $CoA_2$. Đồng được chiết hiệu quả ở dạng chelat với thành phần này ($lg\beta_2$ = 24,67 ± 0,28) ở pH = 5 – 8 khi có lượng thừa 100 lần hợp chất ocxiazo.

Thuốc thử này đối với thủy ngân có khả năng chiết nhỏ hơn. Ở lượng thuốc thử thừa gấp 500 lần trong vùng pH 8,5 – 10,0 người ta chiết được vào clorofom 85% kim loại. Việc chiết định lượng chỉ đạt được khi chiết hai lần và có lượng thừa đáng kể piridin ; Các quy luật chiết cho biết rằng trong thành phần của phân tử phức chiết được chỉ có một anion của thuốc thử chứa gốc.

Paladi được chiết định lượng từ các dung dịch clorua với pH 2,5 – 3,3 vào dung dịch clorofom của thuốc thử (lượng thừa 50 lần). Giả thiết rằng phức chiết được có bản chất đime. Hệ chiết này được dùng để xác định paladi bằng phương pháp EPR. Phương pháp nghiên cứu được bao gồm cả tách sắc kí lượng chelat khỏi thuốc thử thừa trên cột silicagel. Phổ EPR của phức paladi gồm 10 đường với tỉ lệ các cường độ 1 : 10 : 4 : 1 : 10 : 1 : 4 : 10 : 1. Việc đo biên độ phần thứ nhất của phổ cho phép xác định paladi với giới hạn phát hiện 1. $10^{-7}$ M (Máy PE – 1306).

*Hidroxiimin*. Hợp chất tạo phức chelat VII chứa nhóm OH tổ hợp với nguyên tử nitơ imin được nghiên cứu về ứng dụng

phân tích theo cùng sơ đồ như các thuốc thử đã được xét trên đây. Hidroxiimin chiết tốt Cu, Co và Zn vào clorofom. Các quy luật chiết các kim loại này được nghiên cứu, các thành phần của các phức chiết vào pha hữu cơ, các hằng số bền được xác định. Phương pháp nghiên cứu để xác định đồng dựa trên việc dùng thuốc thử này bao gồm cả việc tách ra phức chứa nitroocxin hóa kim loại bằng phương pháp sắc kí bản mỏng. Giới hạn phát hiện $1.10^{-7}$M.

Như vậy, các công trình nghiên cứu với iminoocxin chứa gốc, hợp chất Oxiazo và hidroocximin cho thấy rằng trong các trường hợp này thì phương án chiết tách phức chứa gốc của kim loại cần xác định khối lượng thừa thuốc thử không ứng dụng được thì có thể thay nó bằng phương pháp sắc kí. Việc tách bằng sắc kí phức khỏi dịch chiết về mặt kĩ thuật là không phức tạp và làm cho phương pháp dấu ấn spin trở nên đa năng. Phương pháp này cho phép áp dụng để xác định các kim loại hầu như với bất kì thuốc thử nào chứa gốc mà không phụ thuộc vào độ axit của chúng.

Tổng hợp các công trình nghiên cứu chỉ ra rằng việc sử dụng các thuốc thử tạo phức chelat spin đánh dấu là một phương pháp thực sự được ứng dụng rộng rãi cho phép xác định các ion các kim loại thuận từ, nghịch từ bằng phương pháp phổ EPR với giới hạn phát hiện bằng hay gần bằng giới hạn của quang phổ EPR các gốc nitro.

Kết quả các công trình nghiên cứu đã thực hiện cho phép đưa ra cơ sở phương pháp về mặt lí thuyết của việc ứng dụng phân tích các thuốc thử chứa gốc để xác định các kim loại. Nói riêng, ta thấy rõ ràng việc đưa dấu ấn spin vào thành phần của thuốc thử tạo chelat sẽ dẫn đến sự thay đổi đáng kể các tính chất tạo phức và chiết, vì vậy việc đánh giá ngoại suy các tính chất của hợp chất thuận từ theo các tính chất của thuốc thử nghịch từ tương tự đòi hỏi phải đưa thêm các hiệu chỉnh đáng kể. Những khái quát làm được trên cơ sở những nghiên

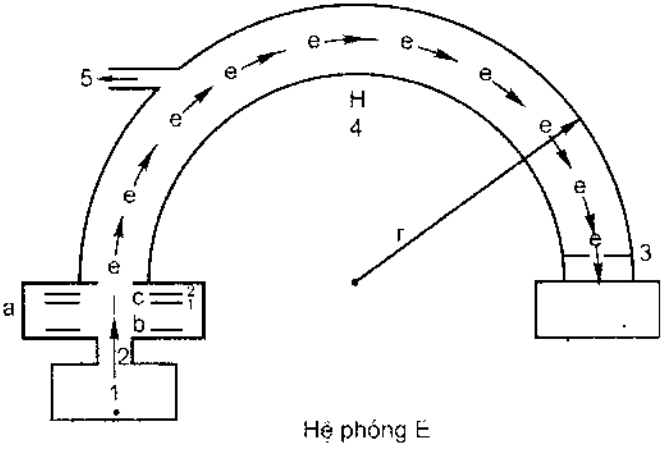
cứu đã xét về ảnh hưởng của 2, 2, 5, 5 - tetrametyl - 3 - imindazolin - 1 - ocxin lên tính chất của thuốc thử cho phép tiếp tục dự đoán phương pháp và đại lượng biến đổi của chúng : khi đưa các dấu ấn Spin vào thành phần của phân tử.

Ngày nay, việc mở rộng phạm vi quan sát các thuốc thử tạo phức chứa gốc và việc nâng cao độ nhạy các máy quang phổ EPR do công nghiệp sản xuất mở ra các triển vọng thuận lợi cho việc phát triển tiếp tục phương pháp phân tích mới này.

## 4.3. KHỐI PHỔ (MS, MASS SPECTRUM) [6, 21]

### 4.3.1. Bản chất của phương pháp và máy đo khối phổ (MS)

Có nhiều dạng khác nhau của các phổ khối kế. Các chi tiết cấu trúc và ưu điểm các dạng khác nhau của máy đo MS có ghi trong các tài liệu. Phần lớn các nguyên tắc cơ bản của các phổ khối kế được minh họa qua hoạt động của máy phổ khối kế đơn giản vẽ ở hình 4.23.




HÌNH 4.23. Sơ đồ máy quang phổ khối với độ lệch 180°
1. Chùm e, 2. Khe phóng e, 3. Đêtecto và khuyếch đại ;
4. Từ trường ; 5. Hút chân không.

Mẫu phân tích chứa trong một ống nghiệm được đưa qua khe hở vào nguồn tia ion hóa a và qua chùm electron ở điểm b, chùm electron chỉ bằng đường → → →. Khi có sự tương tác của mẫu phân tích với các electron có năng lượng đủ lớn sẽ tạo ra các ion dương chuyển động theo hướng các bản tăng tốc 1 và 2, vì ở phía sau và phía trước của các cấu trúc này có một hiệu thế không lớn. Các ion âm bị hút bởi thành sau, thành này tích điện dương so với thành trước và phóng điện trên nó.

Các ion dương đi qua bản 1 và 2 được tăng tốc dưới tác dụng của một hiệu thế lớn (vài nghìn vôn) giữa các bản này và rời nguồn ion qua lỗ C. Các ion dương chuyển động theo quỹ đạo vòng cung dưới ảnh hưởng của từ trường. Nửa vòng tròn (→ → →) là quỹ đạo chuyển động của ion, tăng tốc trong từ trường có cường độ là H, bán kính r. Bán kính của nửa đường tròn r phụ thuộc vào các biến số sau đây :

1. Thế tăng tốc V (tức hiệu điện thế V giữa các bản tăng tốc 1 và 2),

2. Khối lượng các ion m,

3. Điện tích của ion e,

4. Cường độ của từ trường H.

### 4.3.2. Phương trình cơ bản của phép đo khối phổ

Quan hệ giữa các tham số m, e, H, r và V được biểu diễn trong phương trình cơ bản của phép đo khối phổ (MS) sau :

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 . r^2}{2V} \qquad (4.6)$$

Nếu các ion đi qua khe 3 vào đêtectơ thì sẽ xuất hiện tín hiệu đo phổ MS. Để đảm bảo cho sự chuyển động tự do của các ion, nguồn ion và con đường mà các ion đi qua cần ở trong

các điều kiện thoáng và ở áp suất thấp gần $10^{7}$ m.m Hg. Áp suất hơi của mẫu ở khe phóng cần ít nhất là $10^{-2}$ m.m Hg ở nhiệt độ của hệ phóng e, mặc dầu có các thiết bị đặc biệt cho phép làm việc ở các áp suất thấp hơn.

Theo nguyên tắc, để làm thực nghiệm cho phép đo MS chỉ cần một hay hai micro mol ($\mu$M) của chất nghiên cứu.

Vì các tham số H, V và r là các đại lượng đo được, ta có thể xác định tỉ số $\frac{m}{e}$ đặc trưng cho từng ion dương. Chú ý rằng các điện tích dương + 2 với khối lượng 54 cho một đường trong phổ MS cũng như ion dương một điện tích + 1 với khối lượng 27.

Trong các điều kiện làm việc bình thường của khối phổ kế thì phần lớn các ion mang một điện tích. Các ion mang hai điện tích ít gặp, còn các ion mang điện tích lớn hơn ở một nồng độ đáng kể không được tạo ra.

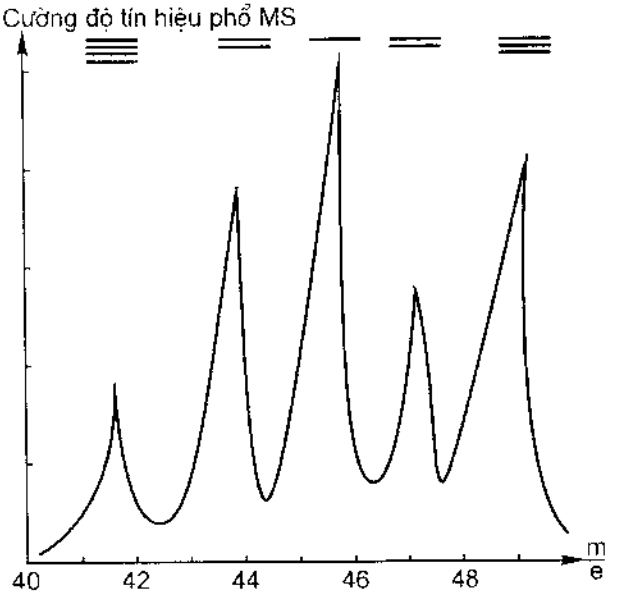
Việc ghi khối phổ chính là xác định tỉ số $\frac{m}{e}$ đối với tất cả các mảnh vỡ (phrăcmen), trong quá trình bắn phá mẫu bằng một chùm electron có năng lượng cao. Để thực hiện được điều này có thể chuyển khe 3 của đêtectơ và đo đại lượng r đối với tất cả các phần tử tạo ra liên tục khi bắn phá bằng chùm electron trong nguồn ion hóa.

Thực tế, người ta không dùng phương pháp đo r như nói ở trên. Đơn giản hơn nhiều người ta dùng phương pháp điều chỉnh liên tục cường độ từ trường H (xem phương trình 4.6) để cho các phần tử cuối cùng sẽ chuyển động theo nửa đường tròn có bán kính r đã định trước.

Cường độ của tín hiệu trực tiếp liên quan đến số các ion rơi vào đêtectơ có thể được xây dựng như một hàm số.

Trong thực tế, đơn giản hơn cả là điều chỉnh cho thế tăng tốc V thay đổi, giữ cường độ từ trường H cố định. Nếu H, r

có định thì V tỉ lệ thuận với tỉ số $\frac{m}{e}$ (tương ứng với phương trình (4.6)) và để nhận được khối phổ, tỉ số $\frac{m}{e}$ được xây dựng như một hàm số của cường độ tín hiệu trong phổ MS. Trên hình 4.24 có biểu diễn một vùng hẹp của một khối phổ (MS) điển hình.




HÌNH 4.24. Khối phổ của vùng $\frac{m}{e}$ từ 40 đến 48. Cường độ của các pic tự động giảm đi và số các đường (–) trên hình vẽ, trên mỗi pic chỉ ra hệ số giảm.

Trong các dụng cụ có thể điều chỉnh các kết quả dễ dàng biểu diễn qua đại lượng $\frac{m}{e}$.

Có thể thấy từ việc so sánh sự khác nhau trong hiệu thế tương ứng với các đại lượng $\frac{m}{e}$ 400 và 401 với sự khác nhau đối với tỉ số $\frac{m}{e}$ là 20 và 21 (phương trình 4.6). Độ chính xác thay đổi theo khối lượng.

Trong các máy đo hiện đại có độ phân giải thấp có thể đạt được độ chính xác trong khoảng ($\pm 0,4 \rightarrow \pm 1$) $\frac{m}{e}$ đến 1000 đơn vị khối lượng. Ở độ phân giải cao, độ chính xác là 2-3 Md. Ở các khối lượng rất lớn (> 3000) nếu có các hợp chất chuẩn mà pic của chúng khác nhau 10 - 12% so với các pic của khối lượng chưa biết. Dầu hỏa được flo hóa hoàn toàn, một trong các hợp chất chuẩn phổ biến mà vị trí các đường của nó được biết đến 900 đơn vị khối lượng.

Trong các dụng cụ khác nhau có thể có một vài biến đổi về nguyên tắc hoạt động của máy khối phổ kế đã mô tả trên đây. Chúng ta sẽ đề cập một số máy trong các loại máy này.

Máy khối phổ kế tương tự như đã mô tả ở trên chỉ khác là nó ghi phổ các phần tử tích điện âm.

Trong một máy khác, dụng cụ bay nhất thời thay cho quỹ đạo $\frac{1}{2}$ vòng tròn. Các ion nhận được không liên tục mà bằng các xung khuếch tán đến đêtectơ. Các ion nặng chuyển động chậm hơn các ion nhẹ. Phổ là đồ thị phụ thuộc cường độ vào thời gian bay của phần tử. Có các khối phổ kế với tiêu điểm đơn giản và đôi. Sự khác nhau chủ yếu giữa chúng là sự có mặt trong loạt thứ hai hình quạt tích điện, nó dẫn đến sự tập trung các ion theo năng lượng đến lúc chúng chịu sự phân tích bởi từ trường. Do vậy mà cải thiện đáng kể độ phân giải trên chất ghép. Trong các ví dụ, tốt hơn với tiêu điểm đôi đạt được độ chính xác 1 Md.

Trong các khối phổ kế, để bắn phá mẫu thường dùng chùm electron với năng lượng 700 eV, mặc đầu thế có thể điều chỉnh trong các khoảng rộng. Trong các khối phổ kế ion hóa bằng trường, để đạt được hiệu ứng ion hóa dùng trường điện có cường độ $10^7$ – $10^8$ V/cm. Trong phương pháp này phân tử nhận được năng lượng bé hơn và quá trình ion hóa được gọi là "mềm". Ở đây electron được tách ra do hiệu ứng cơ lượng tử đường ngầm. Trong các phần tiếp theo chúng ta sẽ thảo luận một số ưu điểm của các phương pháp ion khác nhau.

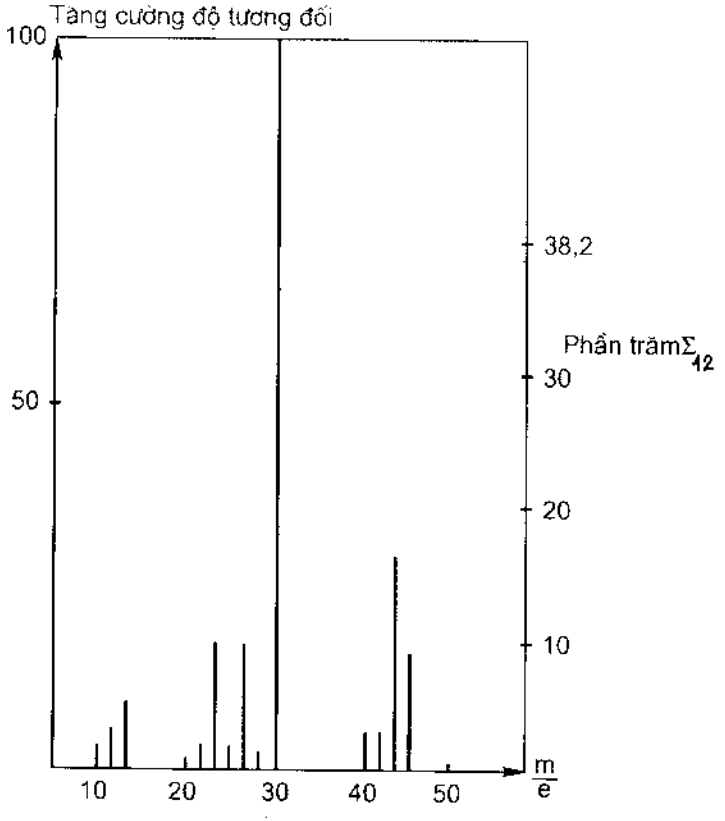
Khối phổ ghi được bởi dụng cụ có thể bị kéo dài và không tiện. Vì vậy các số liệu thường được để ở dạng các đoạn thẳng (hàm lượng tương đối của một phần tách ra), còn theo trục hoành là tỉ số $\frac{m}{e}$.

Hàm lượng phần tách ra được biểu diễn ở dạng % của cường độ pic của nó so với dạng cường độ tương đối lớn nhất trong phổ. Thường thì cũng có lợi nếu biểu diễn cường độ qua các đơn vị ion hóa hoàn toàn.

Trong trường hợp này biểu diễn nó ở dạng % của sự đóng góp một pic đã cho vào sự ion hóa hoàn toàn. Nó nhận được bằng cách chia cường độ của pic đã cho lên tổng số các cường độ của tất cả các pic

### 4.3.3. Chất chuẩn

Nếu khối phổ không được ghi trong cả vùng từ một đến khối lượng phân tử của chất thì giới hạn dưới ghi theo tung độ nhờ kí hiệu $\sum$ ( ví dụ $\sum_{12}$ chỉ là người ta ghi phổ bắt đầu từ $\frac{m}{e}$ đến khối lượng phân tử của chất). Đồ thị điển hình được vẽ trên hình 4.25. Việc so sánh cường độ các pic khác nhau trong cùng một phổ có thể thực hiện được bằng giới hạn hàm lượng tương đối. Để so sánh cường độ của pic trong các phổ khác nhau cần dùng đơn vị ion hóa hoàn toàn. Theo nguyên tắc thì các pic với cường độ bằng 1% ghi được dễ dàng.




HÌNH 4.25. Vẽ khối phổ của mẫu chuẩn

Bây giờ ta xác định khả năng phân giải của dụng cụ. Trong phần lớn nghiên cứu các hợp chất hữu cơ và vô cơ cần biết tỉ số $\frac{m}{e}$ với độ chính xác một đơn vị (có nghĩa phải phân biệt được, ví dụ, 249 hay 250).

Sự phân giải của dụng cụ có khi được biểu diễn như sau : $m/\Delta m$ nếu hai pic m và $(m + \Delta m)$ tách ra và cường độ tối thiểu giữa hai pic chỉ chiếm 2% của khối lượng toàn phần m.

Ví dụ. sự phân giải 250 cho biết là hai pic với $\frac{m}{e}$ 250 và 251 tách ra và trong thực tiễn giữa chúng hút trở lại vị trí tương ứng không vượt quá 2% của dòng ion hoàn toàn (là một đặc tính cường độ trên hình 4.25) so với cường độ cơ bản.

### 4.3.4. Sự va chạm phân tử với chùm electron có năng lượng cao

Điều quan trọng cần chỉ ra là : thời điểm có phân tử rơi vào đêtectơ phân tích. Chúng ta cần xét không chỉ các phân tử nhận được trong quá trình ion hóa mà còn xét đến các phản ứng trong đó có thể tham gia của các phân tử này (vào khoảng $10^{-5}$ giây) để có sự chuyển động của chúng vào các bản tăng tốc đến đêtectơ.

Nếu phân tử A bị bắn phá bằng các electron có năng lượng trung bình thì các quá trình ban đầu trong đó phân tử tham gia có thể biểu diễn nhờ phương trình :

$$A + e \rightarrow A^+ + 2e \qquad (4.7)$$

$$A + e \rightarrow A^{n+1} + (n + 1)e \qquad (4.8)$$

$$A + e \rightarrow A^- \qquad (4.9)$$

Quá trình được mô tả bằng phương trình (4.7) phổ biến nhất và quan trọng nhất trong phép đo khối phổ. Nó được thực hiện trong trường hợp nếu năng lượng của electron bắn phá bằng hay cao hơn năng lượng ion hóa của phân tử (7 → 15 eV).

Nếu năng lượng của electron bắn phá bằng thế ion hóa thì tất cả năng lượng của nó cần phải chuyển cho phân tử để tách từ phân tử một electron, xác suất của sự cố này nhỏ. Khi tăng năng lượng của chùm electron thì xác suất ion hóa khi va chạm tăng lên và xuất hiện các pic với cường độ lớn. Khi tăng tiếp năng lượng của các electron thì một phần năng lượng của chúng được chuyển cho ion phân tử, năng lượng này có thể lớn đến mức trong ion bị bứt ra các liên kết và xảy ra sự tạo các phần mới của phân tử.

Thế tăng dần của electron bắn phá chỉ đủ cho sự bắt đầu tách ra các phần gọi là thế xuất hiện của ion tách ra.

Nếu năng lượng của electron đủ cao thì trong phân tử có thể xảy ra sự tách các liên kết nhiều hơn. Tính liên tục sau đây của các phản ứng mô tả các quá trình có sự tham gia của phân tử được giả thiết (B – C – D – E) khi có sự bắn phá bởi các electron có năng lượng cao :

*a. Quá trình ion hóa :*

$$BCDE + e \rightarrow BCDE^+ + 2e \qquad (4.9)$$

*b. Phần của ion dương :*

$$BCDE^+ \rightarrow B^+ + CDE \qquad (4.10)$$

$$BCDE^+ \rightarrow BC^+ + DE \qquad (4.11)$$

$$BC^+ \rightarrow B^+ + C \qquad (4.12)$$

hay

$$BC^+ \rightarrow B + C^+ \qquad (4.13)$$

$$BCDE^+ \rightarrow DE^+ + BC \qquad (4.14)$$

$$DE^+ \rightarrow D^+ + E \qquad (4.15)$$

hay

$$BCDE^+ \rightarrow BE^+ + CD \text{ và v.v..} \qquad (4.16)$$

$$BCDE^+ \rightarrow CD^+ + BE \text{ và v.v...} \qquad (4.17)$$

*c. Sự tạo ra các cặp :*

$$BCDE + e \rightarrow BC^+ + DE^- + e \qquad (4.18)$$

*d. Sự chiếm cộng hưởng :*

$$BCDE + e \rightarrow BCDE^- \qquad (4.19)$$

Cũng có thể có các dạng khác nhau của sự tách ion nhưng chỉ có các ion dương mới có thể chuyển động đến đêtectơ và dẫn đến sự xuất hiện các pic trong khối phổ khi thực hiện sơ đồ dẫn ra ở trên nếu khối lượng B, C, D và E khác nhau trong khối phổ xuất hiện các pic tương ứng với các phân tử $B^+$, $BC^+$, $C^+$, $DE^+$, $D^+$, $E^+$, $BE^+$ và $CD^+$. Để ion $BCDE^+$ tách ra $BC^+$ và

DE (phương trình 4.11), sau đó tách tiếp ra $B^+$ và C thì cần tăng tiếp năng lượng electron (phương trình 4.13).

Trong các phương trình, ion trong quá trình phân li, tổ hợp lại đã dẫn đến sự tạo ra các phân tử với các liên kết mới không có trong phân tử ban đầu BCDE. Những quá trình này của sự tập hợp lại làm phức tạp cho sự giải thích khối phổ. Để dự đoán lúc nào thì xảy ra quá trình tương tự cần phải biết nhiều ví dụ thực tiễn.

Theo nguyên tắc, người ta chỉ làm việc này trong trường hợp khi cần giải thích sự xuất hiện các pic của khối lượng không chờ đợi hay cường độ không chờ đợi.

*e. Các phản ứng ion-phân tử*

Các phản ứng này có thể dẫn đến sự xuất hiện trong khối phổ các pic tương ứng với các khối lượng lớn hơn khối lượng phân tử của mẫu. Quá trình này có thể được hình dung bằng phương trình :

$$BCDE^+ + CDE \rightarrow BCDEC^+ + DE \qquad (4.20)$$

Trong quá trình phản ứng (4.20) xảy ra sự va chạm ion phân tử với phân tử trung hòa, phản ứng này là phản ứng bậc hai và tốc độ của nó tỉ lệ thuận với tích số của nồng độ các phân tử, cường độ của các pic nhận được nhờ quá trình này sẽ phụ thuộc vào tích số các áp suất riêng phần $BCDE^+$ và CDE.

Nghiên cứu khối phổ ở áp suất khác nhau có thể thấy rằng cường độ tương đối của các pic này thay đổi và vì vậy quá trình này có thể nhận biết được.

Các phản ứng xét trên đây là các quá trình phân hủy một phân tử. Sự tái tạo lại trong quá trình bắn phá electron thường dẫn đến sự mất electron giữ ít chặt nhất và các ion thường tạo ra ở các trạng thái kích thích dao động với lượng thừa nội năng. Trong một số phân tử của mẫu xảy ra sự mất electron

có năng lượng thấp, điều đó dẫn đến ion ở trạng thái kích thích electron. Ion trong trạng thái kích thích có thể chịu sự biến đổi bên trong của năng lượng, kết quả nó chuyển vào trạng thái electron cơ bản với lượng thừa của năng lượng dao động. Phân tử có thể phân li trong bất kì trạng thái nào trong các trạng thái kích thích, tham gia các biến đổi bên trong với sự chuyển không tách năng lượng. Trong trường hợp này ion tạo phần chỉ khi nó bắt đầu dao động.

Như vậy trong mẫu đã cho nhận được các ion với sự phân bố năng lượng rộng và sự tạo phần có thể xảy ra theo các cơ chế khác nhau.

Cần xét các thang thời gian đối với các quá trình kích thích. Thời gian của một dao động hóa trị là $\backsim 10^{-13}$ giây, thời gian cực đại sống của trạng thái kích thích gần $10^{-8}$ giây và thời gian ion chuyển vào buồng ion hóa của phổ khối kế bằng ($10^{-5}$ – $10^{-6}$) giây. Thực vậy, để chuyển ion với năng lượng electron thừa vào trạng thái kích thích electron thấp hơn so với lượng thừa của năng lượng dao động cần thời gian hoàn toàn đủ.

Vì vậy, chúng ta quan sát các quá trình trong buồng ion hóa phân tử ghi được các trạng thái năng lượng khác nhau, chúng chịu sự biến đổi bên trong nhanh của năng lượng tạo ra các ion riêng biệt với số lượng khác nhau của năng lượng thừa.

Sự tạo ra các phân tử xảy ra theo thứ tự đầu tiên với tốc độ phụ thuộc vào trạng thái electron và lượng thừa của năng lượng dao động của ion riêng biệt. Đây là lí do vì sao có thể xảy ra tất cả các quá trình khác nhau đặc trưng cho sự tạo phần tử của ion $BCDE^+$ và tất cả chúng có thể tìm thấy được sự phản ánh trong khối phổ.

### 4.3.5. Áp dụng khối phổ để nhận biết chất

Dùng khối phổ ta có thể nhận biết chất. Để nhận được phổ lặp lại thường dùng chùm electron với năng lượng từ 40 – 80eV.

Vì thế tăng tốc này cao hơn thế xuất hiện của phần lớn các phân tử.

Nhưng trong các phương trình (4.9 đến 4.19) có thể xảy ra nhiều quá trình khác nhau của sự tạo phần dẫn đến một số lượng lớn các pic trong các phổ của các phân tử đơn giản. Trên hình 4.25 có vẽ các pic có cường độ đủ mạnh quan sát được trong khối phổ của chất chuẩn. Nếu như tính đến các pic rất yếu trên hình 4.25 không được vẽ thì trong sự phức tạp chung, trong khối phổ của chất chuẩn quan sát được gần 30 pic. Các pic có cường độ thấp là rất quý để nhận biết, nhưng thường khi giải thích phổ (trừ khi quy các quá trình tạo phần tử dẫn đến các pic này) người ta không xét nó.

Một ví dụ thú vị của việc nhận biết chất được minh họa trên hình 4.26 (a), (b), (c). Ở đây có chỉ ra các khối phổ của các đồng phân của phân tử etylpiriđin.

Các phổ của các hợp chất phức tạp này khác nhau đáng kể, đó là các thông tin quý báu cho sự nhận biết chất.

Các hợp chất đối quang và các raxemic cho các phổ tương tự. Các vết tạo ra cơ sở cho sự phân biệt vì các phần tử cơ bản của các vết này dẫn đến sự xuất hiện trong khối phổ các pic có cường độ thấp.

Nếu cùng một chất được chuẩn bị trong hai dung môi khác nhau thì các phổ có thể phân biệt được đủ rõ ở điều kiện rằng tất cả các dung môi không được tách từ chất. Sự làm bẩn bởi vết hiđrocacbon cũng có thể dẫn đến nhiều đường trong phổ.

### 4.3.6. Giải thích các khối phổ

Giải thích các khối phổ là sự quy nạp một pic cơ bản trong khối phổ vào một phần tử xác định. Pic có cường độ mạnh tương ứng với xác suất tạo ra ion trong quá trình tạo phần tử. Khi không có sự tái hợp nhóm (phương trình 4.17) thì sự phân bố các nguyên tử trong phân tử thường có thể tìm trên cơ sở khối lượng của các phân tử tạo ra.

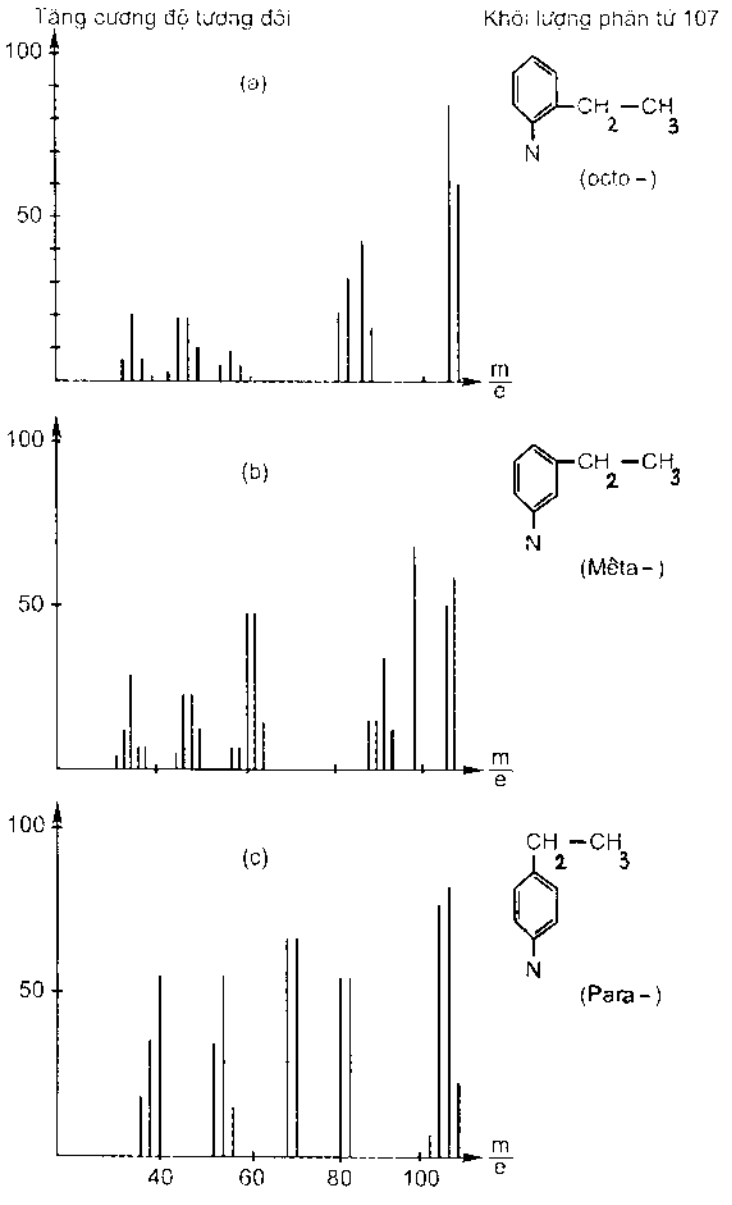
Ví dụ, pic mạnh ở $\frac{m}{e} = 30$ trong phổ của phân tử. Metylhiđroxilamin thiên về cấu trúc $CH_3NHOH$ so với cấu trúc $H_2NOCH_3$ vì pic này có thể xuất hiện chỉ ở sự tách ra liên kết O–N trong hợp chất ban đầu nhưng không thể là kết quả của một cơ chế đơn giản nào đó của sự tách phân tử trong hợp chất cuối cùng. Để xác định cấu trúc thì quan trọng hơn cả là phân tử với khối lượng không lớn.

Những số liệu về sản phẩm xác suất tạo được của các cấu trúc phân tử khác nhau thường giúp ích cho việc quy các pic trong khối phổ. Năng lượng cần thiết cho việc nhận được một phần tạo ra từ ion phân tử phụ thuộc vào năng lượng tách liên kết, năng lượng này thường liên quan đến độ bền của liên kết tách ra.

Sự phân bố của các ion ghi nhận được phụ thuộc không chỉ vào điều kiện mà còn vào độ ổn định của ion dương tạo ra. Trong một số trường hợp người ta quan sát thấy độ ổn định của ion dương có ý nghĩa lớn nhất và độ ổn định này liên quan đến tính hiệu quả của một phần ghi được có thể tái định xứ ion dương.

Sự tạo phần $HO - CH_2 - CH_2NH_2^+$ xảy ra với sự tạo ra $CH_2OH$ và $CH_2NH_2^+$ $\left(\frac{m}{e} = 30\right)$ hay $CH_2NH_2$ và $CH_2OH^+$ $\left(\frac{m}{e} = 31\right)$. Vì nguyên tử nitơ có độ âm điện như nguyên tử oxi, dạng cộng hưởng $CH_2 = NH_2^-$ làm cho ion này bền hơn dạng tương tự $CH_2 = OH^+$. Vì vậy điện tích định xứ một cách hiệu quả hơn theo phân tử $CH_2NH_2^+$ so với phân tử $CH_2OH^+$ và pic $\frac{m}{e} = 30$ mạnh hơn 10 lần pic $\frac{m}{e} = 31$.

Lưu huỳnh làm bền điện tích không thật hiệu quả như oxi vì liên kết $\pi$ lưu huỳnh – cacbon không hiệu quả như liên kết




HÌNH 4.26. Các khối phổ của 3 đồng phân của phân tử etylpiridin

$\pi$ oxi – cacbon, vì vậy có cường độ mạnh gấp đôi so với pic $\frac{m}{e} = 47$ do nhóm $CH_2SH^+$.

Nếu như ở đây tạo ra các phần tử bền hơn thì các ion dương nhóm lại.

Ví dụ ion  nhập vào ion  làm cho cường độ pic của phần này sẽ cao hơn đáng kể so với trường hợp không tính đến sự tổ hợp này. Việc xuất hiện phần lớn các phần tử khác thường giúp cho việc thiết lập cấu trúc phân tử. Tuy nhiên trong trường hợp này cần quan sát thận trọng ion trong buồng ion hóa chịu nhiều quá trình dao động. Các quá trình này có thể kèm theo các sự tổ hợp với sự tạo ra các liên kết không có trong hợp chất ban đầu.

Sự tạo ra các ion mới gây khó khăn cho việc thiết lập các quá trình hóa học dẫn đến sự xuất hiện trong khối phổ các pic khác nhau. Điều này đến lượt tạo ra các khó khăn để giải thích ảnh hưởng của độ bền liên kết hay các tính chất khác nhau của phân tử lên số lượng tương đối của các phần ion tạo ra.

Người ta đã chấp nhận thực nghiệm để xét định lượng sự tạo phần của khối phổ trên cơ sở lí thuyết Kvazrunovesn. Người ta phân bố năng lượng bên trong theo tất cả dao động tử có thể có vật quay phân tử và tính các tốc độ phân hủy theo các hướng khác nhau.

Biến cố trọng lượng hay biến cố tần số (tức thành phần entropi) mô tả cho từng mức dao động. Đối với phân tử có kích thước lớn thì phân tích hoàn toàn phức tạp. Việc đưa ra các sự gần đúng dẫn đến cách dùng nhiều biến số. Ngày nay lí thuyết Kvazrunovesn ở các lĩnh vực nghiên cứu là phương pháp quý giá của phép phân tích quang phổ.

Nguyên tắc khối phổ của sự chuyển được dùng rộng rãi trong việc thiết lập cấu trúc của ankaloit và minh họa tư tưởng cơ bản của việc áp dụng chung.

Thường có thể xác định vị trí tìm thấy của chất thế trong phân tử nếu tồn tại các hướng phân hủy năng lượng thấp của phân tử phức tạp và nếu trên sự phân hủy này chất thế có ảnh hưởng. Để làm được điều đó người ta tìm phần tách ra mà phân tử lượng của nó tăng khối lượng tương ứng với khối lượng của chất thế hay phân tử đặc trưng của chất thế.

Đã nghiên cứu phương pháp sử dụng khối phổ để xác định định tính liên tục trong sự thay thế các peptit với mạch ngắn.

Độ bay hơi thấp của nhiều chất làm khó khăn cho phép phân tích nhờ khối phổ. Sự bay hơi có thể tăng lên bằng con đường tạo các nhóm phân cực trong phân tử, ví dụ có thể tạo nhóm cacboxyl và metyl ete hay trimetylxinhin ete.

Trong khi nghiên cứu các chất ít bay hơi thì phương pháp ion hóa bởi trường (xem dưới rất thuận lợi).

Sự tổ hợp phổ biến khối phổ với sắc kí lỏng làm cho phương pháp khối phổ có nhiều ưu việt trong việc phân tích các hỗn hợp.

Trong trường hợp này cần có một số lượng không lớn của chất, khối phổ kế được dùng để làm đêtectơ trong sắc kí lỏng và nhiều khối phổ được ghi lại theo sự đi vào của các cấu tử từ cột. Các pic tách ra từng phần trong phổ đồ dễ dàng được nhận biết theo sự biến đổi thời gian của khối phổ của chất tương ứng với pic này.

### 4.3.7. Ảnh hưởng của đồng vị lên đặc tính của khối phổ

Nếu nghiên cứu một chất trong đó nguyên tố có nhiều hơn một đồng vị phổ biến trong thiên nhiên thì đối với mỗi một phân tử chứa nguyên tố này quan sát được nhiều hơn một pic. Trong phổ $CH_2Br$ quan sát được hai pic hầu như có cường độ bằng nhau ở $\frac{m}{e}$ = 94 và 96, tương ứng về cơ bản ($CH_3^{79}Br^+$) và ($CH_3^{81}Br^+$). Các đồng vị $^{79}Br$ và $^{81}Br$ chứa trong thiên nhiên hầu như trong các số lượng khác nhau (50, 54 và 49, 46%). Vì

vậy hai pic của các phần tách ra chứa brom hầu như có cường độ như nhau và được tách ra bởi hai đơn vị $\frac{m}{e}$.

Nếu như có hai nguyên tử brom như nhau tham gia vào phân tử tách ra thì các tổ hợp khác nhau của các đồng vị cho tín hiệu ở dạng triplet với tỉ số các cường độ 1 : 2 : 1.

Ngoài ra trong phổ cũng xuất hiện các pic do lượng chứa trong thiên nhiên không lớn D và $^{13}C$. Điều đó tương ứng với tất cả các tổ hợp của các khối lượng $^{12}C$, $^{13}C$, D, H, $^{79}Br$ và $^{81}Br$. Nhóm cuối cùng của các pic của phân tử đã cho có ý nghĩa quan trọng khi quy chúng đến phân tử tách ra.

Cường độ tương đối của các pic phụ thuộc vào hàm lượng tương đối trong thiên nhiên của các đồng vị các nguyên tử của phần tách ra (phrăcmen). Ví dụ $Co^+$ có thể có các phần tách ra với các số khối 28, 29, 30 và 31. Số lượng tương đối của chúng có thể tính được nhờ lí thuyết xác suất đơn giản.

Để dẫn ra những tính toán này người ta tạo ra các chương trình cho máy tính. Những phần đặc trưng này hoàn toàn bổ ích đối với sự quy nạp của nó trong trường hợp các phân tử trong đó nguyên tử có nhiều hơn một đồng vị. Các phân tử chứa các ion kim loại chuyển tiếp thường cho ta các phần đặc trưng như vậy của phổ. Việc dùng các pic $^{13}C$ cho phép xác định số các nguyên tử cacbon trong phần tách ra.

Những ưu điểm của phổ khối có độ phân giải cao có thể minh họa trên ví dụ quy nạp với pic $\frac{m}{e} = 56$ trong phổ có độ phân giải thấp FeI $(C_2H_5)_2NeS_2I_3$ đối với nguyên tử Fe. Trong phổ có độ phân giải cao, pic quan sát ở $\frac{m}{e} = 55,9500$, nhưng nó không được quan sát thấy, thay cho nó xuất hiện pic ở $\frac{m}{e} = 56,0350$ mô tả cho phần $C_3H_6N$.

Việc sử dụng khác khá quan trọng của khối phổ dựa trên việc dùng đồng vị là việc nghiên cứu các phản ứng trao đổi với sự tham gia của hợp chất chứa các đồng vị không hoạt động phóng xạ.

Để xác định các tốc độ trao đổi người ta nghiên cứu theo thời gian hàm lượng các đồng vị này trong sản phẩm biến đổi của chất ban đầu có đánh dấu. Sản phẩm hay hợp chất ban đầu có thể phân hủy đến chất khí chứa phần đánh dấu và từ khối phổ nhận được tỉ lệ đồng vị. Các chất này cũng có thể được nghiên cứu trực tiếp và từ phép phân tích của các phép đo trong phổ, các phần tách ra khác nhau có thể thiết lập vị trí tìm được và số lượng đánh dấu.

Xác định các pic nào trong phổ bị thay đổi khi đưa đồng vị vào có thể giải thích phần phân tử tham gia trong trao đổi. Nhờ phần đánh dấu và phép phân tích khối phổ tham gia trong trao đổi mà người ta đã chỉ ra rằng oxi ete trong sản phẩm của phản ứng giữa metanol và axit benzoic thuộc về metanol.

$$C_6H_5C(O) - OH + CH_3{}^{18}OH \rightarrow C_6H_5({}^{18}O) - OCH_3 + H_2O$$

Còn một ứng dụng khác thú vị có thể minh họa trên ví dụ của các phản ứng trao đổi sau :

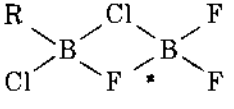
$$BF_3 + BX_3 \rightarrow BX_2F + BF_2X$$

$$3RBX_2 + 2BF_3 \rightarrow 3RBF_2 + 2BX_3 \text{ (a còn } BF_nX_m)$$

$$3R_2BX + BF_3 \rightarrow 3R_2BF + BX_3 \text{ (a còn } BF_nX_m)$$

Ở đây R- ankyl hay vinyl, còn X - Cl hay Br.

Đã nhận được các phần tách ra tương ứng với các sản phẩm, tuy nhiên khi thử xác định các sản phẩm người ta chỉ tách ra các chất ban đầu. Đối với quá trình trao đổi giả thiết có sự tồn tại sản phẩm trung gian 4 tâm dạng :



Cần xác định là có trao đổi các nhóm ankyl hay không trong quá trình phản ứng :

$$3RBX_2 + 2BF_3 \rightarrow 3RBF_2 + 2BX_3 \text{ (hay } BX_mF_n)$$

TrifloBo đã được làm giàu bằng đồng vị $^{10}B$. Sự có mặt hàm lượng cao $^{10}B$ trong các phân tách và chứa ankyl, vinyl cho phép kết luận rằng không phải nhóm ankyl cũng như vinyl trao đổi trong các điều kiện khi phân tích $RBX_2$ bền.

### 4.3.8. Xác định khối lượng phân tử, phương pháp ion hóa bằng trường

Nếu ion phân tử tạo được trong quá trình tương tự quá trình (4.9) là bền thì khối lượng phân tử của chất có thể xác định trực tiếp nhờ pic với số khối lượng lớn nhất mà cường độ của nó không phụ thuộc vào áp suất.

Ví dụ, khối lượng phân tử $Fe(CO)_4$ ($CF_4$–$CF_2$–$CH_2$–$CF_2$) không thể xác định bằng các phương pháp thường, tuy nhiên từ pic của ion phân tử trong khối phổ ta rút ra được rằng chất này ở dạng monome với khối lượng phân tử là 368. Đối với nhiều tạp chất, ion phân tử tương đối bền để có thể dùng phương pháp đã cho để xác định khối lượng phân tử, nhưng thường thì không phải như vậy. Vấn đề chính là xác định pic của ion phân tử.

Nhiều phân tử hoặc là không đủ độ bay hơi hoặc đủ bền so với sự bắn phá electron đã có thể xác định khối lượng phân tử nhờ khối phổ nếu như sử dụng phương pháp ion hóa bằng trường.

Nếu như các ion phân tử, không thể ghi được ở nhiệt độ bay hơi của chất và khi bắn phá bởi các electron với năng lượng 70eV thì chúng thường không được quan sát ở nhiệt độ thấp của các electron.

Mặc dù sự giảm năng lượng các electron dẫn đến sự tăng cường độ pic của ion phân tử so với pic của các phần tách ra, cường độ tuyệt đối của pic ion phân tử bị giảm đi.

Trong phương pháp ion hóa bởi trường, trong khoảng giữa hai bản điện cực kim loại tạo ra một trường điện $5.10^7$V/cm. Khi phân tử khí rơi vào trường này nó bị ion hóa. Quá trình này mang tên gọi là sự ion hóa bởi trường. Tốc độ các phân tử trung hòa đi vào vùng của trường ảnh hưởng lên cường độ dòng của các ion tạo ra. Các phân tử hữu cơ cũng bị hấp thụ lên bề mặt của điện cực và sau đó bị ion hóa bởi trường điện cao trong quá trình gọi là tái hấp thụ bởi trường.

Một trong các ưu điểm của phương pháp tái hấp thụ bởi trường, đó là khả năng nghiên cứu các phân tử của chất. Không có độ bay hơi đủ cao hay bị phân hủy khi thăng hoa. Các electron bị bao phủ bởi một dung dịch chất và dung môi bị bay hơi, giữ lại một màng chất trên điện cực.

Ngoài việc nghiên cứu các chất ít bay hơi, một ưu điểm khác của phương pháp ion hóa bởi trường (các phương pháp ion hóa "mềm"), là chúng cho phép quan sát pic ion phân tử có cường độ cao đối với nhiều chất mà khó hay không thể ghi được pic này khi dùng các phương pháp bắn phá bằng chùm electron.

Hình 4.27 minh họa sự khác nhau giữa các phổ của chất D-ribôza nhận được trong sự bắn phá bằng electron và bằng phương pháp ion hóa bởi trường. Trong phổ tương ứng với sự bắn phá electron ; pic của ion phân tử thực tế không quan sát được và không phân biệt được một cách tin cậy với pic của vết bẩn. Phổ trong phương pháp ion hóa bởi trường cho ta pic mạnh của ion phân tử của chất ban đầu.

Đường mạnh nhất trong phổ tương ứng với ion phân tử của chất ban đầu mà khối lượng phân tử của nó tăng lên một đơn vị. Kết quả này thường được quan sát trong trường hợp các phân tử phân cực bị hấp thụ mạnh, đặc biệt các phân tử chứa các nhóm hiđroxil, pic các phần tách ra mà khối lượng của nó vượt khối lượng ion phân tử của chất ban đầu một đơn vị, xuất

hiện do sự tách proton khỏi phân tử thứ hai trên bề mặt điện cực sau khi ion hóa phân tử thứ nhất.

Sau khi dùng phát xạ trong dạng dây, cường độ của trường này giảm đi đáng kể. Trong phương pháp tái hấp thụ bởi trường, các phân tử có thể đi vào vùng bay hơi do sự hấp thụ từ trường khí và sự khuếch tán theo điện cực rắn.

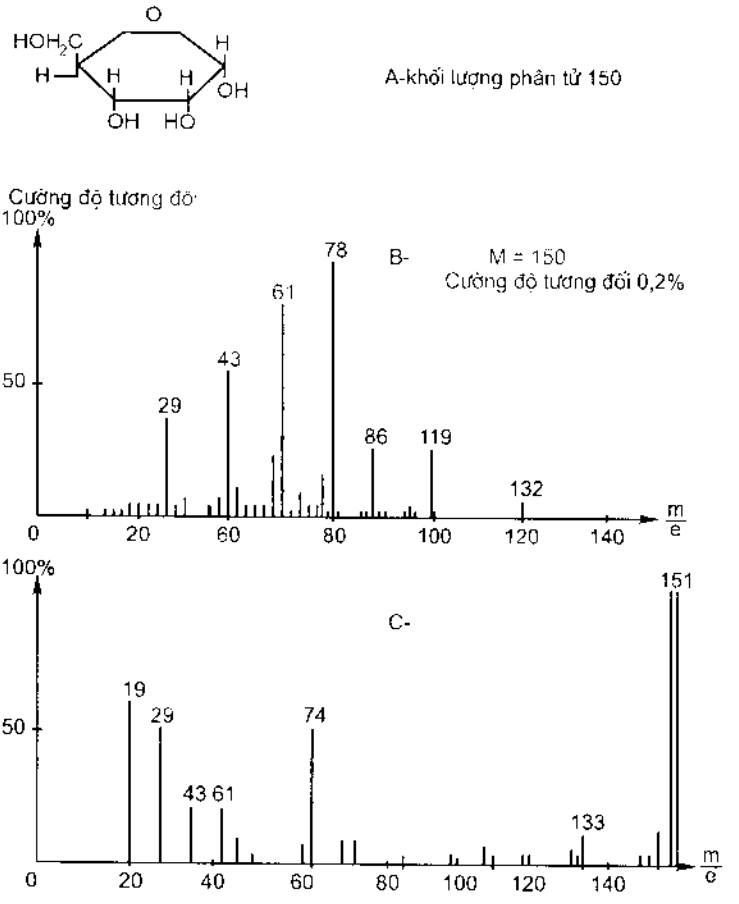
Trong nhiều trường hợp, khi dùng các mẫu chất khí có tiến hành phân biệt sự khác nhau giữa các quá trình ion hóa và tái hấp thụ bởi trường.

### 4.3.9. Tính nhiệt thăng hoa các phân tử khí trên các chất rắn với nhiệt độ nóng chảy cao

Việc tính nhiệt thăng hoa dựa trên sự kiện là cường độ các pic trong phổ tỉ lệ thuận với áp suất hơi của mẫu trong nguồn ion.

Đặt mẫu vào bình có khe hở, đường kính rất nhỏ (Bình Kmedxena) nối nó với nguồn ion hóa, vì vậy chất có thể rơi vào nguồn chỉ do khuếch tán qua khe hở này. Nếu như bình được điều nhiệt và trong đó có một lượng mẫu đủ thì phần của nó luôn luôn ở trong dạng rắn, nhiệt thăng hoa của mẫu có thể xác định, nghiên cứu sự thay đổi cường độ của pic (cường độ này liên quan đến áp suất hơi) phụ thuộc vào nhiệt độ của mẫu. Lượng lớn nhất của mẫu khuếch tán vào nguồn ion không ảnh hưởng đáng kể lên cân bằng.

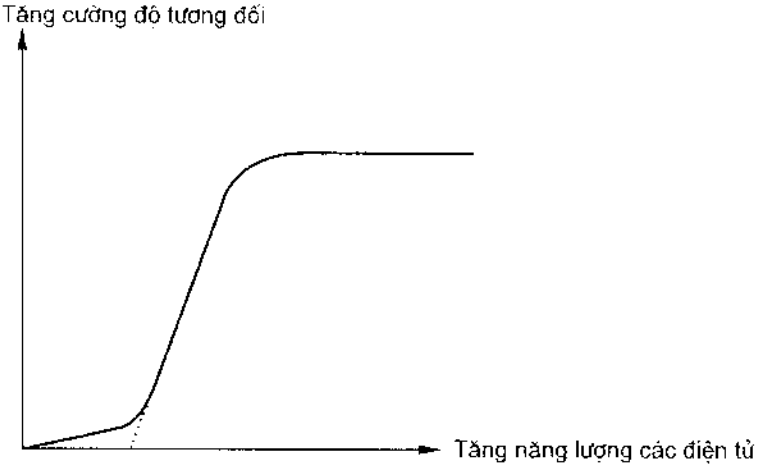
Trong pha khí ở trên chất rắn LiCl đã quan sát thấy các monome và đime. Trong hơi trên chất rắn $Cr_2O_3$ tìm được các phần tử Cr, CrO, $CrO_2$, O và $O_2$. Người ta thông báo về các thế xuất hiện của các phần tử này và về các năng lượng tách các liên kết. Hơi trên $MoO_3$ hình như chứa trime, tetrame và pentame. Người ta tính các áp suất hơi, sự thay đổi năng lượng tự do và entanpi của sự thăng hoa.




HÌNH 4.27. A – Công thức D–ribôza ; B – Khối phổ trong khi bắn phá bằng các electron ; C – Khối phổ khi ion hóa bằng trường.

### 4.3.10. Các thế xuất hiện và các thế ion hóa

Như đã lưu ý trước đây, ion phân tử xuất hiện sau mỗi lần xảy ra sự va chạm phân tử hay vượt qua nó. Sự phụ thuộc điển hình của năng lượng electron với số các phần ion tách ra của một dạng đã cho tạo được trong lúc bắn phá (tức với cường




HÌNH 4.28. Đường cong hiệu quả ion hóa

độ tương đối của pic đã cho) được biểu diễn trên hình 4.28. Đồ thị này gọi là đường cong hiệu quả ion hóa. Nếu năng lượng của các electron thấp hơn đáng kể năng lượng ion hóa thì không xuất hiện ion nào cả. Nếu năng lượng các electron bằng năng lượng ion hóa thì xuất hiện pic có cường độ rất thấp, vì đối với sự ion hóa trong trường hợp này cần sao cho trong lúc va chạm tất cả năng lượng của electron được chuyển cho phân tử, xác suất của nó thấp.

Theo sự tăng năng lượng của các electron, xác suất chuyển năng lượng của nó đủ cho sự ion hóa phân tử tăng lên. Ở đây

cường độ của pic tăng khi đường cong chưa đạt được sự bão hòa. Đuôi của đường cong trong các vùng năng lượng thấp xuất hiện vì năng lượng của các electron trong chùm là khác nhau. Như vậy để xác định năng lượng ion hóa cần phải ngoại suy đường cong (đường chấm chấm trên hình 4.28).

Trong tài liệu có mô tả tỉ mỉ các phương pháp khác nhau của sự ngoại suy của đường cong và ở đây xuất hiện các sai số. Nếu pic quan sát được là pic ion phân tử ($e + RX \rightarrow RX^+ + 2e$) thì có thể xác định năng lượng ion hóa của phân tử bằng cách ngoại suy đường cong hiệu quả của sự ion hóa.

Nếu pic thuộc phần tách ra thì sự ngoại suy của đường cong hiệu quả ion hóa cho thế xuất hiện của phần tách ra này.

Ví dụ, nếu pic nghiên cứu là pic của phần tách ra $R^+$ của phân tử RX thì thế xuất hiện của nó $A_R{}^+$ nhận được bằng con đường ngoại suy đường cong hiệu quả ion hóa cho pic này. Thế xuất hiện có liên quan đến các biến sau :

$$A_R{}^+ = D_{R-X} + I_R + E_K + E_e \qquad (4.21)$$

Ở đây $D_{R-X}$ là năng lượng khi tách liên kết R–X, $I_R$ là thế ion hóa R, $E_K$ là năng lượng động năng của các phần tử tạo ra, $E_e$ là năng lượng kích thích các phần tách ra (tức năng lượng dao động quay electron, nếu các phần tách ra tạo được trong các trạng thái kích thích). Thường $E_K$ và $E_e$ nhỏ và phương trình (4.21) tiến dần đến phương trình (4.22) :

$$A_R{}^+ = D_{R-X} + I_R \qquad (4.22)$$

Nếu đã biết $D_{R-X}$ thì từ các dữ kiện về thế xuất hiện có thể tính $A_R{}^+$. Để áp dụng phương trình (4.22), giá trị $I_R$ có thể thấp hơn giá trị $I_X$. Nói một cách khác, X phân li hay bị kích thích electron. Đây là phương pháp tốt nhất của việc tính năng lượng tách ra các liên kết. Nhưng trong trường hợp này, độ chính xác các thế ion hóa nhận được nhỏ hơn khi dùng các phương pháp khác.

## 4.4. PHƯƠNG PHÁP KÍCH HOẠT PHÓNG XẠ [6,21]

### 4.4.1. Bản chất của phương pháp

Phương pháp kích hoạt phóng xạ dựa trên việc dùng các tính chất hạt nhân của một số nguyên tố phóng xạ các tia $\alpha$ hay $\beta$.

### 4.4.2. Phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp

Trong phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp thì nguyên tố cần xác định, bằng một phương pháp xác định được chuyển vào một đồng vị phóng xạ, dựa trên cường độ bức xạ của đồng vị này người ta xác định hàm lượng của nguyên tố cần xác định trong đối tượng phân tích.

### 4.4.3. Phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp

Trong phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp người ta thực hiện sự chuẩn độ ion cần phân tích bằng các đồng vị hoạt động phóng xạ và dựa theo sự xuất hiện một bức xạ còn lại người ta xác định điểm tương đương.

### 4.4.4. Hoạt động phóng xạ tự nhiên

Các hạt nhân của một số nguyên tố hoạt động phóng xạ tự nhiên có khả năng tự phân hủy và biến thành các nguyên tố khác với sự bức xạ các hạt nhân Heli (các hạt $\alpha$) hay các electron (các hạt $\beta$). Để làm ví dụ về các phản ứng này của sự phân hủy phóng xạ có thể đưa ra các phản ứng phân hủy phóng xạ sau :

$$Po_{210}^{84} \rightarrow Pb_{206}^{82} + \alpha_4^2 \text{ phân hủy } \alpha$$

$$AcB_{211}^{84} \rightarrow Ac_{211}^{83} + e_0^1 \text{ phân hủy } \beta$$

Trong quá trình phân hủy $\alpha$ thay đổi khối lượng hạt nhân (khối lượng nguyên tử của nó) và điện tích của ion (số thứ tự của nó).

### 4.4.5. Biến đổi phóng xạ nhân tạo

Trong sự biến đổi nhân tạo một số nguyên tố thành một số nguyên tố khác cũng có thể tạo ra các đồng vị phóng xạ.

Ví dụ, khi bắn phá nhôm (Al) bằng các hạt $\alpha$ xảy ra phản ứng sau :

$$Al_{27}^{13} + \alpha_4^2 \rightarrow P_{30}^{15} + n_1^0$$

Phản ứng này xảy ra với sự tách ra nơtron. Đồng vị photpho tạo được trong phản ứng này không bền và có khả năng tự phân hủy theo phản ứng phân hủy $\beta$ :

$$P_{30}^{15} \rightarrow Si_{30}^{14} + e_0^1$$

Những phản ứng như vậy có liên quan đến sự phân hủy hoạt động phóng xạ nhân tạo và được dùng trong phép phân tích phóng xạ trực tiếp. Mỗi một trong các quá trình hoạt động phóng xạ được tiến hành với một tốc độ xác định đặc trưng bằng chu kì bán phân hủy.

### 4.4.6. Chu kì bán phân hủy

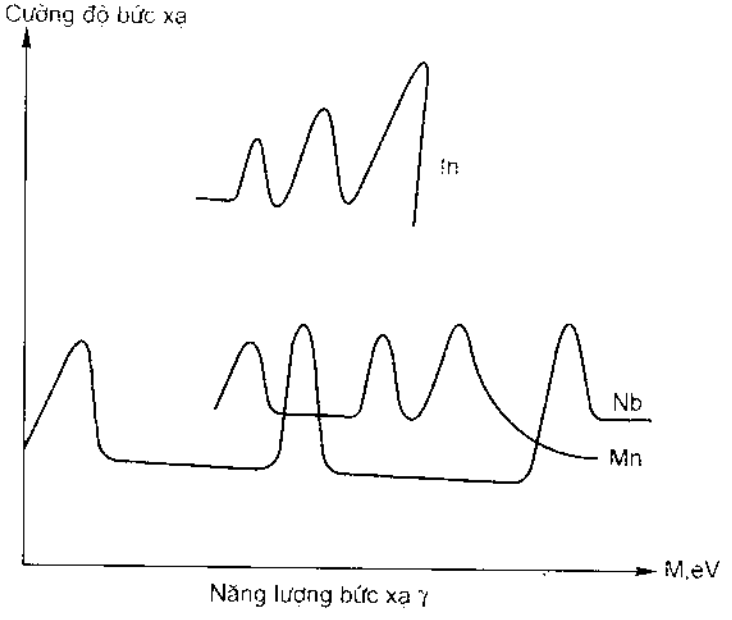
Chu kì bán phân hủy là thời gian mà một nửa số lượng của nguyên tố hoạt động phóng xạ tạo được khi phân hủy.

Ví dụ chu kì bán phân hủy của photpho hoạt động phóng xạ là 2,5 phút. Chu kì bán phân hủy của poloni 138 ngày, còn thời gian bán phân hủy của radi 1622 năm.

### 4.4.7. Tia $\gamma$

Ngoài các hạt $\alpha$ và $\beta$, trong sự phân hủy hoạt động phóng xạ rất thường thấy có sự bức xạ các tia $\gamma$ với bước sóng từ 0,016 đến 0,230 Å. Năng lượng của các tia $\gamma$ thay đổi từ 0,05 đến 8MeV (Megaelectron Von). Phân hủy hoạt động phóng xạ của mỗi một nguyên tố được đặc trưng bằng một phổ bức xạ $\gamma$.

Trên hình 4.29 có dẫn ra các phổ bức xạ khi có sự phân hủy $\beta$ của các đồng vị indi (In), mangan (Mn) và niôbi (Nb).




HÌNH 4.29. Phổ bức xạ phân hủy $\beta$ của In, Mn, Nb

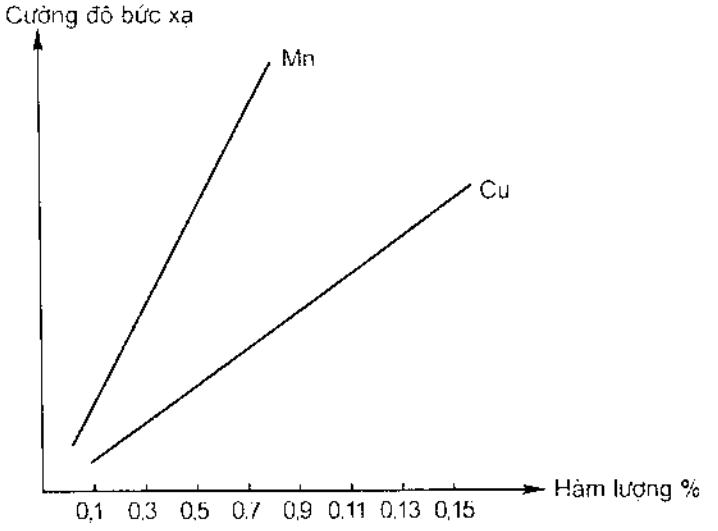
### 4.4.8. Xác định định tính và định lượng

Dựa vào đặc điểm của phổ $\gamma$ có thể xác định bản chất (xác định định tính) nguyên tố phát ra tia $\gamma$, còn theo cường độ của bức xạ xác định được hàm lượng của nó trong mẫu nghiên cứu. Trên hình 4.30 có dẫn ra các đồ thị chuẩn để làm ví dụ.

### 4.4.9. Đồ thị chuẩn

Để xác định định lượng người ta xây dựng các đồ thị chuẩn. Trên hình 4.30 là đồ thị chuẩn để xác định mangan và đồng trong các mẫu quặng mangan được xác định theo cường độ của

bức xạ $\gamma$ với năng lượng 0,84 MeV, còn đồng theo cường độ bức xạ với năng lượng 0,5 MeV.

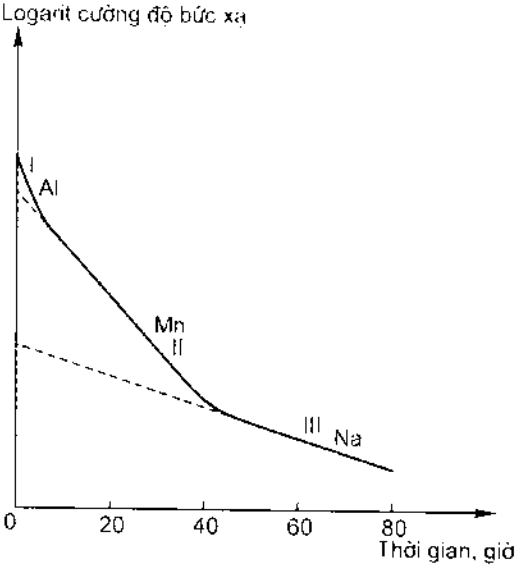



HÌNH 4.30. Đồ thị chuẩn để xác định kích hoạt phóng xạ Mn và Cu

### 4.4.10. Xác định theo chu kì bán phân hủy

Đối với các mục đích phân tích có thể dùng các bức xạ $\gamma$ của các mẫu hoạt động phóng xạ nhân tạo. Trong phương pháp này người ta xác định bản chất nguyên tố bức xạ có tia $\beta$ theo chu kì bán phân hủy, còn hàm lượng của nó theo cường độ bức xạ. Trên hình 4.31 có đưa ra các đường cong thay đổi cường độ bức xạ $\beta$ theo thời gian đối với mẫu được chiếu của nhóm chứa Mn và Na.

Như ta thấy ở hình 4.31 đường cong thay đổi cường độ bức xạ theo thời gian gồm ba phần gần thẳng. Phần thứ nhất tương ứng với sự phân hủy của đồng vị ít bền nhất là $Al^{13}_{28}$ với chu kì bán phân hủy 2,4 phút và phần thứ hai tương ứng với đồng




HÌNH 4.31. Đồ thị thay đổi cường độ bức xạ theo thời gian

vị $Mn_{56}^{25}$ với chu kì bán phân hủy 2,5 giờ và phần thứ ba – phân hủy của đồng vị hoạt động phóng xạ $Na_{24}^{11}$ với chu kì bán phân hủy 14,8 giờ.

### 4.4.11. Phương pháp pha loãng đồng vị phóng xạ

Một cách khác của phép phân tích định lượng dựa trên việc dùng bức xạ $\beta$ là phương pháp pha loãng đồng vị phóng xạ. Người ta thêm một lượng đã biết của nguyên tố cần xác định được đánh dấu bằng một đồng vị hoạt động phóng xạ. Sau đó nguyên tố được nghiên cứu bằng một cách nào đó được tách ra khỏi chất phân tích, ví dụ tách bằng cách chiết, kết tủa hay bằng điện phân v.v...

Theo hoạt độ của một lượng đã biết của sản phẩm tách ra có thể xác định hàm lượng của nguyên tố nghiên cứu theo công thức :

$$X = a(I_0/(I - 1))$$

Ở đây X – Hàm lượng của nguyên tố được xác định trong mẫu (gam). a – Số lượng của nguyên tố đưa vào được đánh dấu bằng một đồng vị phóng xạ (gam) ; $I_0$ – Cường độ bức xạ của đồng vị phóng xạ, I – Cường độ bức xạ của sản phẩm được tách ra.

Cần chú ý rằng nguyên tố cần xác định không nhất thiết phải được tách ra hoàn toàn từ dung dịch phân tích, điều đó làm đơn giản đáng kể phương pháp phân tích.

### 4.4.12. Phân tích dựa theo khả năng của các nguyên tố phát xạ tia $\beta$

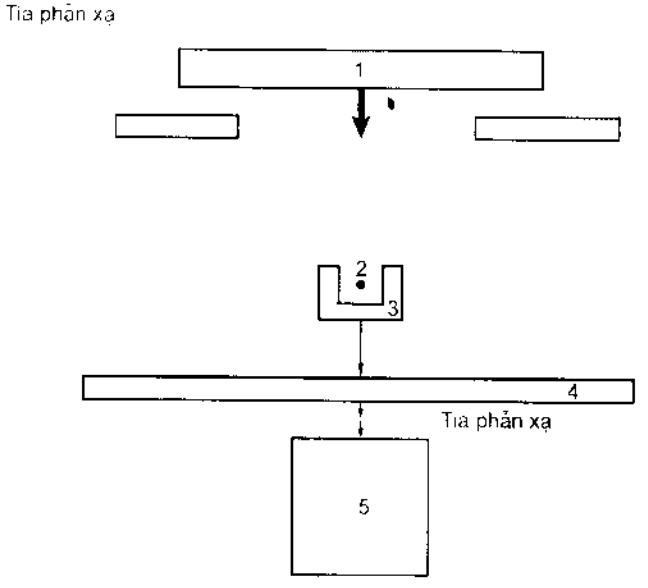
Cho đến nay mới chỉ xét các phương pháp phân tích kích hoạt phóng xạ dựa trên khả năng của các nguyên tố bức xạ các tia hoạt động phóng xạ xác định. Ngoài ra có thể dùng khả năng các nguyên tố phản xạ các tia $\beta$. Sơ đồ thiết bị cho phép thực hiện phép phân tích như vậy có chỉ ra ở hình 4.32.

Mẫu phân tích (1) được chiếu bằng các hạt $\beta$ phát ra từ một mẫu hoạt động phóng xạ (2) được đặt trong một lớp bảo vệ (3). Các tia $\beta$ phản xạ từ mẫu phân tích đi qua kính lọc bằng nhôm (4) cho phép tách ra các tia phản xạ từ các nguyên tố khác nhau và hướng đến máy đếm các hạt $\beta$ (5). Nhờ đồ thị chuẩn có thể dựa vào cường độ bức xạ để xác định hàm lượng các nguyên tố nghiên cứu trong mẫu phân tích.

### 4.4.13. Chuẩn độ hoạt động phóng xạ

Một phương pháp gián tiếp của phân tích kích hoạt hoạt độ phóng xạ được dùng chủ yếu trong hai cách :

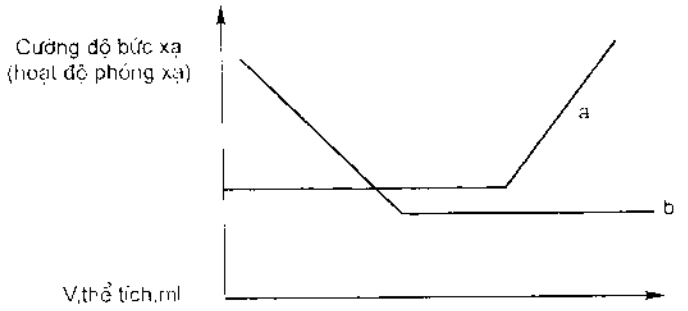
B22.8




HÌNH 4.32. Sơ đồ thiết bị để phân tích kích hoạt hoạt độ phóng xạ
1 – Mẫu phân tích ; 2 – Mẫu hoạt động phóng xạ
3 – Lớp vỏ bảo vệ ; 4 – Kính lọc ; 5 – Máy đếm các phần tử $\beta$

Trong cách thứ nhất người ta chuẩn độ dung dịch chứa ion cần xác định bằng một dung dịch chứa các ion được đánh dấu bằng đồng vị hoạt động phóng xạ, các ion này tạo kết tủa với các ion cần xác định. Vì đồng vị hoạt động phóng xạ đã thêm vào được tách ra cùng với ion cần xác định bằng kết tủa thì hoạt độ của dung dịch không tăng lên.

Sau điểm tương đương khi trong dung dịch xuất hiện một lượng thừa dung dịch chuẩn hoạt động phóng xạ thì hoạt độ của dung dịch tăng. Trên đồ thị thay đổi hoạt độ phóng xạ của dung dịch ta nhận được một điểm uốn đặc trưng, dựa vào đó có thể dễ dàng xác định điểm tương đương (Hình 4.33a).




HÌNH 4.33. Các dạng đồ thị của phép chuẩn độ đo hoạt độ phóng xạ

Trong cách thứ hai của phép chuẩn độ đo hoạt độ phóng xạ người ta thêm một lượng không lớn của đồng vị hoạt động phóng xạ của nguyên tố cần xác định vào dung dịch chuẩn độ để làm chỉ thị. Ở đây dung dịch nhận được một hoạt độ phóng xạ nào đó. Trong quá trình chuẩn độ, ion cần xác định và đồng vị của nó được chuyển vào kết tủa, hoạt độ phóng xạ của dung dịch giảm và sau điểm tương đương trở nên hằng định (hình 4.33b).

Trong cả hai trường hợp việc xác định điểm tương đương không gặp khó khăn. Để cho phép phân tích kích hoạt hoạt động phóng xạ thì nguồn bức xạ hoạt hóa là dụng cụ cơ bản.

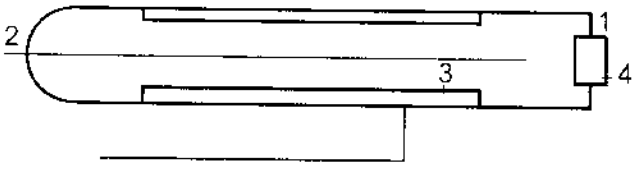
### 4.4.14. Bức xạ hoạt hoá bằng các nguồn có năng lượng lớn

Để hoạt hóa các nguyên tố người ta dùng sự bắn phá chúng bằng các phân tử có năng lượng lớn : các proton, các đetron, các hạt $\alpha$ hay các hạt trung tử.. Nguồn các proton, các đetron với năng lượng lớn được cung cấp bởi các máy gia tốc khác nhau của các hạt tích điện như các xyclotron, các phazotron và các máy khác.

Đặt đối tượng nghiên cứu vào khe của dụng cụ này, qua một thời gian xác định ta nhận được một vật liệu đã hoạt hóa. Để nhận được dòng nơtron dùng hoạt hóa thì người ta dùng nguồn

poloni–berili của các nơtron. Hoạt độ của vật liệu phụ thuộc vào thời gian chiếu và cần phải được chuẩn hóa nghiêm túc khi hoàn thành phép xác định.

Để xác định cường độ bức xạ hoạt động phóng xạ $\beta$ và $\alpha$ người ta dùng máy đếm (Hình 4.34). Giữa ống 1 đặt một điện cực 2, trên mặt trong của ống có điện cực ống 3.



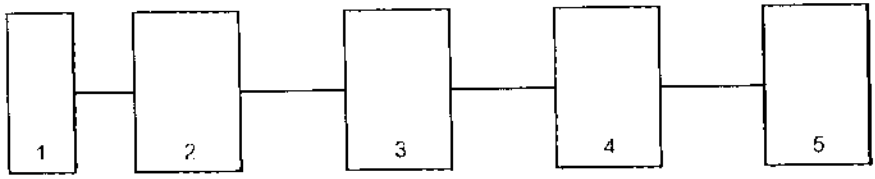

HÌNH 4.34. Máy đếm các bức xạ $\beta$ và $\alpha$
1 – Ống ; 2, 3 – Các điện cực, 4 – Cửa sổ.

Một thế hiệu cao khoảng 100 – 1500V được đặt vào hai điện cực. Trong các điều kiện bình thường trong mạch không có dòng điện chạy qua. Nếu như cửa số 4 có các phần tử $\alpha$ và $\beta$ rơi vào ống thì nó gây ra sự ion hóa khí của ống (khí này được dùng để làm đầy ống), trong mạch xuất hiện xung của dòng điện ghi được bằng máy đếm.

Như vậy có thể tính được số lượng các hạt rơi vào ống từ mẫu nghiên cứu sau một thời gian xác định và xác định được hoạt độ tương đối của mẫu nghiên cứu.

Để nghiên cứu các phổ $\gamma$ người ta dùng các máy phổ $\gamma$, sơ đồ có tính nguyên tắc của một máy như vậy được vẽ ở hình 4.35.

Các tia $\gamma$ rơi vào tinh thể của ống trụ 1, tinh thể này là NaIFe, ZnS–Ag v. v... Các tia $\gamma$ rơi vào tinh thể gây ra sự lóe sáng mà cường độ của nó phụ thuộc vào năng lượng của các tia này. Dòng ánh sáng rơi vào phần electron quang 2 biến thành các xung điện có biên độ khác nhau. Các xung được tăng mạnh trong bộ phận tăng cường 3 và rơi vào máy phân tích



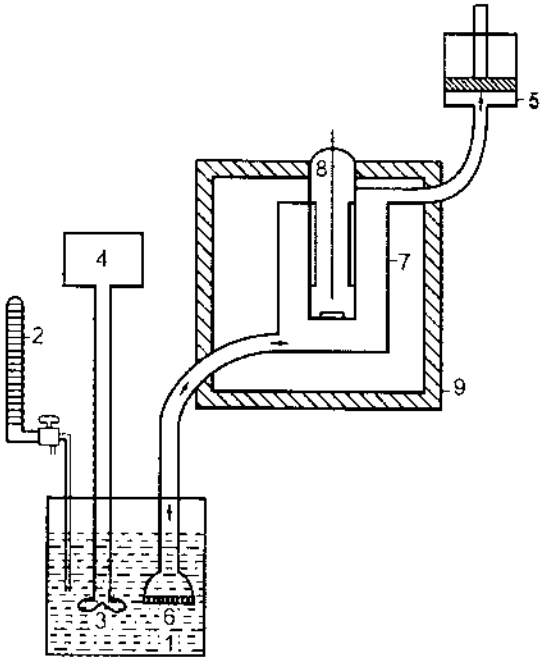

HÌNH 4.35. Sơ đồ dụng cụ để nghiên cứu các phổ $\gamma$
1 – Ống trục ; 2 – Nhân điện tử quang ; 3 – Bộ phận tăng cường ;
4 – Máy phân tích biên độ ; 5 – Cấu trúc đếm.

của các biên độ 4 trong đó xảy ra sự phân chia các xung đi qua theo các biên độ. Tất cả vùng phổ $\gamma$ có thể tách ra trên một loạt các kênh tương ứng với vùng xác định các biên độ này và thực vậy, vùng xác định của năng lượng các tia $\gamma$.

Trong một vài cấu trúc có các kênh đạt được là 200 và nhiều hơn độ rộng của mỗi một kênh tương đương gần 0,05 MeV. Từ máy phân tích các xung rơi vào cấu trúc ghi 5, cấu trúc này ghi số xung trong một đơn vị thời gian đi ra từ kênh tương ứng của máy phân tích. Cộng lại các chỉ số của cấu trúc đếm, ta nhận được phổ $\gamma$ của nguồn được nghiên cứu.

Đối với phép chuẩn độ hoạt động phóng xạ người ta dùng cấu trúc biểu diễn ở hình 4.36.

Dung dịch chuẩn độ được đặt vào bình 1, trong đó từ buret 2 người ta thêm dung dịch chuẩn. Chất lỏng trong bình được khuấy bằng quạt 3 nhờ động cơ 4. Trong quá trình chuẩn độ, dung dịch từ bình để chuẩn độ nhờ bơm 5 qua bản lọc 6 đi vào buồng 7 trong đó có đặt ống đếm 8 ghi hoạt độ phóng xạ của dung dịch. Buồng 7 và ống đếm được đặt vào một vỏ bọc bảo vệ làm bằng chì 9. Sau khi kết thúc đo, dung dịch đã được hút vào được đưa trở lại vào bình để chuẩn độ và sự chuẩn độ lại được tiếp tục. Theo các chỉ số máy tính của ống người ta xây dựng đường cong chuẩn độ trong tọa độ hoạt độ phóng xạ – thể tích của thuốc thử trên đồ thị như đã chỉ ra trên đây, người ta xác định điểm tương đương.




HÌNH 4.36. Sơ đồ thiết bị để chuẩn độ phóng xạ
1 – Bình ; 2 – buret ; 3 – Bộ phận khuấy ; 4 – Động cơ ; 5 – Bơm ;
6 – Bản lọc ; 7 – Buồng ; 8 – Ống đếm ; 9 – Vỏ bọc bằng chì.

Sự nhanh chóng của việc tiến hành đo không có các động tác tách, chia, cô đặc và các động tác khác và cả độ nhạy cao của phương pháp tạo ra khả năng ứng dụng rộng rãi phương pháp phân tích kích hoạt hoạt động phóng xạ hầu như trong tất cả các lĩnh vực của sản xuất.

Bằng phương pháp này có thể xác định phần lớn các nguyên tố của hệ thống tuần hoàn. Trong bảng 4.8 có dẫn ra một số nguyên tố xác định được bằng phương pháp này.

*Bảng 4.8.* MỘT SỐ NGUYÊN TỐ XÁC ĐỊNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP KÍCH HOẠT PHÓNG XẠ

| *Độ nhạy (%)* | *Nguyên tố* |
|---|---|
| $10^{-5}$ - $10^{-6}$ | Ca, Si, S, Fe, Zr, Bi |
| $10^{-6}$ - $10^{-7}$ | Ni, Zn, Ge, Mo, Ag, Cd, Pt, Hg, Ce |
| $10^{-7}$ - $10^{-8}$ | P, Cs, Co, Gd, Sb, Os, Pd |
| $< 10^{-8}$ | Mn, Cu, In, W, Au, Sm |

### 4.4.15. Phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp kích hoạt nơtron (NAA = Neutron Activation Analyse)

Để minh họa một phương pháp áp dụng phép phân tích kích hoạt phóng xạ, ở đây trình bày phương pháp phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp kích hoạt nơtron (NAA).

Đây là phương pháp phân tích vật lí có khả năng xác định nhanh với độ nhạy cao tất cả các nguyên tố đất hiếm (NTĐH).

Một trong các ưu điểm của phương pháp là dùng mẫu nguyên khai mà không cần phải xử lí hóa học. Trong trường hợp độ nhạy thấp thì mẫu có thể được xử lí sơ bộ.

Tuy nhiên phương pháp này có độ chính xác không cao, nhất là trong vùng nồng độ rất thấp. Phương pháp NAA dựa trên phản ứng hạt nhân giữa bia và mẫu cần phân tích với dòng nơtron sinh ra từ các lò phản ứng hạt nhân hoặc nguồn đồng vị phát nơtron.

Nguyên tố cần phân tích sau khi tương tác với nơtron sẽ tạo ra các đồng vị mới có tính phóng xạ. Hoạt độ phóng xạ của đồng vị tạo thành sau phản ứng với thời gian chiếu t tỉ lệ thuận với hàm lượng của nguyên tố cần xác định trong mẫu, tiết diện phản ứng và mật độ dòng nơtron theo công thức :

$$A_o = \frac{6{,}02 \cdot 10^{73} \cdot m_X \cdot K \cdot \sigma \cdot F_o}{Am} \left[ 1 - \exp\left( - \frac{0{,}693 \cdot t_1}{P_{1/2}} \right) \right]$$

trong đó : $A_o$ – Hoạt độ phóng xạ của mẫu sau khi chiếu (Bq)

Am – Số khối của nguyên tố cần phân tích

$m_x$ – Khối lượng của nguyên tố cần xác định (g)

K – Hàm lượng tương đối của đồng vị bị kích thích trong nguyên tố (%)

$\sigma$ – Tiết diện phản ứng (Bar, 1 Bar = $10^{-24}cm^2$)

$F_o$ – Mật độ dòng chiếu (hạt/$cm^2$.giây)

$t_1$ – Thời gian chiếu (giây)

$P_{1/2}$ – Chu kì bán phân hủy (giây)

Để có kết quả đo ổn định, tránh phải xác định trực tiếp các thông số trên, người ta thường sử dụng kĩ thuật chiếu đồng thời mẫu phân tích và một loạt mẫu chuẩn có thành phần tương tự và đo so sánh.

Phương pháp này đạt độ chính xác ± 10% và độ nhạy đối với NTĐH là $10^{-8}$ – $10^{-10}$. Khi mật độ dòng $F_o$ = $10^{13}$ nơtron/$cm^2$.giây.

Để nhận được kết quả phân tích tốt người ta thường chiếu mẫu ở các chế độ khác nhau. Chiếu nhanh và phân tích nhanh các nguyên tố có đồng vị "sống" ngắn, chiếu với thời gian dài và sau đó làm lạnh mẫu để phân tích các nguyên tố có đồng vị "sống" lâu.

Khi kết hợp phân chia đồng vị bằng các cột sắc kí cao áp và các đầu đo có độ phân giải cao như GeHp thì có thể xác định được cả 14 NTĐH trong tất cả các loại mẫu.

Khó khăn gặp phải khi phân tích các NTĐH trong quặng nguyên khai là hàm lượng của các nguyên tố nằm trong một dải rộng.

Ví dụ như quặng Monazit, Basnerit hàm lượng của Xeri trong tổng đất hiếm từ 30 – 50%, trong khi đó hàm lượng của các NTĐH nhóm Ytri lại rất nhỏ (Lu ∽ $10^{-3}$%). Thêm vào đó tiết diện phản ứng và thời gian bán phân hủy của các NTĐH lại rất khác nhau.

Ví dụ : Xeri có tiết diện phản ứng là 0,7 Bar, Gd chỉ là $4,4.10^{-4}$ Bar. Chính vì vậy việc chọn chế độ chiếu thích hợp đối với các mẫu cụ thể là rất cần thiết nhằm đảm bảo nhận được kết quả phân tích có độ chính xác cao.

Ở Việt Nam phương pháp này đang được sử dụng tại Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt với hệ thống mẫu chuẩn và các thiết bị đo đồng bộ do IAEA cung cấp.

*Chương V*

# CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH, PHÂN CHIA CÁC CHẤT BẰNG CHIẾT VÀ SẮC KÍ

Các tính chất vật lí và hóa học của các chất mà các phương pháp phân tích dùng làm cơ sở thường ít khi chọn lọc. Do có cùng những tính chất nhưng lại đặc trưng cho nhiều hợp chất do vậy trong thực hành phép phân tích định lượng, việc loại bỏ các chất cản trở phép phân tích là một nguyên tắc chứ không phải là một ngoại lệ.

Để loại bỏ ảnh hưởng của các chất gây ảnh hưởng cho phép xác định phân tích thường dùng hai phương pháp. Phương pháp thứ nhất là thay đổi hệ với mục đích ngăn ngừa sự tham gia của chất có xu hướng gây khó khăn trong giai đoạn đo. Tất nhiên sự thay đổi này không được ảnh hưởng lên chất cần xác định. Ở đây người ta thường đưa một thuốc thử tạo phức vào trong hệ có phản ứng chọn lọc với chất cản trở. Ví dụ trong phép xác định đồng bằng phương pháp iôt có thể làm cho Fe(III) không phản ứng với iot bằng cách liên kết nó vào phức florua hay phức photphat ; florua và photphat không gây ảnh hưởng lên phản ứng oxi hóa iođua bởi đồng (II). Việc đưa các thuốc thử để loại bỏ tác dụng cản trở của các tạp chất được gọi là *phép che dấu* (che dấu). Trong các phần trước có đưa ra nhiều ví dụ của các chất che dấu.

Phương pháp thứ hai là tách vật lí chất cản trở khỏi chất cần xác định. Trong chương này ta sẽ xét các phương pháp khác nhau của việc tiến hành các phép phân chia như vậy (1,8, 17).

## 5.1. BẢN CHẤT CỦA QUÁ TRÌNH PHÂN CHIA (TÁCH)

Sự phân bố các cấu tử của hỗn hợp giữa hai pha, sau đó tách các pha này một cách cơ học khỏi nhau là chung cho tất cả các phương pháp phân chia (tách)*. Sự phân chia (tách) có thể thực hiện được nếu như tỉ số giữa các số lượng của một cấu tử nào đó trong mỗi một pha (*hệ số phân bố*) khác đáng kể với tỉ số này đối với cấu tử thứ hai. Hiển nhiên rằng tính phức tạp của quá trình tách như vậy được xác định bằng sự khác nhau trong các hệ số phân bố của hai cấu tử.

Nếu sự khác nhau lớn thì chỉ cần một lần tách. Ví dụ để tách ion clorua khỏi nhiều anion khác chỉ cần kết tủa một lần bằng ion bạc. Trong trường hợp này tỉ số lượng các ion clorua trong pha rắn so với lượng của nó ở trong cân bằng trong dung dịch nước là rất lớn, trong lúc đó thì các tỉ số tương tự ví dụ đối với các ion nitrat hay peclorat thì tiến đến không.

Tình hình cũng trở nên phức tạp nếu như hệ số phân bố của một trong các cấu tử thực tế bằng không như trong ví dụ đã dẫn, còn hệ số phân bố của cấu tử còn lại không thật lớn. Trong trường hợp này phải cần đến quá trình nhiều lần tách. Sự chiết uran (VI) bằng ete từ dung dịch nước của $HNO_3$. Mặc dầu hệ số phân bố ở một lần chiết chỉ bằng một nhưng có thể tách U(VI) từ dung dịch nước bằng cách chiết triệt để, lặp lại bằng những phần ete mới.

Đặc biệt phức tạp là quá trình phân chia của các chất mà các hệ số phân bố của nó khác không và có đại lượng gần như nhau. Trong trường hợp này cần phải dùng đến sự tách từng phần nhiều lần tách. Về bản chất thì không có sự khác nhau có tính nguyên tắc trong kĩ thuật phân chia nhiều lần và một lần. Cả hai cách phân chia này được dựa trên sự khác nhau trong các hệ số phân bố của chất tan trong hai pha. Tuy nhiên cần tính đến hai yếu tố làm cho sự tách từng phần trở thành

* Có các phương pháp tách được thực hiện trong hệ một pha, ví dụ phương pháp điện di.

một phương pháp phân chia hiệu quả nhất. Thứ nhất làm tăng lên đáng kể thời gian tiếp xúc hai pha, thứ hai, trong quá trình tách từng phần cả hai pha được đổi mới. Sự đổi mới cả hai pha là một đặc điểm đặc trưng của sự tách từng phần so với sự chiết triệt để, mặc dầu trong trường hợp chiết triệt để cũng đảm bảo cho nhiều lần tiếp xúc giữa các pha, nhưng chỉ đổi mới có một pha.

– *Các sai số xuất hiện trong quá trình phân chia*

Sự phân chia chủ yếu được dựa trên các quá trình cân bằng, do vậy, sự tách hoàn toàn tạp chất khỏi chất cần xác định là không thể thực hiện được về nguyên tắc. Trong trường hợp tốt nhất người ta thành công trong việc làm giảm nồng độ của tạp chất đến một mức cho phép xác định. Ngoài ra việc mất mát chất cần xác định trong quá trình phân chia cần phải nhỏ hơn sai số phân tích cho phép. Trong bất kì một phép phân chia nào cũng cần lưu ý hai yếu tố :

1. Sự tách hoàn toàn chất cần xác định,

2. Mức độ tách nó ra khỏi hợp chất không mong muốn.

Hai yếu tố này về mặt đại số được thể hiện qua các *yếu tố tách Q*.

Ví dụ, nếu x là lượng chất phân tích X nhận được sau lúc tách và $x_0$ – lượng chất X trong mẫu ban đầu, yếu tố tách được thể hiện như sau :

$$Q_x = \frac{x}{x_0} \qquad (5.1)$$

Tỉ số này cần phải càng gần 1 càng tốt.

Tương tự, tỉ số này đối với cấu tử không mong muốn Y cần được viết :

$$Q_y = \frac{y}{y_0} \qquad (5.2)$$

Ở đây $y_0$ và y là lượng ban đầu và lượng cuối cùng của cấu tử này. $Q_y$ càng nhỏ thì quá trình phân chia càng hoàn toàn.

Sự tách không hoàn toàn chất X luôn luôn dẫn đến sai số âm. Sai số liên quan đến sự loại bỏ không hoàn toàn Y sẽ dương nếu như khi có chất này thì kết quả đo tăng lên và sẽ âm nếu như kết quả đo giảm đi. Để giải thích các sai số này người ta giả thiết rằng phép phân tích được dựa trên phép đo một đại lượng nào đó M tỉ lệ thuận với lượng x và y trong dung dịch (M có thể là khối lượng, thể tích, mật độ quang, dòng khuếch tán v.v..). Trong trường hợp này có thể viết :

$$M_x = k_x.x \qquad (5.3)$$

$$M_y = k_y.y \qquad (5.4)$$

Ở đây $k_x$ và $k_y$ là các hằng số tỉ lệ thuận với độ nhạy của phép đo của mỗi một cấu tử ($k_y$ - đại lượng âm nếu Y giảm độ nhạy của phép đo X).

Nếu như có mặt hai hợp chất X và Y thì có thể biểu diễn đại lượng M ở dạng một tổng các bình phương của mỗi hợp chất :

$$M = M_x + M_y \qquad (5.5)$$

Ta kí hiệu đại lượng đo được khi không có Y qua $M_o$, lúc đó :

$$M_o = k_x \cdot x_o \qquad (5.6)$$

Thực vậy khi có X và Y có thể biểu diễn sai số tương đối gây ra do quá trình phân chia như sau :

$$\text{Sai số tương đối liên quan đến sự phân chia} = \frac{M - M_o}{M_o} \qquad (5.7)$$

Thay các phương trình từ (5.3) đến (5.6) vào phương trình (5.7).

$$\text{Sai số tương đối} = \frac{k_x \cdot x + k_y \cdot y - k_x \cdot x_o}{k_x \cdot x_o}$$

Việc giải tổ hợp phương trình nhận được và phương trình (5.1) và (5.2) cho ta :

$$\text{Sai số tương đối} = \frac{k_x \cdot Q_x \cdot x_o + k_y \cdot Q_y \cdot y_o - k_x \cdot x_o}{k_x \cdot x_o}$$

Có thể cấu tạo lại biểu thức này :

$$\text{Sai số tương đối} = (Q_x - 1) + \frac{k_y \cdot y_o}{k_x \cdot x_o} \cdot Q_y \qquad (5.8)$$

Số hạng thứ nhất trong phương trình (5.8) phản ánh sai số có liên quan đến sự mất chất x, trong quá trình phân chia. Như vậy nếu trong quá trình phân chia đã tách ra 99% chất X, ($x/x_o = Q_x = 0,99$) thì sai số tương đối gây ra bởi nguồn này bằng -0,01 hay -1%.

Số hạng thứ hai trong phương trình (5.8) có liên quan đến sai số xuất hiện khi loại trừ Y không hoàn toàn trong quá trình phân chia. Đại lượng của sai số này được xác định không chỉ bằng yếu tố tách $Q_y$ mà còn tỉ số $y_o$ và $x_o$ trong mẫu. Ví dụ, để tách vi lượng của hợp chất cần xác định X khỏi cấu tử vĩ mô Y thì yếu tố tách cần phải đủ lớn. Tình trạng này thường gặp khi xác định các vết khi mà tỉ số $y_o$ và $x_o$ trong mẫu ban đầu đạt được các đại lượng cỡ $10^6$ và $10^7$.

Sai số xuất hiện khi phân chia cũng phụ thuộc vào độ nhạy tương đối của phép đo M của cả hai hợp chất ($k_y/k_x$). Nếu như sự có mặt của Y không ảnh hưởng quá mạnh lên phép đo (có nghĩa là giá trị $k_y$ nhỏ) thì việc phân chia tương đối không hoàn toàn có thể không phản ánh lên kết quả của phép phân tích. Ngược lại, nếu độ nhạy của phép đo X và Y giống nhau thì đòi hỏi một sự phân chia hoàn toàn hơn.

## 5.2. SỰ PHÂN CHIA BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

Sự khác nhau về độ tan các hợp chất các nguyên tố được xác định và không mong muốn làm cơ sở cho tất cả phép phân chia bằng phương pháp kết tủa. Khả năng lí thuyết và các điều kiện phân chia hiệu quả chủ yếu được xác định bằng các đại lượng tích số tan. Đáng tiếc là kết quả và sự không thành công trong việc phân chia bằng phương pháp kết tủa phụ thuộc vào nhiều yếu tố mà ảnh hưởng của chúng hiện nay không thể dự

đoán lí thuyết được. Trước đây có chỉ ra rằng sự nhiễm bẩn đáng kể kết tủa có thể gây ra bởi sự cộng kết của tạp chất không mong muốn, mặc dầu tích số tan của hợp chất được cộng kết còn chưa đạt được. Đúng như vậy thì tốc độ của quá trình kết tủa hoàn toàn thỏa mãn trong các mốc quan hệ khác lại quá nhỏ làm cho phép phân chia bằng phương pháp này lại trở nên không hợp lí. Cuối cùng, nếu kết tủa tạo ra ở dạng vô định hình thì sự đông tụ của nó xảy ra chậm và gây ra những khó khăn. Vấn đề cuối cùng có một ý nghĩa đặc biệt khi tách một lượng không lớn pha rắn.

Đối với phép phân tích định lượng các chất vô cơ, người ta dùng nhiều chất kết tủa, ở đây sẽ xét một số chất kết tủa hay dùng nhất.

*1. Các sự phân chia ở độ axit được khống chế*

Độ tan của các hiđroxit, các oxit bị thủy phân và các axit của các nguyên tố khác nhau thì khác nhau đáng kể. Ngoài ra, có thể thay đổi nồng độ ion hiđro và nồng độ ion hiđroxit lớn hơn $10^{15}$ lần và dễ dàng điều chỉnh chúng nhờ các dung dịch đệm. Do vậy mà các phép phân chia dựa trên sự điều chỉnh pH dễ dàng được thực hiện. Trên thực tế thì các phương pháp này có thể phân làm 3 nhóm :

a) Sự phân chia trong các dung dịch tương đối đặc của các axit mạnh.

b) Sự phân chia khi có các dung dịch đệm với các giá trị pH trung gian.

c) Sự phân chia trong các dung dịch tương đối đặc của kali hay natri hiđroxit.

*- Sự phân chia bằng dung dịch các axit mạnh*

Một số nguyên tố khi xử lí bằng các dung dịch đặc của các axit vô cơ bị kết tủa ở dạng các oxit thủy phân ít tan. Những kết tủa này thường được tạo ra trong quá trình hòa tan mẫu và như vậy sẽ bị loại trừ trong giai đoạn đầu của phép phân tích. Vonfam (VI), tantan (V), niobi (V) và silic (IV) được kết

822.822

tủa ở dạng các oxit khi có các axit như cloric, clohiđric, nitric. Các oxit axit của antimon (Sb) và thiếc chỉ tạo được khi có axit cloric và nitric.

Mangan có thể được tách ra ở dạng đioxit bằng cách đun nóng dung dịch mangan clorua hay mangan (II) nitrat khi có chất oxi hóa, ví dụ như kali clorat.

*+ Sự kết tủa của các oxit bazơ từ các dung dịch đệm*

Trong bảng 5.1 có dẫn ra các giá trị pH bắt đầu kết tủa của một số oxit thủy phân từ các dung dịch nước ; Để kết tủa hoàn toàn cần một vài giá trị cao hơn. Từ các số liệu này ta rút ra rằng có thể thực hiện nhiều phép phân chia bổ ích bằng cách giữ pH ở mức đã tính trước nhờ các hỗn hợp đệm.

Tuy nhiên nhiều phép phân chia hình như không thể thực hiện được nếu chỉ dựa trên các số liệu của bảng 5.1.

***Bảng 5.1.*** CÁC GIÁ TRỊ pH KẾT TỦA CỦA MỘT SỐ OXIT THỦY PHÂN (a)

| *pH* | *Ion kim loại* |
|---|---|
| 11 | Mg(II) |
| 9 | Ag(I), Mn (II), La, Hg(II) |
| 8 | Ce(III), Co (II), Ni (II), Cd, Pr, Nd, Y |
| 7 | Sm, Fe(II), Pb |
| 6 | Zn, Be, Cu, Cs (III), |
| 5 | Al |
| 4 | U(VI), Th |
| 3 | Sn(II), Zr, Fe (III) |

(a) : Theo Britton H.T.S. J.Chem.Soc. 127, 2157 (1925)

Các oxit thủy phân được kết tủa ở dạng các gel bị nhiễm bẩn mạnh bởi các tạp chất hấp phụ, do vậy để phân chia thành công có thể cần phải dùng đến một vài lần kết tủa lại. Ngoài ra, các hợp chất tan nhiều hơn có thể rơi vào kết tủa do sự quá bão hòa cục bộ của dung dịch bởi các ion hiđroxil khi thêm các bazơ. Những hợp chất như vậy thường bị hòa tan khó khăn

hay không hoàn toàn, điều đó làm giảm hiệu quả của việc phân chia. Nhiều nhược điểm đã nói có thể được loại trừ bằng cách tiến hành kết tủa từ dung dịch đồng nhất.

Thường thì người ta tiến hành tách sắt, crom, nhôm và titan khỏi mangan (II) và các hidroxit các kim loại kiềm thổ nhờ dung dịch đệm có chứa amoniac và amon clorua. Đồng, kẽm, niken và coban còn lại trong dung dịch ở dạng các phức amoniacat bền. Trong các điều kiện này thường tạo được các kết tủa keo mà việc xử lí tiếp tục với các kết tủa này sẽ gặp khó khăn. Ngoài ra chúng có xu hướng hấp phụ một lượng đáng kể các ion lạ do kết quả sự hấp phụ bề mặt.

Các kết quả tốt hơn trong việc tách sắt, nhôm và crom khỏi các ion điện tích +2 nhận được trong trường hợp kết tủa các oxit thủy phân từ các dung dịch tương đối axit. Để dùng cho mục đích này người ta sử dụng rộng rãi *phương pháp axetat*, trong đó giá trị pH được duy trì nhờ dung dịch đệm được điều chế từ axit axetic và amon axetat. Người ta cũng đưa ra các đệm axit khác nữa, trong số đó có đệm axit benzoic – benzoat, axit fomic – fomiat và axit xitric.

*+ Sự phân chia bằng các dung dịch bazơ mạnh*

Một vài nguyên tố lưỡng tính trong các dung dịch bazơ mạnh khi có các chất oxi hóa ví dụ $H_2O_2$ tan được hoàn toàn và có thể được tách khỏi các ion tạo được các kết tủa trong các điều kiện này. Kẽm, crom, vanađi và uran thuộc nhóm các nguyên tố hòa tan ; sắt, coban, niken và các nguyên tố đất hiếm tạo được các kết tủa.

*2. Sự phân chia ở dạng các sunfua*

Các cation kim loại trừ các kim loại kiềm và kiềm thổ tạo được các sunfua ít tan. Phương pháp phân chia dựa trên sự kết tủa các sunfua được ứng dụng rộng rãi vì độ tan của chúng khác nhau mạnh và dễ dàng tạo ra nồng độ ion sunfua cần thiết ở trong dung dịch nước bằng cách điều chỉnh pH. Thuận lợi hơn nên kết tủa các sunfua từ dung dịch đồng nhất trong đó ion sunfua nhận được bằng cách thủy phân thioaxetamit

Trong [1] đã xét cách tính lí thuyết có liên quan với ảnh hưởng của các cân bằng ion lên độ tan của các sunfua. Tuy nhiên thường thì những tính toán như vậy không cho phép đưa ra những kết luận đúng đắn so với các điều kiện phân chia do sự cộng kết và do tốc độ tạo ra một số dạng sunfua nhỏ. Do vậy người ta chọn các điều kiện kết tủa bằng thực nghiệm.

***Bảng 5.2.*** DIỀU KIỆN CỦA CÁC PHÉP PHÂN CHIA ĐÃ BIẾT BẰNG $H_2S$ Ở GIÁ TRỊ pH ĐƯỢC KHỐNG CHẾ

| *Nguyên tố* | *Điều kiện kết tủa (a)* | *Các điều kiện ở đấy sự kết tủa không xảy ra (a)* |
|---|---|---|
| Hg(II), Cu (II), Ag(I) | 1,2,3,4 | - |
| As(V), As(III), Sb(V), Sb (III) | 1,2,3 | 4 |
| Bi(III), Cd(II), Pb(II), Sn(II) | 2,3,4 | 1 |
| Sn(IV) | 2,3 | 1, 4 |
| Zn (II), Co(II), Ni(II) | 3, 4 | 1,2 |
| Fe (II), Mn(II) | 4 | 1,2,3 |

(a) : 1 – 3M HCl, 2 – 0,3M HCl, 3 – Hỗn hợp đệm axetat với pH = 6, 4 – Hỗn hợp đệm $NH_3$ và $(NH_4)_2S$ với pH = 9

### *3. Các chất kết tủa vô cơ khác*

Các chất kết tủa vô cơ khác được dùng để phân chia ít hơn nhiều so với các chất kết tủa đã mô tả. Độ chọn lọc của các ion như photphat, cacbonat và oxalat như là chất kết tủa các cation khá thấp do vậy thường phải có sự tách sơ bộ.

Các ion clorua và sunfat có các tính chất chọn lọc khá cao. Các clorua được dùng để tách bạc khỏi phần lớn các kim loại khác trong lúc đó thì các sunfat thường được dùng để tách nhóm các kim loại như chì, bari và stronti.

### *4. Các chất kết tủa hữu cơ*

Trong [1] đã xét các thuốc thử hữu cơ chọn lọc để tách các ion vô cơ khác nhau. Một số chất kết tủa hữu cơ, ví dụ như

dimetylglyoxim rất quý vì chúng có độ chọn lọc cao, chỉ tạo được kết tủa với một vài ion kim loại. Những chất kết tủa hữu cơ khác, ví dụ như 8–oxi quinolin thì tạo được các hợp chất ít tan với một số lớn các cation. Độ tan của các 8–oxiquinolinat khác nhau nhiều, do vậy bằng cách điều chỉnh nồng độ chất kết tủa có thể đạt được một sự phân chia có hiệu quả. Ví dụ như khi kết tủa bằng các ion sunfua thì người ta giữ nồng độ chất kết tủa bằng cách duy trì pH ở một giá trị xác định.

*5. Sự tách một lượng vết các chất*

Khi xác định các lượng vết thường xuất hiện nhu cầu cần tách những lượng nhỏ cấu tử vi lượng khỏi cấu tử đa lượng. Mặc dầu quá trình kết tủa là cơ sở phân chia nhưng phương pháp làm việc khác với phương pháp tách những lượng lớn của chất cần xác định.

Khi tách định lượng các lượng vết các nguyên tố thì xuất hiện nhiều khó khăn, thậm chí nếu sự mất do sự hòa tan không lớn. Thứ nhất sự tạo ra kết tủa có thể chậm lại do sự quá bão hòa, thứ hai sự đông tụ các lượng không lớn của chất trong trạng thái keo thường khó khăn. Ngoài ra có thể có sự mất đáng kể một phần của kết tủa khi lọc. Có thể giảm đến tối thiểu sự phức tạp này bằng cách thêm vào dung dịch một lượng không lớn một ion nào đó cũng tạo ra kết tủa với thuốc thử. Kết tủa nhận được khi thêm một ion khác và dùng để tách cấu tử vi lượng từ dung dịch được gọi là *chất góp*. Ví dụ để tách mangan trong dạng đioxit mangan (IV) ít tan người ta thường thêm sắt (III). Ngay cả một lượng rất nhỏ của đioxit cũng được kết tủa với hiđroxit sắt (III). Chỉ một vài microgam của titan có thể được loại bỏ từ một thể tích lớn của dung dịch bằng cách thêm ion nhôm (III) và amoniac.

Trong trường hợp này oxit nhôm bị thủy phân được dùng làm chất góp. Sunfua đồng thường được dùng làm chất góp lượng vết của kẽm và chì. Nhiều ví dụ khác của việc ứng dụng

các chất góp được mô tả bởi Xendel (Xendel E. "Các phương pháp so màu xác định lượng vết các kim loại", M, "Mir", 1964).

Hiển nhiên rằng cơ chế hoạt động của chất góp là khác nhau trong từng trường hợp. Có khi đây là sự chiếm cơ học đơn giản các vết của các kết tủa. Trong các trường hợp khác thì quá trình có thể bao gồm sự kết tủa theo cấu tử vi lượng hoặc theo cơ chế hấp phụ hoặc theo cơ chế tạo ra các tinh thể hỗn hợp của chất góp và nguyên tố được cộng kết.

Hiển nhiên là chất góp không được ảnh hưởng đến các kết quả của phép xác định cấu tử vi lượng từ phương pháp đã chọn.

*6. Sự phân chia bằng phương pháp kết tủa điện phân*

Người ta dùng rộng rãi phương pháp kết tủa điện phân để phân chia. Trong trường hợp này nguyên tố dễ bị khử hơn cho dù cấu tử cần xác định hay cấu tử cản trở của hỗn hợp cũng đều được tách ra ở dạng của pha thứ hai. Phương pháp đặc biệt có hiệu quả nếu thế của điện cực làm việc được khống chế ở giá trị đã tính trước [1].

Để loại bỏ nhiều ion kim loại từ dung dịch phân tích người ta dùng rộng rãi điện cực thủy ngân. Về nguyên tắc, các kim loại dễ bị khử hơn kẽm được tách ra trên thủy ngân, trong lúc đó thì các ion của các kim loại như nhôm, berili và cả các ion kim loại kiềm và kiềm thổ vẫn còn lại trong dung dịch. Thế cần để giảm nồng độ ion kim loại cho đến một mức mong muốn dễ dàng được tính từ các số liệu cực phổ.

## 5.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHIẾT [1, 5, 17, 19, 21, 22]

Sự phân bố một chất tan giữa hai pha lỏng không trộn lẫn là một quá trình cân bằng, quá trình này được mô tả nhờ định luật tác dụng khối lượng. Các phương pháp chiết của sự phân chia được dựa trên những sự khác nhau lớn của các hằng số chiết các chất tan. Người ta dùng rộng rãi sự chiết để phân chia các cấu tử của các hệ hữu cơ. Ví dụ, các axit cacboxilic

dễ dàng được tách ra từ các dẫn xuất của phenol bằng cách chiết bằng dung dịch nước loãng của natri hiđrocacbonat *từ dung dịch không nước của mẫu*. Các axit cacboxilic được chuyển gần như hoàn toàn vào pha nước, trong lúc đó thì các dẫn xuất của phenol vẫn còn lại trong pha hữu cơ.

Các phương pháp chiết cũng rất bổ ích khi phân chia các vật liệu vô cơ. Ví dụ các nitrat, clorua và thioxianua của nhiều cation kim loại dễ dàng được chiết bằng các dung môi hữu cơ, điều đó cho phép tách các cation này khỏi các muối không chiết được. Ngoài ra, các thuốc thử hữu cơ tạo chelat chuyển nhiều cation vô cơ vào các hợp chất dễ dàng được chiết bằng các dung môi hữu cơ. Việc tổ hợp sự tạo phức chelat chọn lọc và chiết chọn lọc cho phép thực hiện nhiều phép phân chia quan trọng.

### 5.3.1. Lí thuyết

Sự phân bố chất tan giữa hai chất lỏng không trộn lẫn tuân theo *định luật phân bố*. Nếu giả thiết rằng chất tan A được phân bố giữa pha nước và pha hữu cơ, có thể viết phản ứng cân bằng ở dạng sau :

$$A_{nước} \rightleftharpoons A_{h.cơ}$$

Ở đây kí hiệu nước và h.cơ tương ứng với các pha nước và pha hữu cơ. Trong trường hợp lí tưởng tỉ số các hoạt độ của chất A trong cả hai pha sẽ là đại lượng hằng định không phụ thuộc vào lượng chung A, có nghĩa ở một nhiệt độ đã cho :

$$K = \frac{[A_{h.cơ}]}{[A_{nước}]} \qquad (5.9)$$

Ở đây hằng số cân bằng K là *hằng số phân bố*. Trong biểu thức (5.9) có các hoạt độ chất A, nhưng thường có thể thay hoạt độ bằng các nồng độ mà không phạm sai số lớn. Thường thì đại lượng K gần bằng tỉ số các độ tan của chất A trong mỗi dung môi.

Trong một số hệ thì chất tan có mức độ liên hợp khác nhau trong cả hai pha ; trong trường hợp này thiết lập cân bằng :

$$x(A_y)_{nước} \rightleftharpoons y(A_x)_{h.cơ}$$

và hằng số phân bố có dạng :

$$K = \frac{[(A_x)_{h.cơ}]^y}{[(A_y)_{nước}]^x}$$

Các biểu thức tương tự biểu thức này được dùng khi mô tả cách xử sự của các hệ đơn giản trong đó chất hòa tan tồn tại trong hai pha trong cùng một dạng. Tuy nhiên thường thì sự chiết được kèm theo các quá trình liên hợp và phân li trong một pha hay trong cả hai pha. Ví dụ : khi chiết phức chelat cần tính đến sự phân li phức chelat trong pha nước. Nếu A là chelat chiết được, M và X là các ion kim loại và thuốc thử chelat tương ứng thì cân bằng bổ sung cần được viết như sau :

$$A_{nước} \rightleftharpoons M_{nước} + X_{nước}$$

Đối với cân bằng này :

$$K_{không\ bền} = \frac{1}{K_{bền}} = \frac{[M_{nước}][X_{nước}]}{[A_{nước}]}$$

Thực vậy, nồng độ của chất trong pha hữu cơ sẽ phụ thuộc thêm vào hằng số bền của phức trong nước và nồng độ của thuốc thử chelat.

Nếu biết được hệ số phân bố người thực nghiệm có khả năng xác định các điều kiện thực nghiệm của sự chuyển chất tan từ một dung môi vào một dung môi khác.

Ví dụ ta xét một hệ đơn giản chính xác được mô tả bằng phương trình (5.9)*. Tiếp tục, giả thiết rằng ta có $V_{nước}$, ml

* Trong các tính toán dẫn ra ở dưới đây có thể đưa vào các sự thay đổi tương ứng chỉ ra các cân bằng khác (Laitinen G.A.Phân tích hóa học, M. "Hóa học", 1966).

của dung dịch nước chứa a milimol chất A, người ta chiết chất này bằng một thể tích $V_{h.cơ}$, ml của một dung môi hữu cơ không trộn lẫn. Khi cân bằng, $x_1$ milimol chất A còn lại trong lớp nước, như vậy :

$$[A_{nước}] = \frac{x_1}{V_{nước}}$$

Từ đó ta rút ra rằng :

$$[A_{h.cơ}] = \frac{(a - x_1)}{V_{h.cơ}}$$

Thay vào phương trình (5.9) và tổ hợp lại, ta có :

$$x_1 = \left(\frac{V_{nước}}{V_{h.cơ}K + V_{nước}}\right) . a \qquad (5.10)$$

Số milimol $x_2$ còn lại sau lần chiết thứ hai chính bằng một thể tích như vậy của dung môi :

$$x_2 = \left(\frac{V_{nước}}{V_{h.cơ}K + V_{nước}}\right) . x_1$$

Thay biểu thức này vào phương trình (5.10), ta có :

$$x_2 = \left(\frac{V_{nước}}{V_{h.cơ}K + V_{nước}}\right)^2 . a$$

Sau n lần chiết thì số milimol của chất còn lại được biểu diễn như sau :

$$x_n = \left(\frac{V_{nước}}{V_{h.cơ} . K + V_{nước}}\right)^n . a \qquad (5.11)$$

Ví dụ 1 : Hằng số phân bố của iot giữa $CCl_4$ và nước bằng 85. Hãy tính milimol $I_2$ còn lại trong 100 ml dung dịch với

nồng độ ban đầu $1,00.10^{-3}$M sau khi chiết bằng hai lần với lượng $CCl_4$ là 50ml.

$$a = 100ml.1,00.10^{-3} \text{ milimol/ml} = 0,100 \text{ milimol}$$

$$x_2 = \left(\frac{100ml}{50ml.85 + 100ml}\right)^2 . 0,100milimol = 5,28.10^{-5} \text{ milimol}$$

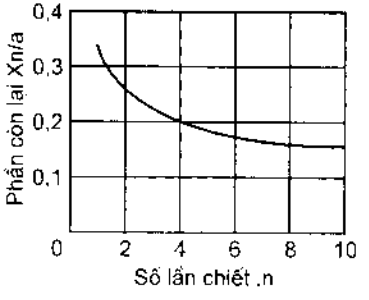
Như vậy sau hai lần chiết lượng $I_2$ trong dung dịch nước cần phải bị giảm đi từ 0,1 đến $5,28.10^{-5}$ milimol.

Ví dụ 2 : Hãy tính số milimol $I_2$ còn lại trong dung dịch nước (xem ví dụ trước đây) sau khi chiết từng phần $CCl_4$ bằng một thể tích 100 ml chứ không phải bằng hai phần là 50ml.

$$x_1 = \frac{100}{100.85 + 100} . 0,1 = 1,16.10^{-2}.0,1 = 1,16.10^{-3}\text{milimol}$$

Trong trường hợp này sau một lần chiết bằng một thể tích lớn $CCl_4$, trong lớp nước còn lại lượng $I_2$ lớn hơn 20 lần so với khi chiết hai lần bằng 50ml dung môi (thể tích dung môi nhỏ hơn hai lần).

Trên hình (5.1) có chỉ ra rằng tính hiệu quả của sự chiết nhiều lần giảm nhanh khi tăng số lần chiết. Rõ ràng rằng chia dung môi chiết nhiều hơn 5 hay 6 lần là không hợp lí.

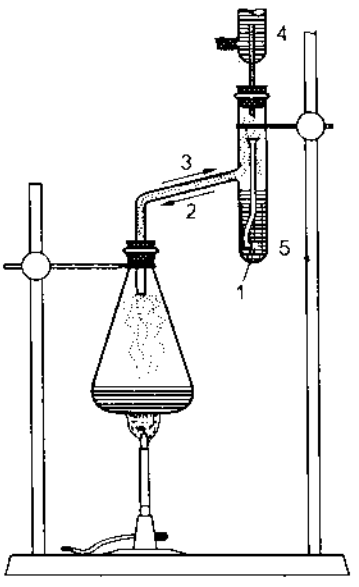



HÌNH 5.1. Đường cong xây dựng theo phương trình (5.11) với giả thiết rằng K = 2, $V_{nước}$ = 100 và thể tích chung của dung môi hữu cơ bằng 100, có nghĩa $V_{h.cơ}$ = 100/n

### 5.3.2. Các dạng của các quá trình chiết

– *Chiết đơn giản :* Sự phân chia bằng cách chiết có thể là một thao tác đơn giản nếu như hằng số phân bố của một trong các cấu tử đủ lớn (cỡ 10 hay hơn), còn hằng số phân bố của cấu tử kia đủ nhỏ. Các hằng số phân bố khác nhau như thế

nào phụ thuộc vào các điều kiện đã được xét đến trong phần này. Thực tế, sự phân chia có thể thực hiện được nếu như hằng số phân bố thứ hai dao động trong khoảng từ 0,1 – 0,001 (hay bé hơn). Trong các điều kiện này có thể tiến hành sự chiết trong phễu chiết bằng cách thêm liên tục vào dung dịch ban đầu 5, 6 phần dung môi mới.




HÌNH 5.2. Thiết bị dùng cho việc chiết liên tục. Cần sao cho tỉ trọng của dung môi bé hơn tỉ trọng của dung dịch chứa cấu tử được chiết.
1 – Bản tử thủy tinh thiêu kết.
2 – Dung môi lỏng + dung môi chiết.
3 – Cặp dung môi.
4 – Bộ phận làm lạnh.
5 – Dung dịch chứa cấu tử được chiết.

– *Sự chiết liên tục hay triệt để*

Nhờ thiết bị dẫn ra ở hình (5.2) có thể tiến hành sự chiết liên tục từ dung dịch ban đầu bằng một dung môi không trộn lẫn nhẹ hơn. Thiết bị như vậy thuận tiện để tách cấu tử chiết được khỏi chất với các hằng số phân bố gần với không. Sự chiết diễn ra trong vòng vài giờ cho phép phân chia các hợp chất thậm chí với các hằng số phân bố tương đối không thuận lợi.

– *Chiết ngược dòng* (Craig L.C., Craig D in "Technique of Organic Chemistry" (A. Weissberger Ed), 2d, Vol.III, part I, N.Y. Interscience Publishers, 1956, p.p.140–332).

Người ta cũng chế tạo các thiết bị tự động cho phép tiến hành một cách cơ học 200 hay nhiều hơn phép chiết liên tục. Trong một hệ như vậy được gọi là *chiết ngược dòng*, trong mỗi giai đoạn xảy ra sự phân bố giữa các phần mới của cả hai pha. Như vậy thì kĩ thuật chiết ngược dòng khác biệt với kĩ thuật được đổi mới chỉ có một pha. Phương

pháp chiết ngược dòng cho phép phân chia các cấu tử với các hệ số phân bố rất gần nhau. Ví dụ Kreig đã chỉ ra rằng bằng phương pháp chiết ngược dòng có thể phân chia mười amino axit với các hệ số phân bố khác nhau nhỏ hơn 0,1.

### 5.3.3. Ứng dụng các phương pháp chiết

Chiết như một phương pháp phân chia các chất vô cơ thường hiệu quả hơn phương pháp kết tủa cổ điển. Quá trình thiết lập cân bằng và phân chia pha trong phễu chiết ít mệt mỏi và không kéo dài như các quá trình kết tủa, lọc và rửa. Không có các vấn đề có liên quan với kết tủa theo và kết tủa sau. Cuối cùng khác với phương pháp kết tủa thì sự chiết là một phương pháp lí tưởng của sự tách các lượng vết của các chất.

*- Một số ví dụ phân chia các hợp chất vô cơ*

*+ Chiết các phức clorua của các kim loại bằng ete.*

Như đã thấy trong bảng 5.3 một số lớn các clorua của các kim loại có thể chiết bằng ete từ dung dịch HCl 6M. Điều rất tốt là nhiều ion kim loại hoặc không cản trở hoặc được chiết hoàn toàn không đáng kể trong các điều kiện này. Một trong các ví dụ điển hình là việc chiết sắt (III) (chiết được 99%) khỏi phần lớn các cation khác. Trong khi xác định các lượng vết của các nguyên tố như crom, nhôm, titan hay niken thì có thể loại trừ phần lớn sắt trong các loại thép hay các quặng bằng cách chiết. Người ta chỉ ra rằng $HFeCl_4$ là hợp chất chiết được. Người ta cũng tìm thấy rằng lượng tương đối của sắt chuyển vào pha hữu cơ phụ thuộc vào nồng độ HCl trong pha nước (bị giảm đi ở nồng độ nhỏ hơn 3M hay lớn hơn 9M) và ở một mức độ nào đó phụ thuộc vào nồng độ của sắt. Nếu như không dùng các biện pháp thận trọng thì việc chiết các lượng vết của sắt sẽ không hoàn toàn.

*+ Chiết các nitrat :* Một số nitrat được chiết một cách chọn lọc bằng ete và bằng các dung môi hữu cơ khác. Như đã biết Uran ở mức oxi hóa +6 được tách khỏi các nguyên tố như chì

và thori bằng cách chiết từ dung dịch $HNO_3$ 1,5M bão hòa amon nitrat. Trong các điều kiện này các bitmut nitrat và sắt (III) cũng được chiết ở một mức độ nào đó.

***Bảng 5.3.*** CHIẾT CÁC CLORUA KHÁC NHAU TỪ DUNG DỊCH HCl 6M BẰNG ETYLETE

| *Chiết, %* | *Các nguyên tố và mức oxi hóa của chúng* |
|---|---|
| 90 - 100 | Fe(III), 99% ; Sb(V), 99%[b] ; Ga(III), 97% ; Ti(III), 95%[b] ; Au(III), 95% |
| 50 - 90 | Mo(VI), 80-90% ; As(III), 80%[b,c] ; Ge(IV), 40-60% |
| 1 - 50 | Te(IV), 34% ; Sn(II), 15-30% ; Sn(IV), 17% ; Ir(IV), 5% ; Sb(III), 2,5% |
| <1> 0 | As(V)[a], Cu(II), In(III), Hg(II), Pt(IV) ; Se(IV), V(V), V(IV), Zn(II) |
| 0 | Al(III), Bi(III), Cd(II), Cs(III), Co(II), Be(II), Fe(II), Pb(II), Mn(II), Ni(II), Os(VIII), Pd(II), Rh(III), Ag(I), Th(IV), Ti(IV), W(VI), Zr(IV). |

a. Từ Swift Ernest H. Introductory Quantitative Analysis. Englewood Cliffs. New York. Prentice. Hall. Inc. 1950. P.431.

b. Dùng Izopropyl ete thay cho etyl ete

c. Dùng HCl 8M thay cho HCl 6M

+ *Chiết các phức chelat* : Nhiều thuốc thử hữu cơ tạo được các chelat với ion các kim loại khác nhau. Các phức chelat này thường tan trong các dung môi như clorofom, tetraclorua cacbon, benzen và ete. Như vậy có thể có sự chuyển các ion kim loại vào pha hữu cơ.

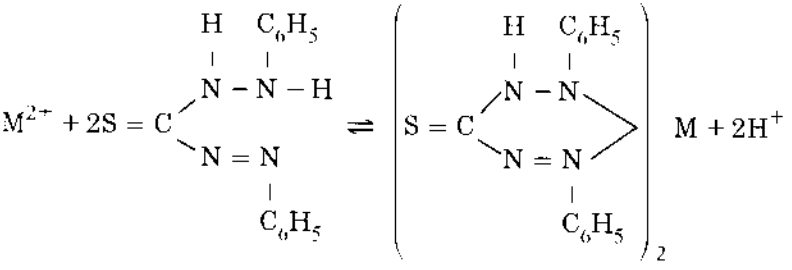
$\gamma$ - oxiquinolin có ứng dụng rộng rãi để phân chia bằng cách chiết phần lớn các phức chelat của nó với các kim loại hòa tan trong clorofom và cả trong các dung môi hữu cơ khác. Có thể hình dung phản ứng chiết ion $M^{2+}$ bằng dung môi hữu cơ chứa 8-oxiquinolin (HQ) như sau :

$$2(HQ)_{h.cơ} + (M^{2+})_{nước} \rightleftharpoons (MQ_2)_{h.cơ} + 2(H^+)_{nước}$$

Ở đây "h.cơ" và "nước" kí hiệu các pha. Từ phương trình này ta thấy rằng đại lượng pH ảnh hưởng đến cân bằng. Thực vậy bằng cách điều chỉnh pH của dung dịch nước ta có thể phân

chia nhiều kim loại tạo với ligan này các phức chelat có độ bền khác nhau. Đặc biệt người ta dùng khá tốt phương pháp này để phân chia các vết kim loại.

Để phân chia những lượng nhỏ các ion kim loại người ta cũng dùng dithizon (diphenylthiocacbazon). Có thể viết phản ứng của dithizon với các ion kim loại điện tích +2 như sau :



Các phức chelat của dithizon tan trong clorofom và cacbon tetraclorua. Cũng như 8 – oxiquinolin, cân bằng giữa ion kim loại và thuốc thử phụ thuộc vào pH, điều này cho phép tách các ion kim loại ở giá trị pH được khống chế.

Nhiều phức của dithizon với các ion kim loại có màu. Do vậy thường thì phép phân tích sau khi phân chia được kết thúc bằng phương pháp phổ trắc quang.

Thông báo về các thuốc thử tạo chelat hữu cơ khác dùng cho phép phân chia bằng cách chiết có thể tìm được trong một số sách hướng dẫn.

### 5.3.4. Sự phân chia bằng phương pháp chưng cất

Dùng phương pháp chưng cất có thể phân chia các cấu tử của hỗn hợp mà hằng số phân bố của chúng giữa dung dịch và hơi khác nhau đáng kể. Nếu hằng số phân bố của một trong các chất lớn so với các hằng số của các cấu tử khác của hỗn hợp thì phép phân chia là đơn giản. Ví dụ, ion amoni dễ dàng được tách ra khỏi các cation khác trong dung dịch nước sau khi chuyển nó vào amoniac bằng cách thêm kiềm. Hằng số phân

bố amoniac giữa pha khí và dung dịch cần phải lớn, đặc biệt ở nhiệt độ cao. Bằng cách cho một chất khí trơ nào đó đi qua hỗn hợp ta có thể loại liên tục amoniac ở dạng khí và sau đó thu nhận nó ; thao tác này hoàn toàn tương tự như thao tác của sự chiết triệt để đã mô tả ở trên.

Cũng như chiết, phương pháp chưng cất có thể được dùng để phân chia trong các hệ với các hằng số phân bố gần nhau, tuy nhiên ở đây cần đến thao tác phân đoạn. Việc chưng cất phân đoạn được dùng rộng rãi để phân chia các cấu tử các hệ hữu cơ. Để phân chia các chất vô cơ, về nguyên tắc người ta không dùng sự chưng cất phân đoạn, ngoài ra việc phân chia nhiều chất vô cơ có thể thực hiện bằng một phép chưng cất đơn giản như rút ra từ bảng 5.4

***Bảng 5.4.*** SỰ PHÂN CHIA MỘT SỐ CHẤT VÔ CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHƯNG CẤT

| *Cấu tử cần xác định* | *Xử lí mẫu* | *Hợp chất bay hơi* | *Phương pháp hấp thụ* |
|---|---|---|---|
| $CO_3^{2-}$ | axit hóa | $CO_2$ | $Ba(OH)_2$ (nước) + $CO_2$ (khí) → $BaCO_3$ (rắn) + $H_2O$ hay ackarit |
| $SO_3^{2-}$ | - nt - | $SO_2$ | $SO_2$ (khí) + $H_2O_2$ (nước) → $H_2SO_4$ (nước) |
| $S^{2-}$ | - nt - | $H_2S$ | $Cd^{2+}$ + $H_2S$ (khí) → CdS (rắn) + $2H^+$ |
| $F^-$ | Thêm $SiO_2$ và axit hóa | $H_2SiF_6$ | Dung dịch kiềm |
| Si | Thêm HF | $SiF_4$ | - nt - |
| $H_3BO_3$ | Axit hóa $H_2SO_4$ và thêm metanol | $B(OCH_3)_3$ | - nt - |
| $Cs_2O_7^{2-}$ | Thêm HCl đặc | $CsO_2Cl_2$ | - nt - |
| $NH_4^+$ | Thêm HCl | $NH_3$ | Dung dịch axit |

– *Các halogen* : Có thể chưng cất từ dung dịch nước ở dạng các nguyên tố hay dạng HX (X – halogenua). Có khi sự chưng cất được kết hợp với sự oxi hóa chọn lọc halogenua. Ví dụ iotua có thể tách khỏi clorua và bromua ở dạng iot bay hơi sau khi xử lí bằng hỗn hợp axit nitric. Bromua có thể tách khỏi clorua bằng cách thăng hoa brom sau khi đã oxi hóa bằng axit teluric hay điiotat kali.

Bằng cách chưng cất có thể tách asen, antimon và thiếc khỏi phần lớn các nguyên tố khác. Asen hóa trị 3 được chưng cất định lượng ở dạng clorua từ dung dịch nước có chứa $H_2SO_4$ và HCl ở 110°C. Ngoài gemani, không có nguyên tố nào bay hơi trong trường hợp này. Sau khi loại asen cần phải đuổi nước cho đến khi nhiệt độ sôi của hỗn hợp không đạt được 155 – 165°C, trên nhiệt độ này loại được một cách định lượng antimon triclorua ; trong quá trình chưng cất cần phải thêm HCl đặc vào dung dịch. Để ngăn ngừa sự bay hơi thiếc clorua người ta thêm axit photphoric để liên kết thiếc (IV) vào phức. Sau khi loại trừ asen và antimon, người ta chưng cất thiếc ở dạng tetrabromua ở 140°C bằng cách thêm axit bromhiđric vào dung dịch còn lại.

### 5.3.5. Các phương pháp phân chia sắc kí [1]

*Sắc kí* bao gồm các phương pháp phân chia khác nhau (xem bảng 5.5) đóng vai trò quan trọng trong hóa học phân tích vì chúng thường cho phép tách, phân chia và nhận biết các cấu tử của một hỗn hợp phức tạp mà sự phân chia nó bằng các phương pháp khác là phức tạp hay nhìn chung không thực hiện được. Thật khó đưa ra một định nghĩa đúng đắn cho từ "Sắc kí" do sự đa dạng của các hệ và các phương pháp kĩ thuật mà ở đây đã dùng. Trong nghĩa rộng nhất có thể xếp sắc kí vào các quá trình dựa trên sự khác nhau về tốc độ di chuyển các cấu tử riêng biệt của hỗn hợp qua pha tĩnh dưới ảnh hưởng của pha động.

*Bảng 5.5.* SỰ PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ

| *Tên gọi của phương pháp* | *Pha động* | *Pha tĩnh* | *Phương pháp điều chỉnh pha tĩnh* |
|---|---|---|---|
| Sắc kí khí-lỏng | Khí | lỏng | Được hấp thụ trên chất rắn xốp trong ống hay trên bề mặt bên trong của ống mao quản. |
| Sắc kí khí-pha rắn | - nt - | chất rắn | Được giữ trong cột đã làm đầy theo từng lớp |
| Sắc kí phân bố | Chất lỏng | chất lỏng | Được hấp thụ trên chất mang rắn, xốp trong cột với sự làm đầy theo từng lớp |
| Sắc kí giấy | - nt - | - nt - | Được giữ bằng các lỗ mao quản của giấy sắc kí |
| Sắc kí bản mỏng | - nt - | chất lỏng hay chất rắn | Chất mang rắn được nghiền nhỏ được giữ trên bản thủy tinh. Chất lỏng có thể được hấp thụ trên các phần tử. |
| Sắc kí gel | - nt - | chất lỏng | Được giữ trong các lỗ của polime rắn. |
| Sắc kí trao đổi ion | - nt - | chất rắn | Nhựa trao đổi ion được nghiền nhỏ, giữ trong cột với sự làm đầy theo từng lớp |

– *Các kiểu pha tĩnh và pha động :*

Trong phép đo thì các cấu tử của hỗn hợp được chuyển qua *pha tĩnh* (không chuyển động) dưới ảnh hưởng của chất lỏng động hay chất khí được gọi là *pha động*. Trong một số trường hợp thì một chất rắn được nghiền thành bột để trong một ống kim loại hay thủy tinh hẹp dùng làm pha tĩnh. Có khi người ta cho pha động qua pha rắn dưới áp suất xác định. Trong một số trường hợp khác, pha tĩnh có thể là giấy nhiều lỗ hay chất rắn nghiền nhỏ đưa lên tấm thủy tinh ; trong trường hợp này sự di chuyển của pha động qua chất rắn gây ra bởi các lực mao quản hay trọng lực (hấp dẫn). Chất lỏng không di động, không trộn lẫn với pha động được dùng làm pha tĩnh. Để điều chỉnh chất lỏng tĩnh người ta dùng một số cách. Ví dụ chất ở

dạng nghiền vụn có thể phủ bằng một lớp mỏng chất lỏng và đặt vào ống thủy tinh hay kim loại, qua đó người ta cho qua pha động. Về nguyên tắc thì chất rắn không tham gia vào sự phân chia, và chỉ giữ pha lỏng tĩnh. Cũng có thể phủ bằng một lớp mỏng chất lỏng các thành bên trong của ống mao quản và sau đó cho pha động khí qua ống mao quản. Pha lỏng có thể cũng được giữ bằng các sợi tơ của giấy hay bằng bề mặt của các phần tử dạng phân tán nhỏ trên bản thủy tinh.

Trong bảng 5.5 có dẫn ra sự phân loại các phương pháp sắc kí mà cơ sở phân loại là bản chất của các pha tĩnh và pha động.

– *Hệ số phân bố*

Tất cả các sự phân chia bằng sắc kí đều được dựa trên sự khác nhau về mức độ phân bố các chất tan giữa các pha tĩnh và pha động. Cân bằng được thiết lập có thể được mô tả một cách định lượng bằng hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và gọi là *hệ số phân bố* hay *hằng số phân bố*, K :

$$K = \frac{C_s}{C_m} \qquad (5.12)$$

Ở đây $C_s$ – nồng độ chung của chất tan trong pha tĩnh, $C_m$ – nồng độ của chất tan trong pha động.

Giả thiết cho rằng K trong phương trình (5.12) chỉ đúng trong điều kiện là nồng độ của chất tan nhỏ. Ở các nồng độ cao thường quan sát được sự lệch đáng kể và những kết luận được đưa ra trên cơ sở K hằng định cần phải được thay đổi. Cũng may là nồng độ của các chất trong cột sắc kí thường nhỏ. Sắc kí mà sự hằng định K làm cơ sở được gọi là *sắc kí tuyến tính*. Ở đây chỉ xét dạng sắc kí này.

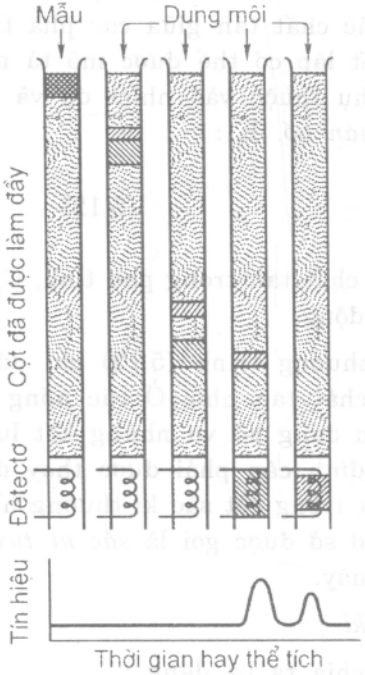
– *Mô tả chung quá trình sắc kí*

Các phương pháp sắc kí được chia ra ba dạng :

1) phân tích rửa giải. 2) phân tích tiền lưu. 3) phân tích thế đẩy.

Ở đây ta chỉ xét phép phân tích rửa giải vì phép phân tích này thường gặp nhất trong ba phép phân tích kể trên.

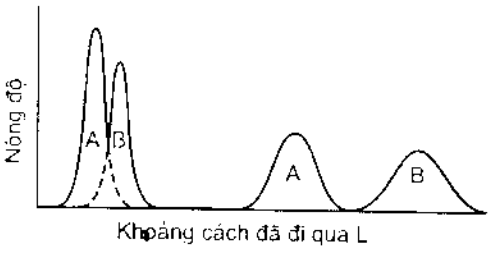
Trong sắc kí rửa giải người ta đưa phần của dung dịch mẫu trong chất lỏng động vào lớp trên của cột (xem hình 5.3) sau đó các cấu tử của mẫu được phân bố giữa hai pha. Việc thêm một phần mới của pha động buộc dung môi với phần của mẫu chuyển xuống dưới theo cột ở đấy có thể xảy ra sự phân bố tiếp tục giữa pha động và các phân tự do của pha tĩnh. Đồng thời xảy ra sự phân bố lại mẫu giữa dung môi mới và pha tĩnh. Càng thêm dung môi thì các phân tử chất tan càng được chuyển xuống dưới theo cột, ở đây thực hiện sự chuyển liên tục chất từ pha tĩnh vào pha động và ngược lại. Tuy nhiên vì sự di chuyển chất tan có thể chỉ được thực hiện cùng với pha động, tốc độ trung bình của sự di chuyển chất phụ thuộc vào thời gian có mặt của nó trong pha này.




HÌNH 5.3. Sơ đồ của sự phân chia sắc kí rửa giải hỗn hợp hai cấu tử.

Thời gian này được xác định bằng khuynh hướng của chất đến chuyển vào pha động hay pha tĩnh. Trong trường hợp lí tưởng, sự khác nhau trong các tốc độ dẫn đến sự phân chia các cấu tử thành các dải phân bố dọc theo cả độ dài của cột. (xem hình 5.3 và 5.4). Sau đó có thể cách li các cấu tử bằng cách cho qua cột một lượng đủ của dung môi động. Ở đây các dải được chuyển đến phía cuối của cột , ở đấy có thể thu từng phần riêng của dung môi

chứa các cấu tử của các dải. Hay có thể ép xuất và tách ra từng phần chứa các cấu tử khác nhau của hỗn hợp.




HÌNH 5.4. Mặt cắt theo các nồng độ của các chất tan A và B trong các thời điểm khác nhau khi có sự chuyển động xuống dưới theo cột.

Quá trình rửa từ cột chất tan bằng cách cho qua dung môi nguyên chất được gọi là sự *rửa giải*. Nếu phần cuối của cột có đặt một đêtectơ chỉ ra sự thay đổi nồng độ của chất tan và đặt đại lượng tín hiệu của nó như một hàm của thời gian ta nhận được một dãy các pic đối xứng như đã chỉ ra ở phần dưới của hình 5.3. Những đồ thị như vậy được gọi là *sắc kí đồ*, người ta dùng nó trong phép phân tích định tính cũng như định lượng. Vị trí của các pic có thể được dùng để nhận biết cấu tử của mẫu, còn diện tích dưới các pic đặc trưng cho nồng độ.

### 5.3.6. Lí thuyết của sắc kí rửa giải

Trên hình 5.4 có dẫn ra mặt cắt theo các nồng độ của các chất tan A và B trên cột sắc kí trong các giai đoạn đầu và cuối của sự rửa giải. Hệ số phân bố của chất B lớn hơn hệ số phân bố chất A, do vậy chất thứ hai trong quá trình di chuyển được tách ra. Rõ ràng khi có sự di chuyển về phía dưới theo cột thì khoảng cách giữa các pic tăng lên. Tuy nhiên, đồng thời quan sát được sự mở rộng cả hai dải, điều đó làm giảm hiệu quả phân chia trên cột. Sự mở rộng các vùng là không thể tránh khỏi. Cũng may nó xảy ra chậm hơn so với sự phân chia. Như vậy nếu độ dài của cột đủ lớn có thể thực hiện một sự phân chia hoàn toàn.

Có hai cách giải thích xử sự của chất tan khi có sự di chuyển của nó và các dạng mặt cắt nồng độ. Một trong số đó là *khái*

*niệm (quan niệm) về các đĩa lí thuyết*, và quan niệm thứ hai là lí thuyết các tốc độ hay *lí thuyết động học*. Lí thuyết động học được xem là có kết quả tốt, do vậy ta sẽ xét nó kĩ hơn.

Lí thuyết động học với những sự thay đổi không lớn được ứng dụng cho tất cả các dạng của sắc kí. Ở đây trong khi thảo luận ta cần lưu ý đến các dạng hay dùng trong đó pha tĩnh được giữ trên bề mặt rắn.

*1. Quan niệm về các đĩa lí thuyết* [1] :

Theo quan điểm về các đĩa lí thuyết do Martin và Xindy đưa ra, người ta hình dung cột sắc kí như một dãy các lớp gián đoạn nhưng tiếp xúc hẹp, hàng ngang và được gọi là các *đĩa lí thuyết*. Người ta giả thiết rằng trong mỗi một đĩa thiết lập một cân bằng giữa các pha tĩnh và pha động. Sự chuyển động chất và dung môi được xem như có nhiều sự di chuyển từng nấc từ một pha vào một pha khác.

Hiệu quả phân chia trên cột sắc kí tăng lên với sự tăng số lượng các cân bằng, có nghĩa với sự tăng lên số các đĩa lí thuyết. Như vậy số *các đĩa lí thuyết* N là số đo hiệu quả của cột. Đại lượng thứ hai cũng phục vụ cho mục đích này là *chiều cao tương đương với đĩa lí thuyết* H. Giữa hai biến số này tồn tại một hệ thức liên hệ :

$$N = \frac{L}{H} \qquad (5.13)$$

Ở đây L – độ dài của cột. Ta lưu ý rằng khi tăng hiệu quả của cột thì H giảm đi. Nói một cách khác H càng bé thì càng nhiều cân bằng được thiết lập ở một chiều dài đã cho của cột.

Mặc dầu quan niệm của các đĩa lí thuyết chứa nhiều phương trình mô tả một cách thỏa đáng tốc độ di chuyển chất tan và các phương trình gần đúng cho phép tính hình dáng của dải rửa giải nhưng lí thuyết này cũng không giải thích được ảnh hưởng của những biến số như tốc độ dòng và đặc tính chất

mang của cột, bề rộng của dải lên đại lượng H và N ; nó cũng không cho phép liên hệ về mặt lí thuyết các biến số này với tính chất của cả hai pha. Những nhược điểm này dẫn đến phải bỏ quan niệm về các đĩa lí thuyết để chấp nhận thuyết động học có hiệu quả hơn hay thuyết tốc độ, thuyết này cho ta cách giải quyết hoàn toàn các vấn đề đặt ra. Cần lưu ý là H và N giữ nguyên giá trị của nó dùng làm các biến số hiệu quả ngay trong lí thuyết động học và phương trình (5.13) vẫn được dùng như trước. Tuy nhiên không thể mô tả cho các đại lượng này một ý nghĩa vật lí nào đó. Cần xem chúng đơn giản như là các tiêu chuẩn về độ hiệu quả của cột.

*2. Lí thuyết động học về sắc kí*

Lí thuyết động học mô tả một cách thành công ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau lên bề rộng dải rửa giải và thời gian xuất hiện của nó ở phần đi ra từ cột.

– *Tốc độ di chuyển chất tan* : Nếu như xác định thời gian *giữ (lưu)* t là khoảng thời gian cần đi qua cực đại của pic rửa giải cho đến cuối cột có chiều dài L thì tốc độ di chuyển được thể hiện bằng tỉ số L/t. Tương tự, nếu $t_m$ là thời gian cần để đi qua của chất không được giữ bởi pha tĩnh ($t_m$, thực vậy cũng chỉ thời gian cần để đi qua cột của một phân tử trung bình của pha động) thì tốc độ chuyển động của chất này được thể hiện bằng tỉ số $L/t_m$. Một biến số bổ ích trong phép đo sắc kí là *hệ số làm chậm* hay *chỉ số lưu R* (giữ), nó là *tỉ số* giữa tốc độ chuyển động của phân tử chất tan và tốc độ chuyển động của dung môi. Như vậy :

$$R = \frac{L/t}{L/t_m} = \frac{t_m}{t} \qquad (5.14)$$

Một đại lượng bổ ích trong phép đo sắc kí là thể tích lưu (giữ) $V_R$ liên hệ với thời gian lưu (giữ) bằng hệ thức :

$$V_R = t.F$$

Ở đây F - tốc độ dòng của pha động. Đối với cấu tử không được giữ trong pha tĩnh thì thể tích giữ được biểu hiện như sau :

$$V_m = t_m.F$$

Thay các hệ thức này vào phương trình (5.14), ta có :

$$R = \frac{V_m}{V_R}$$

Điều quan trọng cần lưu ý rằng R cũng có thể xác định từ các đại lượng khác. Thứ nhất, đại lượng R tương ứng với khoảng thời gian mà một phân tử trung bình của chất tan ở trong pha động ; Vì phân tử này có thể chỉ di chuyển cùng với pha động, đại lượng (1 - R) như vậy sẽ chỉ ra khoảng thời gian mà một chất được giữ ở pha tĩnh. Chỉ số giữ (lưu) cũng là số đo xác suất tìm thấy trong bất cứ một thời điểm nào của một phân tử riêng biệt của chất tan trong pha động.

. Cuối cùng nơi có sự tồn tại cân bằng hóa học giữa hai pha (thường ở tâm của dải), R là phần của chất tan có mặt trong pha động và thực vậy phụ thuộc vào hệ số phân bố K.

Nếu giả thiết có sự tồn tại cân bằng động học trong một tiết diện thẳng không lớn của vùng chất tan thì tỉ số các khoảng thời gian có mặt của chất tan trong mỗi một pha trong hai pha sẽ bằng tỉ số các lượng chất trong cả hai pha, có nghĩa :

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_m . V_m}{C_s . V_s} \qquad (5.15)$$

Ở đây $C_m$ và $C_s$ - là các nồng độ phân tử của chất tan trong các pha động và pha tĩnh, lòng tương ứng, còn $V_m$ và $V_s$ là các thể tích tương ứng trong tiết diện thẳng được xét. Thay phương trình (5.12) vào phương trình (5.15) và cấu tạo lại, ta có :

$$R = \frac{V_m}{V_m + K . V_s} \qquad (5.16)$$

Ở đây rõ ràng tốc độ tương đối của sự di chuyển chất được giảm đi khi tăng hệ số phân bố của nó.

Phương trình (5.16) liên hệ giữa chất tan trong pha động với K và thể tích của hai pha. Sau khi tổ hợp tương ứng phương trình (5.15) có thể tính lượng chất trong pha tĩnh (1 – R). Trong thực tế :

$$(1 - R) = 1 - \frac{V_m}{V_m + K . V_s} = \frac{K . V_s}{V_m + K . V_s} \qquad (5.17)$$

*Dạng của vùng* : Khi xét một cách cẩn thận sắc kí đồ (hình 5.3) hay mặt cắt nồng độ của nó (hình 5.4) người ta phát hiện ra sự tương tự với đường cong phân bố chuẩn các sai số hay đường cong Gauss xét trong phần trước (chương I). Ta nhớ rằng có thể giải thích dạng đường cong này bằng cách giả thiết sự phân bố các kết quả song song quanh một phép đo thực nghiệm trung bình là hệ quả của việc xen phủ của một số lượng rất lớn các sai số ngẫu nhiên không lớn. Cũng giống như các đường phân bố chuẩn Gauss, đặc tính của sắc kí đồ có thể được mô tả cho sự xen phủ của chuyển động không trật tự của hàng triệu phân tử chất tan trong các giới hạn của dải sắc kí hay vùng sắc kí.

Đầu tiên, ta xét cách xử sự của một phân tử riêng của chất, phân tử này trong quá trình di chuyển chịu hàng nghìn sự chuyển giữa các pha tĩnh và pha động. Thời gian có mặt của nó trong mỗi pha sau khi chuyển là không hằng định và được xác định bởi xác suất có mặt một lượng đủ lớn năng lượng từ các các phân tử bao quanh để thực hiện một sự chuyển ngược lại. Như vậy, sự có mặt của nó trong một thời điểm nào đó trong một pha đã cho có thể ngắn, còn trong một thời điểm khác thì lại tương đối dài. Cũng cần phải tính đến là phân tử chỉ có thể di chuyển trong pha động, kết quả sự di chuyển của nó về phía dưới theo cột cũng không đồng đều. Do có những dao động theo thời gian của sự có mặt mà tốc độ chuyển động trung bình một phân tử riêng biệt so với pha động bị thay đổi một cách đáng kể. Một số phân tử di chuyển nhanh nhờ sự có

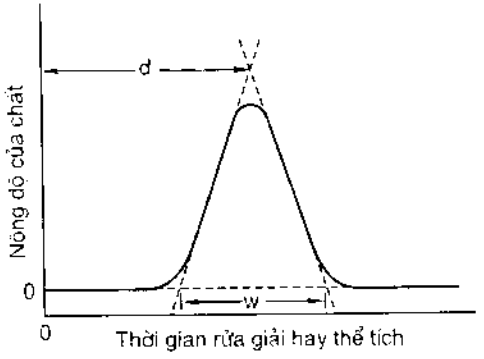
mặt ngẫu nhiên trong pha động trong một khoảng thời gian dài. Ngược lại một số phần tử khác vẫn còn lại ở pha tĩnh trong một thời gian lớn hơn so với thời gian trung bình của sự có mặt phần tử trong pha này.

Sự phân tán đối xứng của tốc độ xung quanh giá trị trung bình, giá trị này phản ánh cách xử sự của một phần tử trung bình với các tính chất chung nhất là kết quả của các quá trình ngẫu nhiên, riêng biệt.

Bề rộng của vùng tăng lên khi có sự dịch chuyển của nó xuống dưới theo cột vì để di chuyển cần có nhiều thời gian hơn. Như vậy, bề rộng của vùng tỉ lệ thuận với thời gian kéo dải sự có mặt của pha động trong cột và tỉ lệ nghịch với tốc độ chuyển động của nó.

Ta cần nhớ rằng bề rộng của đường cong Gauss được xác định bằng một biến số duy nhất được gọi là độ lệch chuẩn $\sigma$ và gần 96% diện tích dưới đường cong nằm trong khoảng ± 2 độ lệch chuẩn (± $2\sigma$) từ cực đại của nó. Thực vậy, đại lượng $\sigma$ nhận được theo sắc kí đồ dùng làm một đặc trưng định lượng sự mở rộng của vùng.

Trên hình 5.5 có chỉ ra một phương pháp đơn giản để đánh giá giá trị gần đúng $\sigma$ theo sắc kí đồ thực nghiệm. Từ 2 phía của đường cong Gauss người ta vẽ các tiếp tuyến cho đến điểm cắt với trục hoành. Các điểm cắt nằm trên khoảng cách gần ± $2\sigma$ so với cực đại có nghĩa là W ≅ $4\sigma$. Số đo sự có mặt của vùng có thể là nửa bề rộng của đường cong $W_{1/2}$, có nghĩa bề rộng ở chiều cao bằng một nửa so với chiều cao cực đại ; trong trường hợp này W = 2,35 $\sigma$.




HÌNH 5.5. Xác định đĩa lí thuyết theo sắc kí đồ. N = 16 $(d/W)^2$

*Hiệu quả của cột*

Theo lí thuyết động học thì hiệu quả của cột được thể hiện bằng chiều cao tương đương với đĩa lí thuyết H, nó được xác định như sau :

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \qquad (5.18)$$

Ở đây L – con đường đã đi qua cực đại của vùng xuống dưới theo cột, $\sigma$ – độ lệch chuẩn trong các đơn vị của chiều cao cột. Như vậy H đặc trưng cho sự mở rộng vùng được thể hiện bằng đại lượng $\sigma^2$ (độ phân tán) cho một đơn vị chiều dài của cột. Cần lưu ý rằng H bị giảm đi với sự tăng lên hiệu quả của cột (có nghĩa với sự giảm đi mức độ mở rộng của vùng).

Hiệu quả của cột cũng có thể biểu diễn bằng số các đĩa lí thuyết N, nếu thay phương trình (5.13) vào phương trình (5.18), có nghĩa là :

$$N = \frac{\sigma^2}{H^2} \qquad (5.19)$$

Rõ ràng một số lớn các đĩa lí thuyết đảm bảo cho hiệu quả cao của cột.

Thường thì trong sắc kí rửa giải người ta ghi được thời gian tiêu tốn cho sự đi qua của pic qua cột với độ dài đã định L. Lúc đó để tiện hơn nên thể hiện độ lệch chuẩn không phải trong các đơn vị của khoảng cách mà trong các đơn vị của thời gian T. Có thể liên hệ T và $\sigma$ bằng cách tính đến thời gian tiêu tốn bởi vùng chất tan khi đi qua một khoảng cách bằng $\sigma$ (hay W/4 tương ứng với phương trình (5.5), được biểu diễn như sau :

$$T = \frac{\sigma}{L/t}$$

Ở đây L/t – tốc độ của vùng (xem trên), nói một cách khác

T – thời gian cần để di chuyển vùng theo cột trên một khoảng cách bằng 1$\sigma$.

Thay vào phương trình (5.18) ta nhận được :

$$H = \frac{(T \cdot L/t)^2}{L}$$

Và sau khi cấu tạo lại có :

$$H = \frac{L \cdot T^2}{t^2} \qquad (5.20)$$

Ở đây t là một biến số thường được đặt trên trục hoành của sắc kí đồ.

Bằng cách thay phương trình (5.13) vào phương trình (5.20) ta nhận được mối liên hệ N với biến số thời gian. Như vậy :

$$N = \frac{t^2}{T^2} \qquad (5.21)$$

*Xác định thực nghiệm N và H* :

Phương pháp tính N được chỉ ra trên hình 5.5. Thường người ta đo d và W trong các đơn vị thời gian, như vậy :

$$W = 4.T$$

$$t = d$$

Thay các đại lượng này vào phương trình (5.21), ta có :

$$N = \frac{d^2}{(W/4)^2} = 16 \cdot \left(\frac{d}{W}\right)^2 \qquad (5.22)$$

Nếu thay cho W ta dùng $W_{1/2}$, thì

$$N = 5{,}5\left(\frac{d}{W_{1/2}}\right)^2 \qquad (5.23)$$

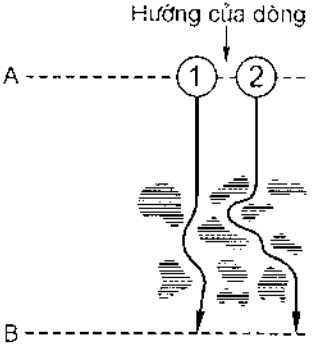
Cũng có thể dùng phương trình (5.13) để tính H ; muốn vậy cần đo chiều cao của cột L.

*Sự mở rộng vùng*

Các cực đại sắc kí, về nguyên tắc bị mở rộng ra. Nguyên nhân do bản chất xác suất của di chuyển gây ra bởi ba quá trình : *khuếch tán xoáy, khuếch tán dọc và chuyển khối lượng*. Mức độ ảnh hưởng của các quá trình này được xác định bằng các biến, được khống chế như tốc độ dòng kích thước các phần tử chất mang của cột và bề dày của lớp tĩnh.

Sự mở rộng vùng gây ra do khuếch tán xoáy được giải thích bằng nhiều quỹ đạo của phân tử khi nó chuyển động xuống phía dưới cột. Theo nguyên tắc, từ hình 5.6. chiều dài của các đường đi là khác nhau, thực vậy thời gian có mặt ở trong cột của các phân tử của cùng một chất cũng khác nhau. Kết quả, các phân tử của chất tan đạt được lối ra từ cột trong một khoảng xác định của thời gian, điều đó dẫn đến sự mở rộng dải rửa giải – khuếch tán xoáy phụ thuộc vào tính đồng nhất của chất nhồi cột và kích thước các phần tử, nó không phụ thuộc vào tốc độ dòng. Sự làm đầy cột một cách cẩn thận làm cho sự mở rộng do khuếch tán xoáy trở nên cực tiểu.

Sự khuếch tán dọc xuất hiện do khuynh hướng của các phân tử di chuyển từ phần trung tâm của dải với nồng độ lớn của chất tan trong bất kì hướng nào, ở đấy nồng độ của chất này nhỏ hơn. Dạng khuếch tán này có thể quan sát cả trong các pha động và pha tĩnh, gây ra sự mở rộng tiếp tục dải. Khuếch tán dọc có giá trị lớn nhất nếu pha động là chất khí, vì tốc độ khuếch tán trong các chất khí cao hơn trong các chất lỏng vài bậc. Sự khuếch tán tăng theo thời gian do vậy mức độ mở rộng tăng lên khi giảm tốc độ dòng.




HÌNH 5.6. Các quỹ đạo điển hình của sự chuyển động của hai phân tử chất tan trong quá trình rửa giải.
Cần lưu ý rằng khoảng cách đi qua bởi phân tử 2 lớn hơn khoảng cách đi qua bởi phân tử 1. Thực vậy phân tử 2 xuất hiện trên đường B chậm hơn phân tử 1.

Sự mở rộng các vùng sắc kí gây ra do tốc độ của dòng, về nguyên tắc sao cho giữa các pha không kịp thiết lập cân bằng thật. Như vậy, ở phía trước vùng ở đấy pha động được tiếp xúc với các phần mới của pha tĩnh thì cân bằng không được thiết lập tức thời, do vậy chất tan được chuyển đi một khoảng cách lớn hơn về phía dưới theo cột so với khoảng cách có thể chờ đợi trong các điều kiện cân bằng. Tương tự ở cuối vùng thì chất tan được tiếp xúc với các phần mới của pha động. Tuy nhiên sự di chuyển của các phân tử chất không xảy ra tức thời, do vậy đuôi của vùng bị kéo dài ra. Hiệu ứng tổng hợp là có sự mở rộng hai phần cuối của dải chất tan.

Ảnh hưởng của sự chuyển chất không cân bằng trở nên càng nhỏ nếu tốc độ dòng càng nhỏ vì để đạt được cân bằng cần có thời gian nhiều hơn. Ngoài ra cần chờ đợi có sự tiến gần hơn đến cân bằng thực nếu các kênh mà qua chúng pha động đã đi qua đủ hẹp đảm bảo cho sự khuếch tán nhanh của các phân tử đến pha tĩnh. Theo nguyên nhân này các lớp của chất lỏng được giữ trên pha tĩnh cần phải càng mỏng càng tốt.

*–Ảnh hưởng của các biến số lên sự mở rộng vùng*

Về mặt lí thuyết người ta đã đưa ra nhiều phương trình liên hệ hiệu quả của cột, được thể hiện trong các đơn vị của chiều cao tương đương với đĩa lí thuyết, với các biến số được khống chế như tốc độ của dòng, kích thước các phần tử và đặc tính của chất mang. Phương trình đơn giản nhất trong các phương trình này chỉ cho tương quan gần đúng giữa tốc độ của dòng và chiều cao tương đương đĩa lí thuyết như phương trình Van - Deemter :

$$H = A + \frac{B}{v} + C \cdot v \qquad (5.24)$$

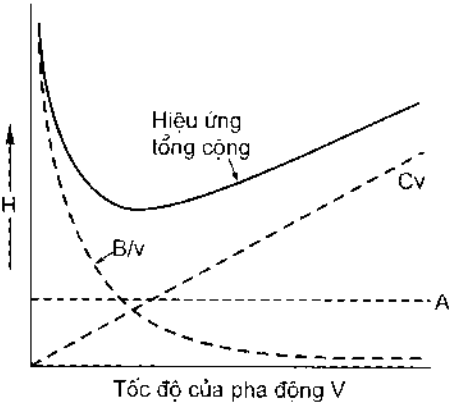
Trong phương trình này A, B và C là các hằng số nhận được khi nghiên cứu động học của khuếch tán xoáy, khuếch tán dọc và chuyển chất tương ứng.

Có thể liên hệ đại lượng A với các kích thước các phần tử hình học của chúng và mật độ làm đầy cột bởi pha tĩnh. Ở sự gần đúng bậc nhất, A không phụ thuộc vào tốc độ của dòng. Tuy nhiên khi nghiên cứu sâu hơn người ta phát hiện rằng đại lượng A thực tế phụ thuộc phức tạp vào biến số này. Sự mở rộng dải do khuếch tán xoáy là tối thiểu khi có sự làm đầy cẩn thận cột bằng các phần tử không lớn có dạng hình cầu. Cần đặc biệt lưu ý sao cho không có các khe hở.

Số hạng thứ hai trong phương trình (5.24) (xác định khuếch tán dọc) như đã thấy tỉ lệ nghịch với tốc độ của dòng. Hằng số B liên hệ với hệ số khuếch tán của các phần tử trong pha động.

Đối với hệ trong đó chất lỏng được định vị dùng làm pha tĩnh thì số hạng thứ ba mô tả ảnh hưởng của động học chuyển khối lượng lên đại lượng H. Hằng số C phụ thuộc vào bề dày của lớp tĩnh của chất lỏng, và thể tích chất lỏng so với thể tích pha động. Hình như bề dày của lớp tĩnh của chất lỏng gây ảnh hưởng lớn nhất. Hiệu quả quan sát được trên các cột với các lớp rất mỏng của pha lỏng tăng đáng kể. Nhiệt độ cao và độ nhớt thấp của dung môi tạo điều kiện cho việc đạt được cân bằng. Ta lưu ý rằng giá trị của số hạng phản ánh sự chuyển khối lượng tỉ lệ nghịch với tốc độ dòng.

Trên hình 5.7 có chỉ ra ảnh hưởng của mỗi số hạng của phương trình Van – Deemter lên đại lượng H phụ thuộc vào tốc độ của pha động (các đường----) và cả hiệu ứng tổng cộng




HÌNH 5.7. Ảnh hưởng của các biến số trong phương trình (5.24) lên chiều cao tương đương với đĩa lí thuyết

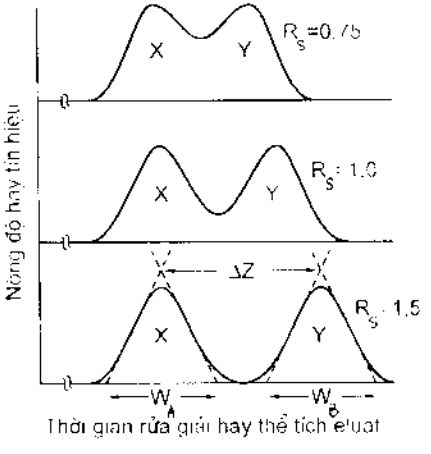
(đường ——— ). Tất nhiên hiệu ứng tối ưu đạt được ở tốc độ dòng tương ứng với giá trị nhỏ nhất của hiệu ứng tổng cộng. Các đại lượng A, B và C dễ dàng được tính đối với bất cứ cột nào từ các đường cong thực nghiệm. Các số liệu này có thể bổ ích khi chọn phương pháp tăng hiệu quả làm đầy cột.

– *Khả năng phân giải của cột*

Khả năng nhờ cột để phân chia hai chất tan là sự quan tâm hàng đầu trong phép đo sắc kí. Tiêu chuẩn phân chia $R_s$ được xác định như sau :

$$R_s = \frac{\Delta Z}{W} \qquad (5.25)$$

đã được dùng làm đặc trưng định lượng khả năng của cột để phân chia các chất X và V. Cũng như đã rút ra từ hình 5.8, ΔZ là khoảng cách (thường trong các đơn vị thời gian) giữa chất thứ nhất và thứ hai ở lối ra của cột. Có thể lấy phía trước, cực đại hay đuôi của vùng để làm điểm tính toán, trên hình 5.8 đã chọn cực đại của vùng như một phương pháp thường được dùng nhất của việc tính toán.




HÌNH 5.8. Sự phân chia ở ba tiêu chuẩn phân chia khác nhau và phương pháp tính tiêu chuẩn phân chia
Ở đây $R_s = 2\Delta Z / (W_x + W_y)$

Bề rộng của hai pic cạnh nhau thường gần giống nhau. Một lần nữa quay lại hình vẽ ta thấy rằng :

$$W_x \cong W_y = W$$

Nếu muốn, thay cho W có thể dùng các giá trị trung bình $W_x$ và $W_y$ .

Trên hình 5.8 ta thấy rằng tiêu chuẩn ($R_s$) bằng 1,5 đảm bảo cho sự phân chia thực tế X và Y gần như hoàn toàn, trong lúc đó thì ở tiêu chuẩn phân chia bằng 0,75 không xảy ra sự phân chia. Ở tiêu chuẩn phân chia bằng một vùng chất X chứa gần 4% chất Y ; Ở tiêu chuẩn phân chia bằng 1,5 sự xen phủ là gần 0,3%. Ở chất mang như nhau sự phân chia có thể được cải thiện bằng sự kéo dài cột, có nghĩa sự tăng lên số các đĩa lí thuyết.

*Chỉ số lưu giữ và tiêu chuẩn phân chia*

Nếu dùng phương trình (5.14) cho các chất X và Y thì :

$$t_x = \frac{t_m}{R_x} \text{ và } t_y = \frac{t_m}{R_y}$$

Ở đây $t_x$ và $t_y$ là các khoảng thời gian qua đó trên lối ra từ cột có độ dài L có xuất hiện các cực đại. Theo định nghĩa :

$$\Delta Z = t_y - t_x$$

hay
$$\Delta Z = t_m\left(\frac{1}{R_y} - \frac{1}{R_x}\right) = t_m\Delta\left(\frac{1}{R}\right) \qquad (5.26)$$

Ở đây :
$$\Delta\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{1}{R_y} - \frac{1}{R_x} \qquad (5.27)$$

Để biểu diễn W qua R, cần cấu tạo lại phương trình (5.21) :

$$T = \frac{t_y}{\sqrt{N}}$$

Và thay cho $t_y$ ta đặt giá trị của nó từ phương trình (5.14), như vậy :

$$T = \frac{t_m}{R_y\sqrt{N}}$$

Ta nhớ rằng $4T \cong W$ (xem trên), thực vậy :

$$W = \frac{4 \cdot t_m}{R_y\sqrt{N}}$$

Cần lưu ý rằng trong trường hợp này R và như vậy W được biểu diễn đối với chất tan thứ hai được cho qua cột chứ không phải đối với chất tan thứ nhất. Nếu đặt hệ thức này và phương trình (5.26) vào phương trình (5.25) thì sau khi cấu tạo lại ta có :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} R_y \Delta \left(\frac{1}{R}\right) \qquad (5.28)$$

hay

$$N = \left(\frac{4R_s}{R_n \Delta(1/R)}\right)^2 \qquad (5.29)$$

Phương trình cuối cùng cho phép tính số đĩa lí thuyết và thực vậy, độ dài cột cần để phân chia với một độ phân giải đòi hỏi.

*Hệ số phân bố và tiêu chuẩn phân chia* :

Phương trình (5.16) có thể viết ở dạng :

$$\frac{1}{R} = 1 + K \cdot \frac{V_s}{V_m}$$

Sử dụng hệ thức này cho các chất tan X và Y trong phương trình (5.27) ta có :

$$\Delta\left(\frac{1}{R}\right) = \left(K_y - K_x\right) \frac{V_s}{V_m} = \Delta K \frac{V_s}{V_m} \qquad (5.30)$$

ở đây $\Delta K = (K_y - K_x)$. Đặt tỉ số này vào phương trình (5.28) cho ta :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} R_y \Delta K \frac{V_s}{V_m} \qquad (5.31)$$

Nếu như dùng phương trình (5.16) để loại trừ đại lượng $R_y$ từ biểu thức trước ta tìm thấy rằng :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\Delta K \cdot V_s}{(V_m + K_y V_s)} \qquad (5.32)$$

Phương trình (5.32) là một biểu thức thuận lợi $R_s$ và N qua hai hằng số cân bằng và qua các thể tích của các dung môi tĩnh và dung môi động có thể đo được, hai đại lượng này có thể dễ dàng tìm được bằng thực nghiệm.

Một biểu thức bổ ích khác nhận được khi nhân tử số và mẫu số trong phương trình (5.32) cho $K_y$. Như vậy :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\Delta K \cdot K_y \cdot V_s}{(V_m + K_y V_s) K_y}$$

Nhưng $K_y V_s / (V_m + K_y V_s)$ bằng $(1 - R_y)$ (phương trình (5.17)). Do vậy :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\Delta K(1 - R_y)}{K_y}$$

Thường thì đại lượng $R_y$ nhỏ so với 1. Do vậy, nếu $R \ll 1$, phương trình được đơn giản :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\Delta K}{K_y} \qquad (5.33)$$

Phương trình (5.33) cho ta một phương pháp đơn giản đánh giá gần đúng số cần thiết của các đĩa lí thuyết theo các hệ số phân bố của hai chất.

Hợp lí nên thay biểu thức đối với $\Delta K$ trong phương trình (5.33) có nghĩa là :

$$R_s = \frac{(\sqrt{N}/4)(K_y - K_x)}{K_y} = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(1 - \frac{K_x}{K_y}\right) \qquad (5.34)$$

Ta đưa vào *yếu tố phân chia* $\alpha$ như sau :

$$\alpha = \frac{K_y}{K_x}$$

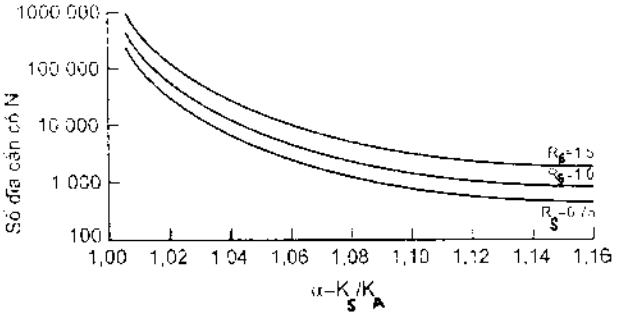
Đặt nó vào phương trình (5.34) ta có :

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \qquad (5.35)$$

Hay sau khi cấu tạo lại ta có :

$$N = \left(\frac{4R_s \cdot \alpha}{\alpha - 1}\right) \qquad (5.36)$$

Trên hình (5.9) có dẫn ra đồ thị phụ thuộc số đĩa lí thuyết cần để phân chia hai chất vào $\alpha$ và mức độ phân chia đòi hỏi.




HÌNH 5.9. Sự phụ thuộc số đĩa lí thuyết cần để phân chia các chất A và B vào $\alpha$

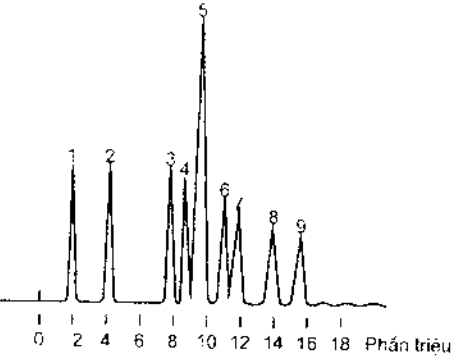
### 5.3.7. Một số phương pháp sắc kí hay được dùng nhất

Trong phần này có mô tả các phương pháp sắc kí được biết đến nhiều nhất và cả việc sử dụng chúng để giải quyết các nhiệm vụ phân tích.

*1. Sắc kí khí – lỏng*

Trong phương pháp sắc kí khí – lỏng, chất khí trơ là pha động còn chất lỏng được giữ bởi bề mặt rắn là pha tĩnh. Người ta đưa mẫu ở dạng khí vào cột. Các cấu tử có độ tan hạn chế khác nhau trong pha lỏng tĩnh được phân bố giữa pha này và pha chất khí theo định luật cân bằng. Sự rửa giải được thực hiện bằng cách cho qua cột một chất khí trơ nào đó, ví dụ nitơ hay hêli. Tốc độ di chuyển các cấu tử khác nhau phụ thuộc vào khả năng hòa tan của nó trong pha lỏng tĩnh. Các cấu tử có hệ số phân bố cao có tốc độ di chuyển thấp. Ngược lại, các cấu tử với độ tan thấp trong pha lỏng di chuyển nhanh. Sự nhận biết định tính của một cấu tử dựa trên đại lượng khoảng thời gian cần để đi ra khỏi cột của pic. Người ta nhận được

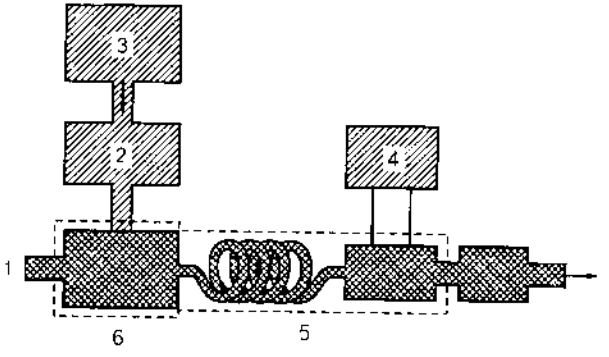
các số liệu định lượng bằng cách tính diện tích của pic. Sắc kí khí đồ điển hình được dẫn ra trên hình 5.10.




HÌNH 5.10. Sắc kí khí đồ điển hình. Cột 5.0% - SP - 1200 /1.75% - Benton 34 trên Supelcoport (100/120mes). Nhiệt độ của cột (ống thép không rỉ, kích thước 183 × 0.3 cm) 75°C. Tốc độ của dòng 20 ml/phút $N_2$. Kích thước của các hạt của mẫu 0.10 µl 1- Benzen ; 2 - Toluen ; 3 Etylbenzen ; 4 - n - xilen ; 5 - m - xilen ; 6 - o - xilen ; 7- Isopropylbenzen ; 8 - Stirol ; 9. n - propylbenzen.
Theo : Bennett C. E. Dal Nogare. S. Safranski L. W. Intreatise on Analytical chemistry" (Kolthoff I. M. Elving P.J. Eds). part I. Vol 3. New York. Interscience Pub. Inc, 1961. p. 169.

*Máy đo :*

Máy dùng cho phép đo sắc kí khí - lỏng tương đối đơn giản và không đắt tiền. Các nhà máy khác nhau sản xuất hơn hai mươi kiểu máy. Các bộ phận cơ bản được chỉ ra trên hình 5.11. Tiếp theo ta sẽ mô tả ngắn gọn từng bộ phận.




HÌNH 5.11. Sơ đồ khối của máy sắc kí khí
1 - Mẫu ; 2 - Bộ phận điều chỉnh dòng ; 3 - Bình chứa chất mang khí ; 4 - Bút tự kí ; 5 - Điều nhiệt ; 6 - Lò.

– *Chuyển chất mang – khí* :

Người ta thường dùng hêli, nitơ, $CO_2$, hiđro trong các balông làm chất mang – khí. Nhược điểm cơ bản của hiđro là sự nguy hiểm do nổ. Cần có các van tương ứng để điều chỉnh dòng, cũng nên có các thiết bị để giữ tốc độ dòng ở mức cố định.

– *Thiết bị phối liệu*

Để đảm bảo hiệu quả cao của cột cần sao cho mẫu có các kích thước thích hợp và ở dạng "mẫu" từ khí. Khi đưa mẫu chậm hay các kích thước quá lớn thì sự mở rộng dải của nó và sự xấu đi sự phân chia được quan sát. Người ta bơm các mẫu lỏng qua khe từ cao su silicon nhờ một xiranh y học. Thể tích của mẫu cần phải không lớn (1 – 20 $\mu l$) để tránh quá tải của cột. Để làm nhanh sự bay hơi người ta thường nung nóng lỗ vào đến nhiệt độ cao hơn điểm sôi của mẫu. Người ta đưa ra các thiết bị đặc biệt để đưa chất rắn và chất khí vào. Các cột : trong sắc kí lỏng người ta chế tạo cột theo hai kiểu. Người ta chuẩn bị các cột mao quản từ ống có đường kính nhỏ mà kênh của nó được phủ bằng một lớp rất mỏng của pha lỏng. Sự giảm áp suất trong ống mao quản rất nhỏ, điều đó cho phép tăng độ dài của nó ; có mô tả các cột chứa một trăm nghìn đĩa lí thuyết. Nhược điểm của cột loại này là dung lượng rất nhỏ.

Thuận lợi hơn nên làm đầy cột là ống thủy tinh hay kim loại có đường kính gần 2,5mm và chiều dài 1 – 100m và nhiều hơn. Các ống thường được uốn cong hay uốn ở dạng hình lò xo sao cho chúng dễ dàng được đặt vào bộ phận điều nhiệt. Về nguyên tắc thì các cột có 100 – 1000 đĩa lí thuyết trên một fut*. Các cột được làm đầy đúng có từ 30.000 – 60.000 đĩa lí thuyết.

– *Chất mang rắn*

Chất mang rắn lí tưởng là các phần tử hình cầu giống nhau có độ bền cơ học đủ cao. Ngoài ra, vật liệu không được thay đổi khi có sự tăng nhiệt độ và cần được tẩm ướt pha lỏng để

* fut : đơn vị đo chiều dài Anh bằng 0,305m.

tạo ra một lớp đồng đều. Không có các chất hoàn toàn đáp ứng tất cả các nhu cầu này. Phần lớn các chất mang thường dùng thường được chế tạo trên nền các diatomit (đá tảo cát) và được sản xuất để bán dưới cái tên gọi là xêlit, đicalit, cromoxorb, chất chịu nhiệt cao C–22 và xterkhamol. Người ta cũng chế tạo các chất mang từ tephlon, oxit nhôm, cacborund hay từ các hạt thủy tinh nhỏ.

– *Pha lỏng*

Pha lỏng trong các cột khí – lỏng nên có các tính chất sau : 1) Độ *bay hơi thấp* (trong trường hợp lí tưởng nhiệt độ sôi cần phải cao hơn nhiệt độ làm việc cực đại của cột ít nhất là 200°C) ; 2) độ bền nhiệt ; 3) độ trơ hóa học ; 4) khả năng tan sao cho các giá trị K của chất tan rơi vào khoảng xác định.

Không một chất lỏng nào trong các chất lỏng có thể thỏa mãn tất cả các nhu cầu, đặc biệt nhu cầu cuối cùng. Do vậy thường dùng các cột thay thế nhau được với các pha tĩnh khác nhau. Mặc dầu có tồn tại các quan điểm chung xác định có đặc tính định tính, thường phải chọn pha lỏng bằng thực nghiệm dùng phương pháp mẫu và sai số.

Thời gian lưu giữ chất tan phụ thuộc trực tiếp vào hệ số phân bố, hệ số này có liên quan đến các tính chất của chất lỏng được dùng làm pha tĩnh. Rõ ràng một chất lỏng như vậy cần phải có ái lực khác nhau đối với các chất cần phân chia. Tuy nhiên hệ số phân bố các chất này không cần phải quá cao hoặc quá thấp. Đòi hỏi cuối cùng này đặc biệt quan trọng : Nếu giá trị K quá nhỏ, chất đi qua cột nhanh đến mức làm cho sự phân chia không xảy ra đáng kể. Ngược lại, nếu hệ số phân bố lớn thì thời gian cần để loại chất từ cột trở nên rất lớn.

Để cho thời gian có mặt trong cột ở trong các giới hạn hợp lí thì chất ở một mức độ đã biết cần phải cùng tồn tại với dung môi (có nghĩa là tan trong đó), nói một cách khác độ phân cực của chúng cần phải gần nhau ở mức độ nhỏ hơn. Để phân chia các cấu tử không phân cực của các dãy đồng đẳng như các hiđrocacbon, các ete đơn giản hay phức tạp, để làm pha tĩnh có thể chọn xkvalan (hiđrocacbon bão hòa, phân tử

lượng cao) hay đinonilftalat. Ngược lại, để phân chia các rượu hay các amin thì các chất lỏng phân cực hơn như polietylenglicol là hiệu quả. Có thể chỉ ra rằng để phân chia các hiđrocacbon thơm thì benzyldiphenyl là thích hợp. Đối với các chất tan với độ phân cực gần nhau thì thứ tự rửa giải thường phù hợp với các nhiệt độ sôi, nếu sự khác nhau các nhiệt độ sôi đủ lớn thì có thể có sự phân chia hoàn toàn. Để phân chia các chất với các nhiệt độ sôi gần như giống nhau, nhưng với độ phân cực khác nhau thì pha tĩnh giữ một cách chọn lọc một (hay nhiều hơn) cấu tử nhờ sự tương tác lưỡng cực hay sự tạo ra sản phẩm thích hợp. Một ví dụ của sự tương tác tăng độ chọn lọc là sự tạo ra liên kết hiđro. Điều kiện tạo ra một liên kết như vậy là sự có mặt trong phân tử chất tan nguyên tử hiđro phân cực còn trong phân tử của dung môi có nhóm âm điện (oxi, flo hay nitơ) hay ngược lại.

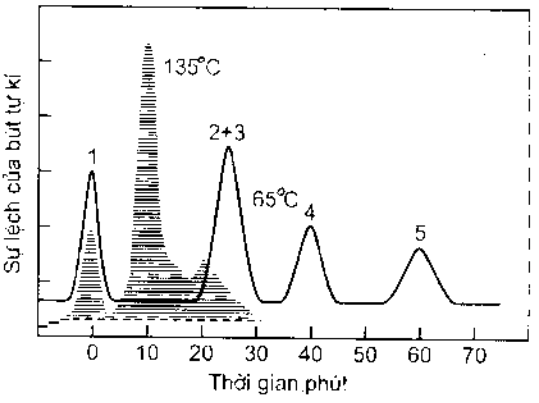
*Chuẩn bị cột :* Đầu tiên người ta phải sàng để tách ra các phần tử có kích thước cần thiết. Sau đó chất hấp phụ dạng phân tán được chế hóa bằng dung môi bay hơi có chứa một lượng đã tính của chất lỏng tĩnh cần để nhận được một lớp mỏng trên bề mặt của tất cả các phần tử. Sau khi làm bay hơi dung môi thì chất hấp phụ trở nên khô và tơi mịn. Người ta chế tạo các cột từ thủy tinh, thép không rỉ, đồng hay nhôm. Khi làm đầy cột người ta đổ chậm chất hấp phụ vào một ống thẳng, gõ nhẹ và lắc ống để đảm bảo cho sự làm đầy được đều. Cần tránh việc tạo ra các kênh. Sau khi làm đầy cột người ta uốn cong hay xoắn lại thành hình lò xo có dạng cần thiết để đặt vào bộ phận điều nhiệt.

Có thể dùng một cột chuẩn bị đúng cho vài trăm phép xác định.

*Cột điều nhiệt :* Nhiệt độ của cột là một biến số quan trọng, khi làm việc chính xác cần phải khống chế cho đến phần mười độ. Sự điều chỉnh nhiệt độ được thực hiện nhờ các ống sinh hàn không khí, các blôc kim loại đun nóng bằng điện hay các vỏ được làm đầy bởi các hơi của chất lỏng sôi ở nhiệt độ hằng định.

Nhiệt độ tối ưu của cột được xác định bằng điểm sôi của mẫu phân tích và mức độ đòi hỏi của sự phân chia. Nói chung, nhiệt độ gần bằng nhiệt độ trung bình sôi của mẫu hay cao hơn một ít sẽ đảm bảo cho thời gian cần có của sự rửa giải (10–30 phút). Đối với các mẫu sôi trong một khoảng rộng thì trong thời gian phân chia nên tăng nhiệt độ liên tục hay từng bậc.

Nhìn chung, sự phân chia tối ưu xảy ra ở nhiệt độ tối thiểu nhưng ở nhiệt độ hạ thấp thì quan sát thấy có sự mở rộng dải, tăng thời gian rửa giải và do vậy, tăng thời gian cần để thực hiện phép phân tích (Hình 5.12).




HÌNH 5.12. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên sự phân chia các đồng phân của hexan
1 – 2.2–dimetylbutan ; 2. – 2.3–dimetylbutan ;
3. – 2–metylpentan ; 4. 3–metylpentan ;
5. – n–hexan . (Theo "Tình hình hiện đại của sắc kí lỏng", hiệu chỉnh của Dj Kirkbend. M. "Mir", 1974).

– *Các hệ đêtectơ*

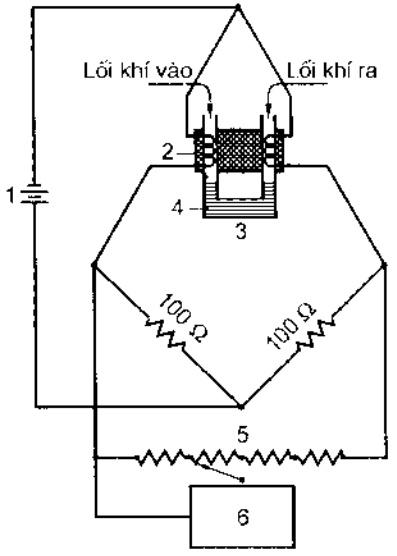
Các cấu trúc đêtectơ trong các máy sắc kí khí – lỏng cần phải tương tác nhanh và lặp lại ở các nồng độ thấp của chất tan được rửa giải từ cột. Nồng độ của chất trong chất mang – khí trong mỗi thời điểm trong trường hợp tốt nhất chiếm một vài phần nghìn, thường thì các đêtectơ cần phải hoạt động ở các nồng độ nhỏ hơn như đã chỉ ra ở hình 5.12 khoảng một hai bậc (hay có thể còn nhỏ hơn). Ngoài ra, khoảng thời gian trong đó pic đi qua đêtectơ chiếm một giây hay nhỏ hơn ; như vậy đêtectơ cần phải có một độ trơ nhỏ.

Cũng nên làm sao cho đêtectơ tạo được một tín hiệu tuyến tính có độ ổn định cao trong vòng chu kì tiếp tục và có một độ trơ cố định đối với một số lớn các hợp chất. Không có một

đêtectơ nào đã biết lại thỏa mãn tất cả những nhu cầu này. Người ta đề nghị hơn mười hai các đêtectơ các kiểu khác nhau. Dưới đây có mô tả những đêtectơ được dùng rộng rãi nhất.

*Các đêtectơ theo độ dẫn nhiệt*

Hệ đêtectơ được dùng rộng rãi và tương đối đơn giản dựa trên sự thay đổi độ dẫn nhiệt của dòng khí ; dụng cụ loại này có khi được gọi là catarômet. Bộ phận nhạy của cấu trúc này là nguồn nhiệt được nung nóng bằng điện mà nhiệt độ của nó ở công suất dòng điện cố định phụ thuộc vào độ dẫn nhiệt của chất khí bao quanh. Bộ phận nung nóng có thể là một dây dẫn vonfam hay platin mỏng hay nhiệt điện trở bán dẫn. Điện trở của dây dẫn hay của nhiệt điện trở là số đo độ dẫn nhiệt của chất khí ; khác với đêtectơ dây dẫn nhiệt điện trở có hệ số nhiệt độ âm.




HÌNH 5.13. Sơ đồ catarômet với bút tự kí.
1 – Acquy ; 2 – Đêtectơ ; 3 – Cột ; 4 – Mẫu ; 5 – Điều chỉnh cường độ dòng điện ; 6 – Khuếch đại và bút tự kí

Trong sắc kí người ta luôn luôn dùng đêtectơ đôi, một bộ phận của nó được đặt vào đầu dòng khí (ở buồng lối vào của mẫu) còn bộ phận khác đặt trực tiếp ở lối ra từ cột. Hệ như vậy cho phép loại trừ được độ dẫn nhiệt của chất mang – khí và giảm đi ảnh hưởng các dao động của nhiệt độ cột, áp suất và cường độ dòng điện. Điện trở cả hai đêtectơ được so sánh với nhau bằng cách đưa chúng vào hai vế của một cầu điện bình thường sao cho giống như đã chỉ ra ở hình 5.13.

Độ dẫn nhiệt của hiđro và hêli khoảng 6–10 lần lớn hơn độ dẫn nhiệt của phần lớn các hợp chất hữu cơ. Như vậy mặc dù chỉ một lượng rất nhỏ các vật liệu hữu cơ cũng gây ra sự giảm tương đối lớn độ dẫn nhiệt của eluat. Kết quả đêtectơ ghi lại sự tăng đáng kể nhiệt độ. Độ dẫn nhiệt của nitơ và $CO_2$ gần hơn với độ dẫn nhiệt của các hợp chất hữu cơ, như vậy, nếu các chất khí này dùng làm các chất mang thì việc ghi lại độ dẫn nhiệt sẽ ít nhạy hơn.

Các đêtectơ theo độ dẫn nhiệt đơn giản, không cồng kềnh, không đắt tiền, ít chọn lọc, chính xác và không phá vỡ mẫu. Nhưng chúng không nhạy như các cấu trúc được mô tả tiếp theo.

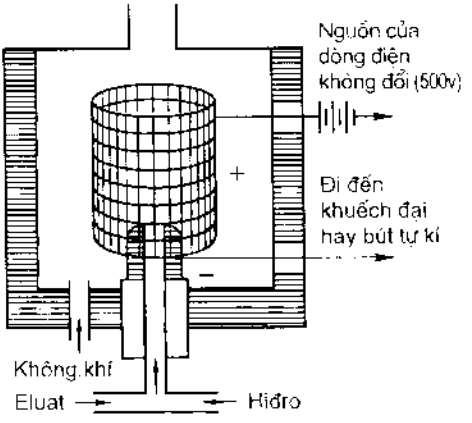
*Các đêtectơ ion hóa – ngọn lửa :*

Khi nhiệt phân phần lớn các hợp chất hữu cơ ở nhiệt độ ngọn lửa hiđro – không khí thì xuất hiện các hợp chất ion hóa trung gian tạo ra trong ngọn lửa các dòng điện ion hóa. Nhờ cấu trúc dẫn ra ở hình 5.14 có thể tập hợp các ion này thành một chùm và đo dòng điện ion hóa nhận được. Điện trở của ngọn lửa rất cao (cỡ $10^{12}\Omega$) và các dòng điện xuất hiện là rất nhỏ. Để đo được các dòng điện này, cần có các cấu trúc điện tử tương đối đắt tiền.

Ngày nay đêtectơ ngọn lửa hiđro là một trong các đêtectơ nhạy nhất và được biết đến nhiều nhất. Nó là một catharomet phức tạp hơn và đắt tiền hơn nhưng nhạy hơn. Ngoài ra, phản ứng của nó tuyến tính trong một khoảng rộng. Khi sử dụng nó mẫu bị phân hủy.

*Các đêtectơ tia $\gamma$*

Trong đêtectơ tia $\gamma$, eluat được cho qua trên nguồn bức xạ $\beta$, ví dụ trên nguồn $^{90}Sr$ hay triti. Dưới tác dụng của bức xạ thì agon dùng làm chất mang – khí được kích thích và chuyển vào trạng thái giả bền. Những nguyên tử bị kích thích của agon khi va chạm với các phân tử của mẫu thì gây ra sự ion hóa chúng và có thể đo dòng điện xuất hiện cũng giống như nhờ đêtectơ ngọn lửa hiđro.




HÌNH 5.14. Đêtectơ ion hóa ngọn lửa hiđro

Các đêtectơ tia $\beta$ có độ nhạy cao và không làm thay đổi mẫu một cách đáng kể (khác với đêtectơ ion hóa ngọn lửa). Nhược điểm của nó là cần phải dùng agon làm chất mang.

*– Ứng dụng của sắc kí khí – lỏng :*

Khi đánh giá ý nghĩa của sắc kí khí – lỏng để giải quyết các nhiệm vụ phân tích có thể phân ra hai thời điểm. Thứ nhất đây là phương pháp phân chia ; trong nghĩa này thì phương pháp rất hiệu quả khi phân chia các hệ hữu cơ phức tạp, các hệ cơ kim và các hệ sinh hóa. Thứ hai đây là phương pháp kết thúc phép phân tích. Trong trường hợp này người ta sử dụng thời gian hay thể tích lưu giữ cho sự nhận biết định tính và chiều cao hay diện tích của pic cho thông báo định lượng. Dùng cho việc giải quyết các nhiệm vụ phân tích thì sắc kí khí là phương pháp ít phổ biến đáng kể so với các phương pháp khác đã xét trong các phần trước. Một hướng quan trọng của sự phát triển sắc kí khí – lỏng là việc tổ hợp khả năng phân giải cao với các khả năng phân tích tốt nhất của các thiết bị đo khác.

. *Phân tích định tính :* Người ta dùng rộng rãi các sắc kí khí đồ để đánh giá độ sạch của các hợp chất hữu cơ. Người ta phát hiện những sự nhiễm bẩn dựa theo việc xuất hiện các pic phụ. Các diện tích nằm dưới các pic này cho ta thông báo về mức độ nhiễm bẩn. Phương pháp cũng có lợi khi đánh giá tính hiệu quả của thao tác làm sạch.

Theo lí thuyết thì để nhận biết các cấu tử của hỗn hợp cần dùng các số liệu về thời gian lưu giữ. Trong thực tế thì việc ứng dụng các số liệu này bị hạn chế bởi nhiều yếu tố cần phải khống chế để nhận được các kết quả lặp lại. Ngoài ra thì sắc kí khí – lỏng là một phương pháp hiệu quả cao của việc thiết lập sự có mặt hay vắng mặt một hợp chất ta cần quan tâm trong hỗn hợp ở điều kiện là ta có một mẫu chuẩn tin tưởng. Khi thêm vào một hợp chất nguyên chất thì trên sắc kí đồ của hỗn hợp không xuất hiện các pic mới nhưng phải tăng pic đang có. Sự chứng minh sẽ đặc biệt thuyết phục nếu như hiệu ứng này được lặp lại trên các cột khác nhau và ở nhiệt độ khác nhau.

Trên đây đã chỉ ra rằng hệ số phân chia $\alpha$ đối với các hợp chất X và Y được thể hiện bằng hệ thức :

$$\alpha = \frac{K_y}{K_x} \simeq \frac{t_y}{t_x}$$

Nếu như hợp chất Y được chấp nhận là chất chuẩn thì đại lượng $\alpha$ có thể dùng làm chỉ số để nhận biết hợp chất X vì nó ít phụ thuộc vào các biến số của cột, trừ nhiệt độ, nói một cách khác có thể nhận được các giá trị bảng số của các yếu tố phân chia đối với các hợp chất nguyên chất so với một chất chuẩn đã biết nào đó và sau đó dùng chúng để đặc trưng cho các mẫu trên các cột sắc kí bất kì. Ngày nay số lượng các số liệu như vậy trong tài liệu không thật nhiều lắm.

*Phân tích định lượng*

Người ta dùng tín hiệu của đêtectơ cột sắc kí khí – lỏng trong các phép phân tích định lượng và bán định lượng. Trong các điều kiện được khống chế cẩn thận thì độ chính xác tương đối đạt được gần 1%. Cũng như đối với phần lớn các phương pháp dụng cụ thì độ tin cậy liên hệ trực tiếp với những cố gắng để chuẩn hóa và tuân theo sự hằng định các tham số của cột, và cả với bản chất của mẫu.

Có thể dùng chiều cao của pic hay diện tích dưới pic làm cơ sở cho phép xác định định lượng. Việc đo chiều cao của pic mặc dầu thuận tiện hơn nhưng là phương pháp ít tin cậy hơn vì đại lượng này phụ thuộc vào các điều kiện thực nghiệm. Đặc biệt tốc độ của dòng rất quan trọng vì các pic có khuynh hướng mở rộng và giảm đi khi tăng thời gian có mặt của chất trên cột. Ngoài ra, nhiệt độ, độ xốp của chất mang và chiều dài cột cũng ảnh hưởng lớn đến chiều cao của pic. Mặc dầu có những hạn chế như vậy đối với các chất với thời gian lưu giữ nhỏ thì chiều cao của pic thường là một tham số phân tích tốt nhất so với diện tích của pic. Những chất như vậy cho ta các pic cao, hẹp ; việc xác định chính xác diện tích của nó gặp khó khăn.

Diện tích của pic thường tăng lên tỉ lệ nghịch với tốc độ của dòng, do vậy có thể đưa vào đại lượng hiệu chỉnh tương ứng cho sự thay đổi của tham số này. Khác với các chiều cao của các pic các *diện tích tương đối* của các pic của hai hợp chất là những đặc trưng quý giá cho phép dùng các chuẩn trong vì chúng vẫn hằng định và không phụ thuộc vào tốc độ của dòng. Các dao động của nhiệt độ gây ảnh hưởng không lớn lên diện tích tuyệt đối của pic và không gây ảnh hưởng lên diện tích tương đối.

*Đo diện tích của pic* : Diện tích của pic A có thể xác định bằng bất cứ phương pháp nào trong các phương pháp được chỉ ra dưới đây :

1) Cắt pic ; so sánh khối lượng của mẩu giấy đã cắt của bút tự vẽ với khối lượng của giấy có diện tích đã biết.

2) Đo diện tích bằng máy đo diện tích.

3) Nhân chiều cao của pic lên nửa bề rộng của nó, nếu đường cong tuân theo phân bố Gauss thì tích số này bằng 0,84A.

4) Dựng tam giác bằng cách vẽ các tiếp tuyến với cả hai phía của pic và nối chúng bằng một đường thứ ba song song với đường nền của bút tự kí ; diện tích của hình tam giác nhận được gần bằng 0,96A.

5) Người ta dùng các bộ tích phân cơ học và điện, những cấu trúc như vậy được gắn với nhiều bút tự vẽ.

Người ta thường dùng các phương pháp 4 và 5.

Có thể dùng thể tích, khối lượng hay các phần trăm mol để làm cơ sở xây dựng đồ thị chuẩn. Đối với mỗi chất tan cần phải xây dựng một đường cong vì không có đêtectơ hoạt động hoàn toàn giống nhau cho mỗi một hợp chất. Cũng như mọi trường hợp, độ chính xác của phép phân tích được xác định bằng độ gần nhau về thành phần của các mẫu chuẩn và mẫu cần phân tích, sự cẩn thận của việc chuẩn bị chúng và độ tin cậy của việc khống chế các tham số làm việc của cột. Ảnh hưởng của các tham số của cột có thể loại trừ một phần bằng cách đưa vào một lượng đã biết của chất chuẩn trong vào cả các mẫu chuẩn và vào các mẫu phân tích. Thời gian lưu giữ của chất chuẩn trong cần phải gần bằng thời gian lưu giữ của chất cần xác định, tuy nhiên pic của nó cần phải được tách ra khỏi các pic của tất cả các cấu tử của mẫu, đây là một đòi hỏi thường khó có thể thực hiện được.

Tất cả các hệ đêtectơ đã xét đối với các phép xác định định tính và định lượng đều không chọn lọc trong nghĩa là chúng tương tác ở mức độ khác nhau lên các chất đi ra khỏi cột (trong giới hạn đêtectơ không chọn lọc cần phải cho một sự làm chậm tương tự cho mỗi một chất). Theo nguyên tắc thì các đêtectơ chọn lọc và độc đáo có thể điều chế bằng cách tổ hợp các máy sắc kí khí – lỏng với khả năng tốt của chúng để phân chia và các máy có chất lượng phân tích tốt được xét trong các phần trước. Có thể có hai cách cơ bản. Cách thứ nhất, các hơi của chất tan được tập hợp lại ở dạng các phân đoạn riêng trong một bộ thu hồi ; có thể ghi được sự xuất hiện chúng bằng một đêtectơ không chọn lọc không làm phân hủy mẫu. Sau đó người ta nhận biết các phân đoạn bằng các phương pháp phổ hồng ngoại, phổ khối lượng hay các phương pháp quang phổ khác. Giới hạn cơ bản của cách này là số lượng chất trong

phân đoạn đã nhận được rất nhỏ (thường micromol), ngoài ra phương pháp chung cũng bổ ích đối với phép phân tích định tính các hỗn hợp phức tạp.

Phương pháp chung thứ hai là dùng đêtectơ chọn lọc để kiểm tra liên tục chất eluat. Ta minh họa phương pháp này trong một số ví dụ.

Trong công trình công bố đầu tiên của mình về sắc kí khí thì Djeimx và Martin đã dùng các bộ phận chuẩn độ tự động để làm đêtectơ của các axit béo bay hơi ; sau này người ta dùng cấu trúc này để phân tích các hỗn hợp các amin thơm, béo. Các eluat được đưa trực tiếp vào bộ phận có chứa dung dịch chất chỉ thị axit - bazơ. Mật độ quang của dung dịch được kiểm tra bằng phương pháp trắc quang ; tín hiệu ra của tế bào quang điện được dùng để kiểm tra liên tục số lượng chất chuẩn đã thêm vào ; thể tích của chất chuẩn được ghi bằng bút tự kí ở dạng một đường cong tích phân trong các tọa độ thể tích - thời gian. Từ đường cong đã vẽ có thể rút ra thông báo định tính và định lượng.

Để ghi được các hợp chất clo hóa khác nhau có chứa trong các phần còn lại của các thuốc trừ sâu trong phép phân tích, người ta dùng rộng rãi phương pháp đo điện lượng. Sau khi phân chia các hợp chất halogen hóa ở trên cột người ta trộn eluat với oxi và đốt ở trên chất xúc tác. Axit HCl tạo ra được hấp thụ bằng bình chứa bộ phận dùng cho chuẩn độ điện lượng trong đó các ion bạc được sinh ra. Đường cong tích phân nhận được là liên hệ giữa số lượng điện và thời gian.

Để nhận được phổ đầy đủ của phân đoạn trong một chu kì ngắn của sự xuất hiện nó ở lối ra từ cột, người ta dùng kĩ thuật quét nhanh ; để thực hiện được mục đích này, người ta dùng các máy quang phổ hồng ngoại và phổ khối lượng chụp phổ trong vài giây.

*2. Sắc kí phân bố lỏng**

Phương pháp sắc kí phân bố lỏng được Martin và Xinđje đề nghị, họ đã chỉ ra rằng chiều cao tương đương đĩa lí thuyết phù hợp với cột đã làm đầy có thể đạt 0,002cm. Như vậy cột có chiều cao 10cm có thể chứa cỡ 5000 đĩa ; có thể chờ đợi có hiệu quả cao của sự phân chia ngay cả ở các cột tương đối ngắn.

*Pha tĩnh :* Chất mang rắn phổ biến nhất trong sắc kí phân bố là axit silixic hay silicagen. Vật liệu này hấp thụ nước khá mạnh, như vậy nước là pha tĩnh. Đối với một số phép phân chia người ta đưa một đệm nào đó hay một axit mạnh (hay một bazơ) vào màng từ nước. Các dung môi phân cực như các rượu béo, glicol hay nitrometan cũng được dùng để làm pha tĩnh trên silicagen. Những chất mang như vậy là đá tảo cát, hồ tinh bột, xenlulozơ và thủy tinh nghiền nhỏ ; để thấm ướt những chất mang rắn này người ta dùng nước và những chất lỏng hữu cơ khác nhau.

*Pha động :* dung môi nguyên chất hay hỗn hợp các dung môi ở một mức đáng kể không trộn lẫn với pha tĩnh được dùng làm pha động. Tăng hiệu quả phân chia bằng sự thay đổi liên tục thành phần của hỗn hợp dung môi khi có sự dịch chuyển eluent *(rửa giải gradien)*. Trong một số trường hợp sự phân chia được cải thiện nếu sự rửa giải được tiến hành bằng nhiều dung môi khác nhau. Người ta chọn pha động chủ yếu bằng thực nghiệm.

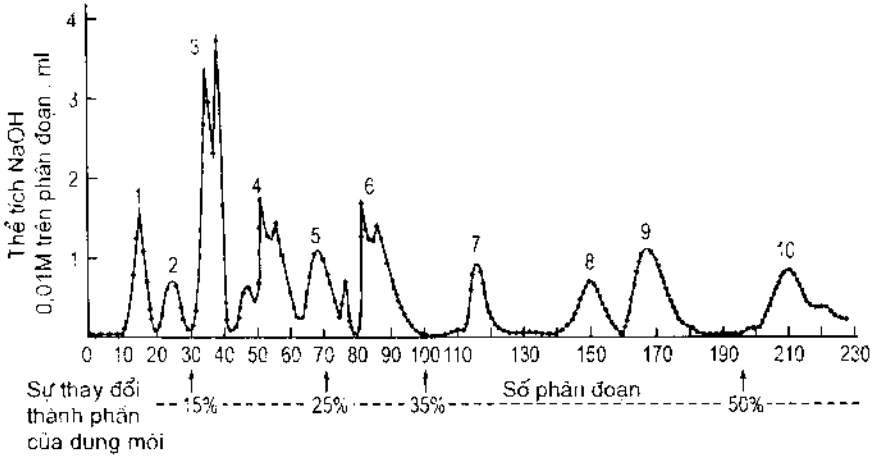
Các máy hiện đại thường được cung cấp bơm để tăng nhanh dòng chất lỏng qua cột.

*Phân tích các phân đoạn :* Không có một phương pháp duy nhất để ghi các dải đi ra khỏi cột phân bố. Có thể khống chế

---

* Để hiểu chi tiết về sắc kí phân bố lỏng cần xem các tài liệu sau :
1) Brown P.R. High Pressure Liquid chromatography. N.Y. Academic Press. 1973
2)Bulen W.A., Varner J.E., Burrell R. C., Anal.Chem. 24. 187 (1952).

liên tục thành phần eluat bằng cách so sánh hệ số khúc xạ, mật độ quang, độ dẫn điện hay các tính chất khác của eluat và dung môi nguyên chất, hay có thể chọn các phân đoạn và phân tích bằng các phương pháp vật lí và hóa học.




HÌNH 5.15. Sắc kí phân bố của hỗn hợp các axit nhận được trên cột được làm dầy bằng silicagen. Eluent là clorofom chứa một lượng đã chỉ ra của n-butanol (%). 1 - axit axetic ; 2 - axit pirotatric ; 3 - axit glutamic + axit fumaric + axit fomic ; 4 - axit malic + axit [illegible] + α-xetoglutamic ; 5 - Trans-aconitovic ; 6 - axit oxalic + axit glycolic + Cis-aconitovic ; 7 axit malic ; 8 - axit limonic ; 10 - axit tactric (Theo Snyder L. R. Principles of Adsorption chromatography. New York. Marcel Dekker, Inc. 1969).

*Ứng dụng :* Sắc kí phân bố lỏng trở thành một công cụ hiệu quả để phân chia các chất có tính chất hóa học gần nhau. Sự phân chia của nhiều aminoaxit tạo được khi thủy phân protit, sự phân chia và sự xác định các rượu béo cùng dãy, sự phân chia các loại đường là ví dụ điển hình. Trên hình 5.15 có minh họa việc ứng dụng phương pháp để phân chia các axit cacboxylic. Trong trường hợp này để làm chất mang rắn người ta dùng silicagen, để làm pha tĩnh người ta dùng dung dịch $H_2SO_4$ 0,5M. Người ta rửa cột bằng nhiều hỗn hợp clorofom - butanol với hàm lượng rượu 15 - 50%. Các phân đoạn rửa giải được chuẩn

độ bằng dung dịch tiêu chuẩn của kiềm. Nếu như sự phân chia không thỏa mãn thì các phân đoạn tương ứng được xử lí tiếp tục trên các cột dài hơn để nhận được sự phán chia thỏa mãn của các cấu tử khác nhau

– *Sắc kí hấp thụ*[*]

Phương pháp sắc kí đầu tiên trong lịch sử được dựa trên hiện tượng hấp thụ. Người phát minh ra nó là một nhà thực vật học người Nga, ông M.X. Txvet. Ông đã nghiên cứu phương pháp phân chia các cấu tử có màu khác nhau của dịch chiết các thực vật vào năm 1930. Hai mươi lăm năm sau thì ý nghĩa của phát minh này mới được các nhà nghiên cứu làm việc trong lĩnh vực phân chia các vật liệu sinh học và hữu cơ đánh giá đầy đủ.

Sự phân chia bằng phương pháp sắc kí hấp thụ dựa trên cân bằng được thiết lập khi có sự phân bố các chất tan khác nhau giữa dung môi và bề mặt của pha rắn. Các hợp chất có khả năng hấp thụ khác nhau. Ví dụ, người ta phát hiện có một sự phù hợp rõ giữa các tính chất hấp thụ và số các nhóm hiđroxil trong phân tử, có sự phù hợp tương tự đối với các liên kết đôi. Các hợp chất có chứa các nhóm chức xác định được giữ mạnh hơn các hợp chất khác. Độ hấp thụ của các hợp chất này được giảm theo thứ tự sau : axit > rượu > cacbonyl > ete phức tạp > hiđrocacbon.

Bản chất chất hấp thụ cũng ảnh hưởng lên thứ tự hấp thụ. Phần lớn các thông báo có được trong lĩnh vực này đều là thực nghiệm. Việc chọn chất hấp thụ và dung môi đối với một sự phân chia đã cho thường được tiến hành bằng phương pháp mẫu và sai số.

Người ta dùng sắc kí hấp thụ trước tiên để phân chia các chất hữu cơ. Có nhiều chuyên khảo nói về việc dùng phương pháp này.

---

* Xamyelxon. O. "Ứng dụng trao đổi ion trong hóa học phân tích" M. Il. 1955.

### *3. Sắc kí trao đổi ion*[*]

Trao đổi ion là quá trình trong đó dung dịch và chất rắn nằm tiếp xúc với nó được trao đổi bằng các ion của cùng một dấu. Nhiều chất như các chất thiên nhiên cũng như tổng hợp xuất hiện các tính chất trao đổi ion. Thuộc nhóm thứ nhất gồm có đất sét, và zeolit ; các tính chất trao đổi ion của các vật liệu này đã được tìm ra và đã được nghiên cứu hơn một trăm năm. Các nhựa trao đổi ion tổng hợp lần đầu tiên nhận được vào năm 1935 và từ đó đã tìm được sự ứng dụng rộng rãi trong thực tế phòng thí nghiệm và trong nhà máy để làm mềm và để ion hóa nước, làm sạch các dung dịch và phân chia các ion.

Các nhựa trao đổi ion tổng hợp là các vật liệu cao phân tử có chứa trong phân tử một lượng lớn các nhóm chức ion. Các nhựa trao đổi cation được chia thành các axit mạnh có chứa nhóm sunfo ($RSO_3H$) và các axit yếu có chứa nhóm cacboxyl (RCOOH). Các chất đều có ứng dụng rộng rãi. Các nhựa trao đổi anion có chứa trong phân tử polime nhóm chức amin. Thuộc nhóm các chất trao đổi ion bazơ mạnh là các bazơ amoni bậc bốn $[RN(CH_3)_3^+OH^-]$. Các chất trao đổi ion là bazơ yếu có chứa các amin bậc hai và bậc ba.

*– Cân bằng trao đổi ion*

Quá trình trao đổi cation được mô tả bởi cân bằng :

$$xRSO_3^-H^+ + M^{x+} \rightleftharpoons (RSO_3^-)_xM^{x+} + xH^+$$

ionit rắn  Dung dịch  ionit rắn  Dung dịch

Ở đây $M^{x+}$ – Cation, còn R là một phần của phân tử nhựa. Quá trình tương tự có thể mô tả đối với nhựa trao đổi anion điển hình :

$$xRN(CH_3)_3^+OH^- + A^{x-} \rightleftharpoons [RN(CH_3)_3^+]_xA^{x-} + xOH^-$$

ionit rắn  dung dịch  ionit rắn  dung dịch

Ở đây $A^{x-}$ – anion

---

* Rothbart H.L. in "An Introduction to Separation Science" Karger B.L., Snyder L.R., HorVath C., New York, John Willey and Sons, 1973 p. 337, Beuken Kamp J., Rieman W., Anal.
Chem. 22, 582 (1950).

Bản chất của ion động của nhựa được xác định bởi hàm lượng của chất điện giải trong dung dịch nằm tiếp xúc với nhựa. Như vậy nếu xử lí nhựa có chứa nhóm sunfo bằng dung dịch natri clorua thì cân bằng sau được thiết lập :

$$RSO_3^- H^+ + Na^+ \rightleftharpoons RSO_3^- Na^+ + H^+$$

Ở đây R lại là một phần của phân tử nhựa. Nếu nồng độ của muối cao, thì thực tế tất cả nhựa được chuyển thành dạng natri. Tương tự, nếu xử lí nhựa trao đổi anion bằng dung dịch đặc natri clorua thì phản ứng :

$$RN(CH_3)_3^+OH^- + Cl^- \rightleftharpoons RN(CH_3)_3^+Cl^- + OH^-$$

sẽ chuyển mạnh sang phía phải và dạng clorua của nhựa sẽ là chủ yếu. Trong phản ứng trao đổi ion với các ion đa điện tích thì sẽ có nhiều hơn một nhóm chức của nhựa tham gia. Như vậy nếu xử lí nhựa có chứa nhóm sunfo bởi các ion canxi thì có thể biểu diễn cân bằng như sau :

$$\left(RSO_3^- H^+\right)_2 + Ca^{2+} \rightleftharpoons \left(RSO_3^-\right)_2 Ca^{2+} + 2H^+$$

- *Hằng số cân bằng trao đổi ion* : Cách đơn giản nhất để mô tả cân bằng trao đổi ion là dùng định luật tác dụng khối lượng.

Ở dạng tổng quát có thể biểu diễn phản ứng bằng cân bằng sau :

$$A + BR \rightleftharpoons B + AR$$

Ở đây A và B là các ion trong pha nước, AR và BR là các ion tương ứng liên hệ với nhựa. Có thể biểu diễn hằng số cân bằng của hệ như sau :

$$K = \frac{a_B a_{AR}}{a_A a_{BR}} \qquad (5.37)$$

Ở đây $a_A$ và $a_B$ là các hoạt độ của hai ion trong dung dịch nước, $a_{AR}$ và $a_{BR}$ là các hoạt độ của nó trong pha rắn của

nhựa. Hai số hạng cuối cùng có thể thay bằng tích số các hệ số hoạt độ nhân cho phần mol :

$$K = \frac{a_B \cdot X_{AR} \cdot f_{AR}}{a_A \cdot X_{BR} \cdot f_{BR}} \qquad (5.38)$$

Ở đây $X_{AR}$ – phần mol của nhựa trong dạng AR, $f_{AR}$ – hệ số hoạt độ , $X_{BR}$ và $f_{BR}$ được xác định tương tự.

Phương trình (5.38) có thể cấu tạo lại :

$$\frac{a_B X_{AR}}{a_A X_{BR}} = R \cdot \frac{f_{BR}}{f_{AR}} = K_p \qquad (5.39)$$

ở đây $K_p$ là *hằng số cân bằng biểu kiến hay thực.*

Điều quan trọng cần lưu ý là không có các phương pháp độc lập để đo tỉ số các hệ số hoạt độ $f_{BR}$ /$f_{AR}$ do vậy đại lượng K không biết. Ngược lại, có thể xác định đại lượng $K_p$ bằng thực nghiệm bằng cách đo nồng độ các ion trong nhựa và hoạt độ của chúng trong dung dịch nằm cân bằng với nhựa. Những thực nghiệm như vậy chỉ rõ rằng $K_p$ ở một mức độ nào đó phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ của các ion trong nhựa hay các hoạt độ ion trong dung dịch, đặc biệt nếu các ion mang điện tích khác nhau. Tuy nhiên người ta tìm thấy rằng nếu một trong các ion ở lượng thừa trong nhựa và trong dung dịch thì $K_p$ tương đối hằng định và không phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ của các ion khác, có nghĩa là nếu $a_B \gg a_A$ , $X_{BR} \gg X_{AR}$ và $a_B$ được giữ nguyên thì phương trình (5.39) được viết như sau :

$$\frac{X_{AR}}{a_A} = \frac{X_{BR} K_p}{a_B} \cong K_D \qquad (5.40)$$

Ở đây $K_D$ – hệ số phân bố tương tự hệ số trong phương trình (5.12). Do vậy ở giá trị hằng định $K_D$ có thể dùng lí thuyết sắc kí chung cho các quá trình phân chia trên các cột với sự tham gia của các nhựa trao đổi ion.

Cần lưu ý rằng đại lượng $K_D$ phản ánh ái lực của một nhựa đã cho đối với một ion A nào đó so với một ion B nào đó. Nếu giá trị $K_D$ lớn thì pha rắn xuất hiện ái lực mạnh giữ ion A, nếu $K_D$ nhỏ ta quan sát được hiện tượng ngược lại. Chấp nhận B làm chất chuẩn có thể so sánh các hệ số phân bố của các ion khác nhau trên nhựa của một dạng đã cho. Những thực nghiệm như vậy chỉ ra rằng các ion mang điện tích cao được giữ mạnh hơn so với các ion mang điện tích + 1. Ở điện tích này sự khác nhau gây ra bởi kích thước của ion hiđrat hóa và các tính chất của nó.

Như vậy đối với nhựa trao đổi cation điển hình với nhóm sunfo thì giá trị $K_D$ giảm đi trong dãy các cation mang điện tích + 1 :

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$$

trong dãy các cation mang điện tích + 2 :

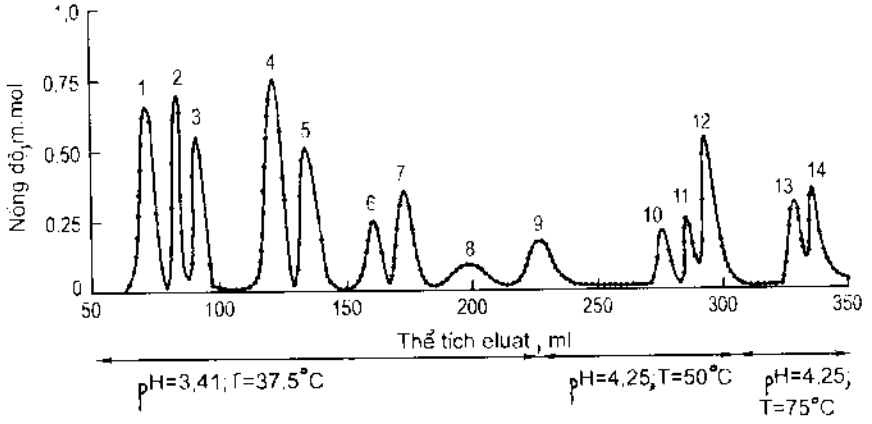
$$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+}$$

– *Ứng dụng sắc kí trao đổi ion*

Phương pháp phân đoạn các ion với các giá trị $K_D$ khác nhau giống với phương pháp đã mô tả trước đây. Ví dụ Boikenkamp và Riman đã thông báo về sự khác nhau của các ion kali và natri bằng cách đưa mẫu vào cột đã làm đầy nhựa chứa nhóm sunfo dạng axit. Sau đó rửa cột bằng dung dịch axit clohiđric. Các ion natri được giữ ít chặt hơn và được chuyển dịch xuống phía dưới theo cột nhanh hơn, có thể tập hợp chúng trước so với kali xuất hiện trong eluat.

Nhiều phép phân chia quan trọng dựa trên sự trao đổi ion. Trong số các phép phân chia này cần lưu ý đến sự phân chia các nguyên tố đất hiếm, trước tiên với các mục đích điều chế. Trong trường hợp này việc tách phân đoạn được cải thiện bằng cách rửa bởi các dung dịch thuốc thử tạo được các phức với các cation có độ bền khác nhau. Các nhựa trao đổi ion cũng được ứng dụng rộng rãi để phân chia các hỗn hợp của các cấu

từ sinh học quan trọng. Ví dụ, trên hình 5.16 có dẫn ra phần của sắc kí đồ của một hỗn hợp nhân tạo giống với thành phần trong dung dịch nhận được khi có sự thủy phân protit. Các aminoaxit của gixtiđin lizin và arginin đòi hỏi các thể tích lớn của eluat để rửa giải. Cần lưu ý là để nhận được các phần khác nhau của sắc kí đồ người ta tiến hành rửa giải trong các điều kiện khác nhau. Vị trí các pic được lặp lại trong trường hợp này với độ chính xác trên 5%.




HÌNH 5.16. Sự phân chia các aminoaxit trên cationit. Cationit DauWekx 50 và dạng Na ; chiều cao của cột 100 cm. Khối lượng chung của mẫu – 6mg.
1 – Axit atparaginic ; 2 – Treonin ; 3 – Xerin ; 4 –axit glutamic ; 5 – prolin ; 6 –glyxin ; 7 – alanin ; 8 – Xistin ; 9 – Valin ; 10 – methionin ; 11 – Izoleixin ; 12 – leixin ; 13 – Tirozin ; 14 – phenylalanin.
(Theo Pazdera H. J. McMullen W. H. In "Treatise on Analytical Chemisty " (Kolthoff I. M. Elving P. J. Eds). part I. vol 3. ch. 36, New York. Interscience Publishers. Inc. 1961).

*– Tách các ion cản trở ngược dấu*

Người ta dùng các nhựa trao đổi ion để loại bỏ các ion cản trở, đặc biệt nếu điện tích của các ion này ngược dấu với điện tích của các ion cần xác định. Ví dụ Fe (III), Al (III) và các cation khác làm phức tạp phép xác định sunfat do xu hướng cộng kết với bari sunfat. Khi cho dung dịch phân tích qua cột

có chứa nhựa trao đổi cation thì các cation được giữ lại và tách ra một lượng tương ứng các ion hiđro. Ngược lại các ion sunfat đi tự do qua cột, trong eluat có thể thực hiện phép xác định. Tương tự ion photphat cản trở phép xác định ion bari hay canxi có thể loại bỏ bằng cách cho mẫu qua nhựa trao đổi anion.

– *Sự cô đặc các vết chất điện giải*

Các chất nhựa trao đổi ion được ứng dụng bổ ích để cô đặc các vết ion do dung dịch của chúng quá loãng. Ví dụ, để cô đặc các vết kim loại từ những thể tích lớn của nước thiên nhiên người ta dùng các nhựa trao đổi cation. Sau đó người ta rửa các ion từ nhựa bằng axit, kết quả nhận được một dung dịch để phân tích đặc hơn đáng kể.

– *Chuyển muối thành dạng axit hay bazơ*

Một ứng dụng của trao đổi ion là việc xác định hàm lượng chung của các muối trong mẫu. Người ta thực hiện các phép xác định này bằng cách cho mẫu đi qua nhựa trao đổi cation ở dạng axit. Sự hấp thụ các cation được kèm theo việc tách ra một lượng tương đương các ion hiđro nhận được khi rửa cột và sau đó được chuẩn độ.

Tương tự có thể điều chế dung dịch chuẩn của axit từ muối ; ví dụ có thể xử lí cột được làm đầy cationit ở dạng axit bằng dung dịch có chứa một lượng natri cloruar. Muối giải phóng một lượng tương đương axit clohiđric, axit clohiđric sau đó được lấy ra, rửa cột và pha loãng đến thể tích xác định.

Khi xử lí các nhựa trao đổi anion bởi các muối theo cơ chế tương tự thì lại giải phóng ra các ion hiđroxil.

*4. Sắc kí giấy**

Sắc kí giấy là một dạng khác rất đơn giản của phương pháp sắc kí, nó trở nên một công cụ rất quan trọng trong hóa học hữu cơ và hóa sinh. Trong trường hợp này thì giấy lọc đóng

* Maier R. Mangold. H. K.In "Advances In Analytical chemistry and Instrumentation" (Reilley C.N. Ed). Vol 3, N. Y Interscience Publishers, Inc. 1964, P.369.

vai trò của cột đã làm đầy. Người ta nhỏ một giọt dung dịch chứa mẫu lên giấy sắc kí, do kết quả của dòng chất lỏng động được gọi là chất hiện mà xảy ra sự di chuyển. Sự chuyển động của chất hiện được gây ra bởi các lực mao quản. Trong một số trường hợp dòng được chuyển động từ phía trên xuống phía dưới (*Sắc kí đi xuống*), ở đây trọng lực đóng vai trò trong sự chuyển động. Trong *sắc kí đi lên* chất hiện được chuyển động từ dưới lên trên ; *trong sắc kí đồng tâm* sự chuyển động bắt đầu từ vết – nơi đã đưa giọt dung dịch mẫu vào.

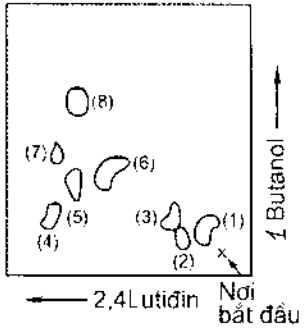
*Phương pháp*

Người ta thường cắt các băng giấy có chiều dài 15 – 30 cm và bề rộng vài cm để làm giấy sắc kí để nhận được sắc kí đồ. Người ta đưa giọt dung dịch mẫu vào một trong các đầu băng giấy ở khoảng cách nhỏ cách mép giấy và đánh dấu chỗ đưa giọt mẫu vào bằng bút chì. Người ta làm bay hơi dung môi. Phần cuối của giấy đã đưa giọt mẫu vào được nhúng cho tiếp xúc với chất hiện. Đặt giấy và chất hiện vào bình để ngăn ngừa sự mất do sự bay hơi. Sau khi chất hiện đi qua cả chiều dài của băng giấy người ta lấy băng giấy ra và sấy khô. Sau đó người ta xác định vị trí của các cấu tử khác nhau. Để đạt được mục đích này người ta dùng các thuốc thử tạo được các hợp chất có màu khi có các nhóm chất xác định. Ví dụ dung dịch nhingiđrin gây ra sự xuất hiện vết màu xanh da trời hay màu đỏ thẫm chỉ ra vị trí của các amin hay aminoaxit ở trên giấy. Để phát hiện có thể dùng cả sự hấp thụ các bức xạ vùng tử ngoại, huỳnh quang hay hoạt độ phóng xạ v. v...

Sự hiện sắc phổ đồ có thể được tiến hành trong hai phép đo *(sắc kí giấy hai chiều)*. Trong trường hợp này người ta đưa mẫu lên góc giấy hình vuông. Sau đó, tiến hành phép sắc kí trong một hướng bằng cách bình thường. Sau khi làm bay hơi dung môi người ta quay băng giấy một góc $90^{\circ}$ và một lần nữa nhúng nó vào dung môi nhưng đã có những tính chất khác. Bằng phương pháp này người ta thường phân chia các chất không được phân chia nhờ chỉ một dung môi.

Trên hình 5.17. có dẫn ra một sắc kí đồ hai chiều điển hình.

*Ứng dụng* : Người ta dùng một cách rộng rãi sắc kí giấy để phân tích định tính các hỗn hợp vô cơ hữu cơ và sinh học. Ý nghĩa của sắc kí giấy rất lớn trong lĩnh vực hóa sinh, ở đấy thường phải giải quyết các hỗn hợp phức tạp có các hợp chất có tính chất rất gần nhau. Một trong các ưu việt quan trọng nhất của phương pháp là độ nhạy của nó, về nguyên tắc, trong các trường hợp này để phân tích chỉ cần vài microgam mẫu




HÌNH 5.17. Sắc kí đồ hai chiều của hỗn hợp các aminoaxit.
1 – Xerin ; 2 – glixin ;
3 – alanin ; 4 – Triptofan ;
5 – Metionin ; 6 – Valin ;
7 – Phenylalamin ; 8 – Leixin.

*5. Sắc kí bản mỏng**

Theo kĩ thuật thực hiện thì sắc kí bản mỏng rất giống với sắc kí giấy. Tuy nhiên trong trường hợp này sự phân bố xảy ra trong lớp chất hấp phụ dạng nghiền nhỏ được đưa lên một bản thủy tinh (hay lá kim loại nhôm).

*Các chất hấp phụ* : Các vật liệu hấp phụ trong sắc kí bản mỏng có thể là silicagen, oxit nhôm, điatomit, xenlulozơ đã nghiền nhỏ đến dạng bột. Người ta chế tạo bản sắc kí mỏng bằng cách phun huyền phù nước của chất hấp phụ dạng bột lên bề mặt của một bản thủy tinh hay thủy tinh mỏng. Sau đó người ta nén bản mỏng để làm chặt hơn các lớp. Để đạt mục đích người ta có thể hoạt hóa nó bằng cách nung nóng trong tủ sấy vài giờ.

Dạng cân bằng được thiết lập trong sắc kí bản mỏng được xác định bằng thành phần của lớp hay phương pháp chế tạo nó. Ví dụ silicagen được đưa lên ở dạng dung dịch nước và cho

* Randerrath K, thin – Layer chromatography. N. Y. Academic Press. 1970

nó lắng đọng trên bản mỏng ở nhiệt độ trong phòng thì tất nhiên là các phần tử vẫn phủ bằng một màng mỏng của nước. Nếu chất sau đó được phân bố giữa chất hấp phụ và dung môi hữu cơ thì sự phân chia diễn ra theo cơ chế phân bố trong hệ chất lỏng – chất lỏng. Ngược lại, nếu sấy khô màng silicagen bằng cách nung nóng thì sự phân bố có thể dựa trên cân bằng giữa chất lỏng và chất rắn.

*Sự phát triển và hiện* : Người ta đưa một giọt mẫu lên một đầu của bản mỏng theo phương pháp được mô tả để nhận được sắc kí đồ giấy đi lên. Sự phát triển sắc kí đồ được tiến hành trong một bình kín được bão hòa bởi hơi của chất hiện. Sau đó người ta sấy khô bản và phun thuốc thử để phát hiện các cấu tử hay thông thường hơn cả là dùng hơi iôt. Các vết màu nâu chỉ ra vị trí của chất tan, người ta tiến hành nhận biết trên cơ sở đường đi của vệt.

*Ứng dụng*. Sắc kí bản mỏng thường cần ít thời gian hơn sắc kí giấy và cho các giá trị R lặp lại. Người ta sử dụng rộng rãi sắc kí bản mỏng để nhận biết các chất thuốc, các mẫu hóa sinh và các sản phẩm thiên nhiên.

## BÀI TẬP VÀ ĐÁP SỐ

*1. Hệ số phân bố của chất X giữa clorofom và nước bằng 9,6. Hãy tính nồng độ X còn lại trong pha nước sau khi chiết từ 50,000 ml dung dịch X 0,150M bằng các lượng sau của clorofom :

a) một phần có thể tích 40,0 ml

b) bằng hai phần có thể tích 20,0 ml (từng phần)

c) bằng bốn phần có thể tích 10,0 ml (từng phần)

d) bằng tám phần có thể tích 5,0 ml (từng phần)

2. Hệ số phân bố của chất Z giữa n -hexan và nước bằng 6,25. Hãy tính lượng Z (phần trăm) còn lại trong 25,0 ml

pha nước. Với nồng độ ban đầu chất Z bằng 0,0600 M, sau khi chiết bằng các thể tích sau của n - hexan :

a) một phần có thể tích 25.0 ml

b) hai phần có thể tích 12,5 ml

c) Năm phần có thể tích 5,00 ml

d) mười phần có thể tích 2,50 ml

*3. Thể tích chung $CHCl_3$ là bao nhiêu cần để giảm nồng độ của chất X (xem bài tập 1) đến 1,00. $10^{-4}$ M nếu 25,0 ml dung dịch X 0,0500 M được chiết bằng các phần dung môi :

a) Theo 25,00 ml

b) Theo 10,00 ml

c) Theo 2,00ml ?

4. Thể tích n - hexan là bao nhiêu cần để giảm nồng độ chất Z (bài tập 21 đến 1,00 . $10^{-5}$ M nếu 40,00 ml dung dịch Z 0,0200 M được chiết bằng các phần dung môi :

a) Theo 50,00 ml

b) Theo 25,00 ml

c) Theo 10,00 ml ?

*5. Hệ số phân bố tối thiểu đảm bảo để chiết 99% chất tan từ 50,00 ml dung dịch nước là bao nhiêu ? :

a) bằng hai phần benzen (theo 25,00 ml)

b) theo 5 phần benzen (theo 10,00 ml)

6. Hệ số phân bố tối thiểu của chất Q là bao nhiêu để khi chiết 30 ml dung dịch nước 0,0500M của chất này bằng bốn phần (theo 10ml) một chất lỏng hữu cơ không trộn lẫn thì hàm lượng % của chất tan trong lớp hữu cơ gần bằng :

a) 1,00 . $10^{-1}$ ;

b) 1,00 . $10^{-2}$ ;

c) 1,00 . $10^{-3}$ ?

**7.** Dung dịch nước của một axit yếu hữu cơ HA 0.200 M được điều chế từ hợp chất nguyên chất : ba phần mà mỗi phần là 50,0 ml được đưa vào các bình cầu 100ml. Người ta pha loãng dung dịch 1 đến 100 ml bằng dung dịch $HClO_4$ 1,0M, trong lúc đó dung dịch 2 được pha loãng cho đến vạch bằng dung dịch NaOH 1,0 M. Người ta pha loãng dung dịch 3 cho đến vạch bằng nước. Các phần 25 ml của mỗi dung dịch được chiết bằng 25,00 ml dung dịch n- hexan . Dịch chiết từ dung dịch kiềm không chứa các lượng vết đáng kể các chất có chứa A, điều đó chỉ ra rằng NaA không hòa tan trong dung môi hữu cơ. Dịch chiết từ dung dịch 1 không chứa $ClO_4^-$ và cả $HClO_4$ nhưng lại chứa 0,0737M HA (thiết lập bằng cách chuẩn độ nghịch bằng dung dịch chuẩn HCl sau khi tái chiết bằng dung dịch chuẩn NaOH ). Người ta tìm thấy rằng dịch chiết từ dung dịch 3 chứa 0,0320 M HA. Giả thiết rằng HA trong pha hữu cơ không phân li và không liên hợp, hãy tính :

a) hệ số phân bố HA giữa hai dung môi.

b) nồng độ phân tử HA và $A^-$ trong pha nước sau khi chiết dung dịch 3.

c) hằng số phân li HA trong nước.

**8.** Để xác định hằng số cân bằng của phản ứng :

$$I_2 + 2SCN^- \rightleftharpoons I(SCN)_2^- + I^-$$

người ta chuẩn bị dung dịch $I_2$ 0,0100 M. Chiết 25,00 ml dung dịch này bằng 10,00 ml $CCl_4$ . Bằng phương pháp trắc quang, người ta tìm thấy rằng nồng độ $I_2$ trong lớp nước sau lúc chiết bằng $1,12.\ 10^{-4}$M. Sau đó chuẩn bị một dung dịch nước chứa $I_2$ 0,0100M và KSCN 0,100 M. Bằng phương pháp trắc quang người ta tìm thấy rằng nồng độ $I_2$ trong $CCl_4$ bằng $1,02\ .10^{-3}$ M sau lúc chiết từ 25 ml dung dịch nước bằng 10 ml dung môi. Hãy tính :

a) Hằng số chiết dung dịch $I_2$ bằng $CCl_4$ là bao nhiêu ?

b) Hằng số bền $I_2SCN^-$ là bao nhiêu ?

*9. Pic sắc kí của hợp chất X được phát hiện sau 15 phút sau khi đưa mẫu vào (lúc đó pic của hợp chất Y không được giữ bởi vật liệu của cột xuất hiện qua 1,32 phút) . Pic của chất X có dạng đường phân bố Gauss với bề rộng của đáy là 24,2 giây. Độ dài của cột là 40,2 cm.

a) Hãy tính số các đĩa lí thuyết trong cột

b) Hãy tính H của cột

c) Hãy tính T và $\sigma$ của cột

d) Hãy tính chỉ số lưu giữ của chất X.

đ) Từ phương pháp chuẩn bị đã biết rằng thể tích của chất lỏng được giữ trên bề mặt của chất mang của cột bằng 9,9ml. Thể tích của pha động bằng 12,3 ml.

Hãy tính hệ số phân bố X.

e) Tiêu chuẩn phân chia X và Y là bao nhiêu nếu yếu tố phân chia đối với Y và X bằng 1,011 ?

g) Độ dài của cột để phân chia X và Y với tiêu chuẩn phân chia 1,00 là bao nhiêu ?

10. Trên sắc kí đồ người ta tìm thấy 3 pic ở 0,84 phút, 10,60 phút và 11,08 phút, tương ứng với các hợp chất A, B và C. Hợp chất A không được lưu giữ bởi pha tĩnh lỏng. Các pic của các hợp chất B và C có dạng đường Gauss có chiều rộng 0,56 và 0,59 phút tương ứng. Độ dài của cột bằng 28,3 cm.

a) Hãy tính giá trị trung bình N và H theo các pic B và C

b) Hãy tính giá trị trung bình T và $\sigma$

c) Hãy tính chỉ số lưu giữ đối với B và C.

d) Thể tích của chất lỏng được giữ trên bề mặt của chất mang của cột bằng 12,3 ml, còn thể tích của pha động bằng 17,6 ml. Hãy tính hệ số phân bố của tạp chất B và C.

đ) Hãy tính yếu tố phân chia các cấu tử B và C.

e) Tiêu chuẩn phân chia của các chất B và C bằng bao nhiêu ?

g) Độ dài của cột để phân chia với tiêu chuẩn 1,5 là bao nhiêu ?

**1.** a) $1,73.10^{-2}$ M, b) $6,40.10^{-3}$ M, c) $2,06.10^{-3}$ M, c) $6,89.10^{-4}$M.

**3.** a) 75,0 ml ; b) 40,0 ml ; c) 22,0 ml .

**5.** a) 18,90 ; b) 7,56.

**6.** a) 13,9

**7.** a) 2,80 ; b) $[HA]_{chiết}$ = 0,0114 M và $[A^-]$ = 0,0566 M ; c) Ka = 0,28

**9.** a) $2,2210^4$ đĩa ; b) $1,81.10^{-3}$ cm ; c) $\sigma$ = 0,270 cm ;

T = 0,101 phút ; d) 0,0880 ; đ) 12,9 ; e) 0,40 ; g) 550 cm.

# PHỤ LỤC

(Các bảng số liệu cần để tra cứu và giải bài tập để vận dụng lí thuyết)

## *Phụ lục 1.* CÁC HẰNG SỐ TÍCH SỐ TAN [5]

(Tất cả các đại lượng được dẫn ra ở nhiệt độ trong phòng)

| *Chất* | *Công thức* | $K_{sp}$ |
|---|---|---|
| Nhôm Hidroxit | $Al(OH)_3$ | $2.10^{-32}$ |
| Bari Asenat | $Ba_3(AsO_4)_2$ | $7,7.10^{-51}$ |
| Bari iodat | $Ba(IO_3)_2.2H_2O$ | $1.5.10^{-9}$ |
| Bari cacbonat | $BaCO_3$ | $8.1.10^{-9}$ |
| Bari oxalat | $BaC_2O_4.H_2O$ | $2.3.10^{-8}$ |
| Bari sunfat | $BaSO_4$ | $1.68.10^{-10}$ |
| Bari florua | $BaF_2$ | $1.7.10^{-6}$ |
| Bari Cromat | $BaCrO_4$ | $2.4.10^{-10}$ |
| Berili hidroxit | $Be(OH)_2$ | $7.10^{-122}$ |
| Bitmut hidroxit | $BiOOH$ | $4.10^{-10}$ |
| Bitmut iodua | $BiI_3$ | $8.1.10^{-10}$ |
| Bitmut sunfua | $Bi_2S_3$ | $1.10^{-27}$ |
| Bitmut photphat | $BiPO_4$ | $1.3.10^{-22}$ |
| Sắt (II) hidroxit | $Fe(OH)_2$ | $8.10^{-16}$ |
| Sắt (II) cacbonat | $FeCO_3$ | $3.5.10^{-11}$ |
| Sắt (III) Asenat | $FeAsO_4$ | $5.7.10^{-21}$ |
| Sắt (III) hidroxit | $Fe(OH)_3$ | $4.10^{-32}$ |
| Vàng (III) hidroxit | $Au(OH)_3$ | $5.5.10^{-46}$ |
| Cadimi Asenat | $Cd_3(AsO_4)_2$ | $2.2.10^{-33}$ |

| *Chất* | *Công thức* | $K_{sp}$ |
|---|---|---|
| Cadimi hidroxit | $Cd(OH)_2$ | $5.9.10^{-15}$ |
| Cadimi oxalat | $CdC_2O_4.3H_2O$ | $1.5.10^{-8}$ |
| Cadimi sunfua | $CdS$ | $7.8.10^{-27}$ |
| Canxi asenat | $Ca_3(AsO_4)_2$ | $6.8.10^{-10}$ |
| Canxi hidroxit | $Ca(OH)_2$ | $5.5.10^{-8}$ |
| Canxi iodat | $Ca(IO_3)_2.6H_2O$ | $6.4.10^{-7}$ |
| Canxi cacbonat | $CaCO_3$ | $8.7.10^{-9}$ |
| Canxi oxalat | $CaC_2O_4.H_2O$ | $2.6.10^{-9}$ |
| Canxi sunfat | $CaSO_4$ | $1.9.10^{-4}$ |
| Canxi photphat | $Ca_3(PO_4)_2$ | $2.0.10^{-11}$ |
| Magie-amoni photphat | $MgNH_4PO_4$ | $2.5.10^{-13}$ |
| Magie asenat | $Mg_3(AsO_4)_2$ | $2.1.10^{-20}$ |
| Magie hidroxit | $Mg(OH)_2$ | $1.2.10^{-11}$ |
| Magie cacbonat | $MgCO_3.3H_2O$ | $1.10^{-5}$ |
| Magie oxalat | $MgC_2O_4.2H_2O$ | $1.10^{-8}$ |
| Magie florua | $MgF_2$ | $6.5.10^{-9}$ |
| Mangan (II) hidroxit | $Mn(OH)_2$ | $1.9.10^{-13}$ |
| Đồng (I) bromua | $CuBr$ | $5.2.10^{-9}$ |
| Đồng (I) iodua | $CuI$ | $5.1.10^{-12}$ |
| Đồng (I) sunfua | $Cu_2S$ | $2.10^{-47}$ |
| Đồng (I) thioxianat | $CuSCN$ | $4.8.10^{-15}$ |
| Đồng (I) clorua | $CuCl$ | $1.2.10^{-6}$ |
| Đồng (II) Asenat | $Cu_3(AsO_4)_2$ | $7.6.10^{-36}$ |
| Đồng (II) iodat | $Cu(IO_3)_2$ | $7.4.10^{-8}$ |
| Đồng (II) sunfua | $CuS$ | $9.10^{-36}$ |
| Niken asenat | $Ni_3(AsO_4)_2$ | $3.1.10^{-26}$ |
| Niken hidroxit | $Ni(OH)_2$ | $6.5.10^{-18}$ |
| Niken cacbonat | $NiCO_3$ | $6.6.10^{-9}$ |
| Niken sunfua | $NiS$ | $3.10^{-19}$ |
| Thiếc (II) oxit | $SnO$ | $1.4.10^{-28}$ |

| *Chất* | *Công thức* | $K_{sp}$ |
|---|---|---|
| Thiếc (II) sunfua | $SnS$ | $1.10^{-25}$ |
| Paladi (II) hidroxit | $Pd(OH)_2$ | $1.10^{-31}$ |
| Platin (II) hidroxit | $Pb(OH)_2$ | $1.10^{-35}$ |
| Radi sunfat | $RaSO_4$ | $4,3.10^{-11}$ |
| B Thủy ngân (I) brômua | $Hg_2Br_2$ | $5.8.10^{-23}$ |
| B Thủy ngân (I) iodua | $Hg_2I_2$ | $4.5.10^{-29}$ |
| B Thủy ngân (I) sunfat | $Hg_2SO_4$ | $7.4.10^{-7}$ |
| B Thủy ngân (I) Thioxianat | $Hg_2(SCN)_2$ | $3.0.10^{-20}$ |
| B Thủy ngân (I) clorua | $Hg_2Cl_2$ | $1.3.10^{-18}$ |
| g Thủy ngân (II) oxit | $HgO$ | $3.0.10^{-26}$ |
| Chì asenat | $Pb_3(AsO_4)_2$ | $4,1.10^{-36}$ |
| Chì bromua | $PbBr_2$ | $3.9.10^{-5}$ |
| Chì iodat | $Pb(IO_3)_2$ | $2,6.10^{-13}$ |
| Chì iodua | $PbI_2$ | $7.1.10^{-9}$ |
| Chì cacbonat | $PbCO_3$ | $3.3.10^{-14}$ |
| Chì oxalat | $PbC_2O_4$ | $4.8.10^{-10}$ |
| b Chì oxit | $PbO$ | $1.2.10^{-15}$ |
| Chì sunfat | $PbSO_4$ | $1.6.\cdot 10^{-8}$ |
| Chì sunfua | $PbS$ | $8.10^{-28}$ |
| Chì clorua | $PbCl_2$ | $1,6.10^{-5}$ |
| Chì florua | $PbF_2$ | $3,7.10^{-8}$ |
| Chì crômat | $PbCrO_4$ | $1,8.10^{-14}$ |
| Bạc asenat | $Ag_3AsO_4$ | $1.10^{-22}$ |
| Bạc bromat | $AgBrO_3$ | $5.77.10^{-5}$ |
| Bạc bromua | $AgBr$ | $5.25.10^{-13}$ |
| Bạc Iodat | $AgIO_3$ | $3.02.10^{-8}$ |
| Bạc Iodua | $AgI$ | $8.31.10^{-17}$ |
| Bạc cacbonat | $Ag_2CO_3$ | $8.1.10^{-12}$ |
| Bạc oxalat | $Ag_2C_2O_4$ | $3.5.10^{-11}$ |
| Bạc oxit | $Ag_2O$ | $2.6.10^{-8}$ |

| Chất | Công thức | $K_{tt}$ |
|---|---|---|
| Bạc sunfat | $Ag_2SO_4$ | $1,6.10^{-5}$ |
| Bạc sunfua | $Ag_2S$ | $2.10^{-49}$ |
| Bạc Thioxianat | AgSCN | $1,00.10^{-12}$ |
| Bạc photphat | $Ag_3PO_4$ | $1,3.10^{-20}$ |
| Bạc clorua | AgCl | $1,78.10^{-10}$ |
| Bạc crômat | $Ag_2CrO_4$ | $2,45.10^{-12}$ |
| Bạc xianua | $Ag[Ag(CN)_2]$ | $5.10^{-12}$ |
| Stronti iôdat | $Sr(IO_3)_2$ | $3,3.10^{-7}$ |
| Stronti cacbonat | $SrCO_3$ | $1,1.10^{-10}$ |
| Stronti oxalat | $SrC_2O_4.H_2O$ | $1,6.10^{-7}$ |
| Stronti sunfat | $SrSO_4$ | $3,8.10^{-7}$ |
| Stronti florua | $SrF_2$ | $2,8.10^{-9}$ |
| Stronti crômat | $SrCrO_4$ | $3,6.10^{-5}$ |
| Tali (I) brômat | $TlBrO_3$ | $8,5.10^{-5}$ |
| Tali (I) brômua | TlBr | $3,41.10^{-6}$ |
| Tali (I) iôdat | $TlIO_3$ | $3,1.10^{-6}$ |
| Tali (I) iôdua | TlI | $6,5.10^{-8}$ |
| Tali (I) sunfua | $Tl_2S$ | $5.10^{-21}$ |
| Tali (I) clorua | TlCl | $1,7.10^{-4}$ |
| Tali (I) crômat | $Tl_2CrO_4$ | $9,8.10^{-13}$ |
| Titan (III) hiđroxit | $Ti(OH)_3$ | $1.10^{-40}$ |
| Titan (IV) hiđroxit | $TiO(OH)_2$ | $1.10^{-20}$ |
| Crôm (II) hiđroxit | $Cr(OH)_2$ | $1,0.10^{-17}$ |
| Crôm (III) hiđroxit | $Cr(OH)_3$ | $6.10^{-31}$ |
| Xeri (III) hiđroxit | $Ce(OH)_3$ | $2.10^{-20}$ |
| Xeri (III) iôdat | $Ce(IO_3)_3$ | $3,2.10^{-10}$ |
| Xeri (III) oxalat | $Ce_2(C_2O_4)_3.9H_2O$ | $3.10^{-20}$ |

| *Chất* | *Công thức* | $K_{sp}$ |
|---|---|---|
| Kẽm Asenat | $Zn_3(AsO_4)_2$ | $1.3.10^{-28}$ |
| Kẽm hiđroxit | $Zn(OH)_2$ | $1.2.10^{-17}$ |
| Kẽm cacbonat | $ZnCO_3$ | $1.4.10^{-11}$ |
| Kẽm photphat | $Zn_3(PO_4)_2$ | $9.1.10^{-33}$ |
| Kẽm sunfua | ZnS | $1.10^{-21}$ |
| Kẽm feroxianua | $Zn_2Fe(CN)_6$ | $4.1.10^{-16}$ |

Mặc dầu nước tham gia vào công thức của một số chất, nhưng nó không có trong biểu thức tích số tan.

(a) $BiOOH \rightleftharpoons BrO^+ + OH^-$, $K_{sp} = [BiO^+][OH^-]$

(b) $PbO + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$, $K_{sp} = [Pb^{2+}][OH^-]^2$

(B) Tất cả các hợp chất của thủy ngân (I) chứa các phần tử dime $Hg_2^{2+}$. Do vậy trong trường hợp chung phản ứng hòa tan và biểu thức tính tích số tan có dạng :

$$(Hg_2)_m X_n \rightleftharpoons mHg_2^{2+} + nX^{(2m-n)-} \; ; \; K_{sp} = [Hg_2^{2+}]^m [X^{(2m-n)-}]^n$$

(g) $HgO + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^- \; ; \; K_{sp} = [Hg^{2+}][OH^-]^2$

(d) $1/2\ Ag_2O + 1/2\ H_2O \rightleftharpoons Ag^+ + OH^- \; ; \; K_{sp} = [Ag^+][OH^-]$

(e) $SnO + H_2O \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2OH^- \; ; \; K_{sp} = [Sn^{2+}][OH^-]^2$

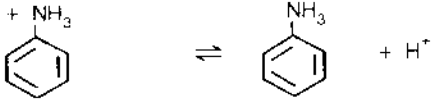
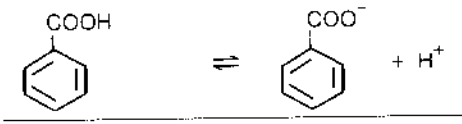
(g) $TiO(OH)_2 \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2OH^- \; ; \; K_{sp} = [TiO^{2+}][OH^-]^2$

Các bảng đầy đủ hơn về tích số tan có thể tìm được trong các sách tra cứu sau :

1) L.G. Sillen, A.E. Martell, Stability constant of Metal – ion complexes. Chem. Soc (London), Spec. Publ N° 17 (1964), N° 25 (1971).

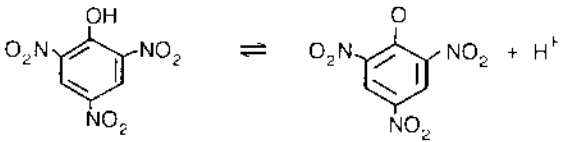
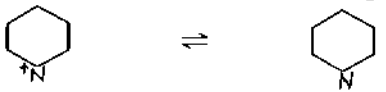
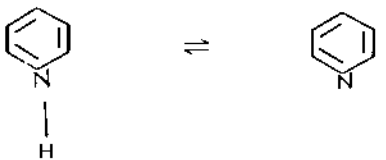
2) L. Meites, ed. Handbook of Analytical Chemistry. Mc Graw. Hill. book Company, New York, 1963.

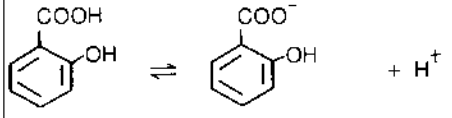
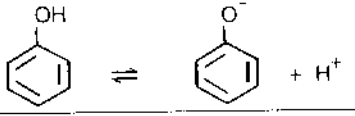
## *Phụ lục 2* : CÁC HẰNG SỐ CỦA CÂN BẰNG CHUYỂN PROTON ĐỐI VỚI CÁC AXIT VÀ BAZƠ LIÊN HỢP CỦA CHÚNG TRONG NƯỚC

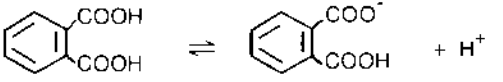
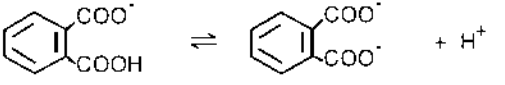
| *Hệ* | | *Phản ứng chuyển proton* (*axit* ⇌ *bazơ liên hợp* + $H^+$) | $pK_a$ *của axit* | $pk_b$ *của bazơ liên hợp* |
|---|---|---|---|---|
| *Axit* (1) | *bazơ* (2) | (3) | (4) | (5) |
| Nitrơ | | $HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$ | 2.80 (Trong $NaClO_4$ 1M) | 11,20 |
| Nitrơ hidric | | $HN_3 \rightleftharpoons N_3^- + H^+$ | 4.72 | 9,28 |
| | $\alpha$ - Alanin | $CH_3CHCOOH \rightleftharpoons CH_3CHCOO^- + H^+$ ($+NH_3$ / $+NH_3$) | 2.34 | 11.66 |
| $\alpha$ - Alanin | | $CH_3CHCOO^- \rightleftharpoons CH_3CHCOO^- + H^+$ ($+NH_3$ / $+NH_2$) | 9,87 | 4,13 |
| | Amôniac | $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ | 9,26 | 4,74 |
| | Anilin |  | 4.60 | 9.40 |
| Benzoic | |  | 4,20 | 9,80 |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|
| Boric | | $H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$ | 9.24 | 4,76 |
| monobromoaxetic | | $BrCH_2COOH \rightleftharpoons BrCH_2COO^- + H^+$ | 2.90 | 11,10 |
| Tactric | | $HOOCCH(OH)-CH(OH)COOH \rightleftharpoons HOOCCH(OH)-CH(OH)COO^- + H^+$ | 3,04 | 10,96 |
| | | $HOOCCH(OH)-CH(OH)COO^- \rightleftharpoons {}^-OOCCH(OH)-CH(OH)COO^- + H^+$ | 4.37 | 9.63 |
| | Hidrazin | $H_2NNH_3^+ \rightleftharpoons H_2NNH_2 + H^+$ | 7.99 | 6,01 |
| | Hidroxilamin | $HONH_3^+ \rightleftharpoons HONH_2 + H^+$ | 5,98 | 8.02 |
| | Hidroximetyl aminoetan | $(HOCH_2)_3CNH_3 \rightleftharpoons (HOCH_2)_3CNH_2 + H^+$ | 8.08 | 5,92 |
| | Glixin | ${}^+NH_3CH_2COOH \rightleftharpoons {}^+NH_3CH_2COO^- + H^+$ | 2.35 | 11.65 |
| | | ${}^+NH_3CH_2COO^- \rightleftharpoons NH_3CH_2COO^- + H^+$ | 9,60 | 4.40 |
| | Đimêtylamin | $(CH_3)_2NH_2^+ \rightleftharpoons (CH_3)_2NH + H^+$ | 10,77 | 3,23 |
| | Đietylamin | $(CH_3CH_2)_2NH_2^+ \rightleftharpoons (CH_3CH_2)_2NH + H^+$ | 10,93 | 3.07 |
| Iodic | | $HIO_3 \rightleftharpoons IO_3^- + H^+$ | 0,79 | 13,21 |
| Limônic | | $HOOCCH_2C(OH)(COOH)-CH_2COOH \rightleftharpoons HOOCCH_2C(OH)(COO^-)-CH_2COOH + H^+$ | 3,13 | 10,87 |
| | | | - | |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|
| | | $HOOCCH_2-\underset{\underset{COO^-}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}H-CH_2COOH \rightleftharpoons HOOCCH_2\underset{\underset{COO^-}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}H-CH_2COO^- + H^+$ | 4,77 | 9.23 |
| | | $HOOCCH_2-\underset{\underset{COO^-}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}H-CH_2COO^- \rightleftharpoons {}^-OOCCH_2\underset{\underset{COO^-}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}H-CH_2COO^- + H^+$ | 6,40 | 7.60 |
| Malic | | $HOOCCH_2COOH \rightleftharpoons HOOCCH_2COO^- + H^+$ | 2,86 | 11,14 |
| | | $HOOCCH_2COO^- \rightleftharpoons {}^-OOCCH_2COO^- + H^+$ | 5,70 | 8.30 |
| n - Maxlenic | | $CH_3CH_2CH_2COOH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2COO^- + H^+$ | 4,82 | 9,18 |
| | Metylamin | $CH_3NH_3^+ \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H^+$ | 10,72 | 3.28 |
| | Metyletylamin | $(CH_3)(CH_3CH_2)NH_2^+ \rightleftharpoons (CH_3)(CH_3CH_2)NH + H^+$ | trong $CH_3NH_3^+NO_3^-$ 0,5M | |
| Lactic | | $CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCOOH \rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCOO^- + H^+$ | 10,85 | 3,15 |
| | | | 3,86 | 10,14 |
| focmic | | $HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$ | 3.75 | 10,25 |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|
| Asenic | | $H_3AsO_4 \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H^+$ | 2,19 | 11,81 |
| | | $H_2AsO_4^- \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H^+$ | 6,94 | 7,06 |
| | | $HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H^+$ | 11,00 | 2,50 |
| Asend | | $H_3AsO_3 \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + H^+$ | 9,29 | 4,71 |
| Nitrilotriaxetic | | $H_3Y \rightleftharpoons H_2Y^- + H^+$ | 1,89 | 12,11 |
| ($H_3Y$) | | $H_2Y \rightleftharpoons HY^{2-} + H^+$ | 2,49 | 11,51 |
| | | $HY^{2-} \rightleftharpoons Y^{3-} + H^+$ | 9,73 | 4,27 |
| Picric | |  | 0,29 | 13,71 |
| | Pyperidin |  | 11,20 | 2,80 |
| | | | (trong $KNO_3$ 0,5M) | |
| | Pyridin |  | 5,23 | 8,77 |
| | n - propylamin | $CH_3CH_2CH_2NH_2^+ \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2NH_2 + H^+$ | 10,74 | 3.26 |
| | | | (20°C) | (20°C) |
| n - propyonic | | $CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons CH_3CH_2COO^- + H^+$ | 4,87 | 9,13 |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|
| Xalixilic | |  | 2,97 | 11,03 |
| Sunfuric | | $HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$ | 1,92 | 12,08 |
| Sunfurơ | | $H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$ | 1,76 | 12,24 |
| | | $HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$ | 7,21 | 6,79 |
| Sunfua hidro | | $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ | 14,96 | - 0,96 |
| Xianhidric | | $HCN \rightleftharpoons CN^- + H^+$ | 9,21 | 4,79 |
| Sunfaminovic | | $NH_2SO_3H \rightleftharpoons NH_2SO_3^- + H^+$ | 0,99 | 13,01 |
| | Trimêtylamin | $(CH_3)_3NH^+ \rightleftharpoons (CH_3)_3N + H^+$ | 9,80 | 4,20 |
| | Triêtylamin | $(CH_3CH_2)_3NH^+ \rightleftharpoons (CH_3CH_2)_3N + H^+$ | 10,77 | 3,23 |
| | | | (trong $(C_2H_5)_3NH^+NO_3^-$ 0,4 M | |
| Cacbonic | | $H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ | 6,35 | 7,65 |
| | | $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ | 10,33 | 3,67 |
| Axetic | | $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ | 4,76 | 9,24 |
| Phenol | |  | 9,98 | 4,02 |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|
| Photphorơ | | $H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- + H^+$ | 1.29 (18°C) | 12.7 (18°C) |
| | | $H_2PO_3^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + H^+$ | 6.70 (18°C) | 7.30 (18°C) |
| Photphoric | | $H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$ | 2,13 | 11.87 |
| | | $H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$ | 7.21 | 6,79 |
| | | $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$ | 12,32 | 1,68 |
| Ftalic | |  | 2,95 | 11,05 |
| | |  | 5,41 | 8,59 |
| Flohidric | | $HF \rightleftharpoons F^- + H^+$ | 3,17 | 10,83 |
| Monocloaxetic | | $ClCH_2COOH \rightleftharpoons ClCH_2COO^- + H^+$ | 2,86 | 11,14 |
| Cromic | | $H_2CrO_4 \rightleftharpoons HCrO_4^- + H^+$ | - 0,98 | 14.98 |
| | | $HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+$ | 6.50 | 7,50 |
| Oxalic | | $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+$ | 1,19 | 12,81 |
| | | $HC_2O_4^- \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H^+$ | 4,21 | 9,79 |
| | Etanolamin | $HOCH_2CH_2NH_3^+ \rightleftharpoons HOCH_2CH_2NH_2 + H^+$ | 9,50 | 4,50 |
| | Etylamin | $CH_3CH_2NH_3^+ \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_2 + H^+$ | 10.67 | 3,33 |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---|---|---|---|---|
| | Etylendiamin | $^{+}NH_3CH_2CH_2NH_3^{+} \rightleftharpoons NH_2CH_2CH_2NH_3^{+} + H^{+}$ | 7,18 | 6,82 |
| | | $NH_2CH_2CH_2NH_3^{+} \rightleftharpoons NH_2CH_2CH_2NH_2 + H^{+}$ | 9,96 | 4,04 |
| Etylendiamin - | | $H_4Y \rightleftharpoons H_3Y^{-} + H^{+}$ | 1,99 | 12,01 |
| tetraaxetic ($H_4Y$) | | $H_3Y^{-} \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H^{+}$ | 2,67 | 11,33 |
| | | $H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HY^{3-} + H^{+}$ | 6,16 | 7,84 |
| | | $HY^{3-} \rightleftharpoons Y^{4-} + H^{+}$ | 10,26 | 3,74 |
| | | | (trong KCl 0,1M ; 20°C) | |
| succinic | | $HOOCCH_2CH_2COOH \rightleftharpoons HOOCCH_2CH_2COO^{-} + H^{+}$ | 4,21 | 9,79 |
| | | $HOOCCH_2CH_2COO^{-} \rightleftharpoons {}^{-}OOCCH_2CH_2COO^{-} + H^{+}$ | 5,64 | 8,36 |

*Ghi chú* : Ngoài các trường hợp đặc biệt đã chỉ ra, các số liệu khác được dẫn ra ở nhiệt độ 25°C và ở lực ion bằng không.

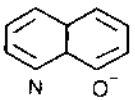
## *Phụ lục 3* : LÔGARIT CÁC HẰNG SỐ TẠO PHỨC CỦA ION KIM LOẠI TỪNG NẤC VÀ TỔNG CỘNG

| *Ligan* (1) | *Ion kim loại* (2) | $lgK_1$ (3) | $lgK_2$ (4) | $lgK_3$ (5) | $lgK_4$ (6) | $lgK_5$ (7) | $lgK_6$ (8) | *Các điều kiện* (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amôniac | $Ag^+$ | 3,37 | 3,84 | | | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 2,65 | 2,10 | 1,44 | 0,93 | - 0,32 | - 1,66 | $NH_4NO_3$ 2M ; 30°C ? |
| | $Co^{2+}$ | 1,99 | 1,51 | 0,93 | 0,64 | 0,06 | - 0,74 | 30°C |
| | $Co^{3+}$ | 7,3 | 6,7 | 6,1 | 5,6 | 5,05 | 4,41 | $NH_4NO_3$ 2M ; 30°C |
| | $Cu^+$ | 5,93 | 4,93 | - | - | - | | $NH_4NO_3$ 2M ; 18°C |
| | $Cu^{2+}$ | 4,31 | 3,67 | 3,04 | 2,30 | - 0,46 | | $NH_4NO_3$ 2M ; 18°C |
| | $Hg^{2+}$ | 8,8 | 8,7 | 1,00 | 0,78 | - | | $NH_4NO_3$ 2M ; 22°C |
| | $Ni^{2+}$ | 2,36 | 1,90 | 1,55 | 1,23 | 0,85 | 0,42 | $NH_4NO_3$ 1M |
| | $Zn^{2+}$ | 2,18 | 2,25 | 2,31 | 1,96 | - | | 30°C |
| Axetylaxetonat | $Al^{3+}$ | 8,6 | 7,9 | 5,8 | | | | 30°C |
| $CH_3-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH=\overset{O^-}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ | $Cd^{2+}$ | 3,83 | 2,76 | | | | | 30°C |
| | $Co^{2+}$ | 5,40 | 4,11 | | | | | 30°C |
| | $Cu^{2+}$ | 8,22 | 6,73 | | | | | 30°C |
| | $Fe^{2+}$ | 5,07 | 3,60 | | | | | 30°C |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Fe^{3+}$ | 11,4 | 10,7 | 4,6 | | | | 30°C |
| | $Mg^{2+}$ | 3,63 | 2,54 | | | | | 30°C |
| | $Mn^{2+}$ | 4,18 | 3,07 | | | | | 30°C |
| | $Ni^{2+}$ | 6,06 | 4,71 | 2,32 | | | | 30°C |
| | $UO_2^{2+}$ | 7,74 | 6,43 | | | | | 30°C |
| | $Zn^{2+}$ | 4,98 | 3,83 | | | | | 30°C |
| Axetat $CH_3COO^-$ | $Ag^+$ | 0,73 | - 0,09 | | | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 1,30 | 0,98 | 0,14 | - 0,42 | | | $NaClO_4$ 3M |
| | $Cu^{2+}$ | 1,79 | 1,15 | | | | | $NaClO_4$ 3M |
| | $Hg^{2+}$ | - | 8,43 | ($\beta_2$) | | | | |
| | $Pb^{2+}$ | 2,19 | 0,72 | 0,61 | | | | $NaClO_4$ 2M |
| Bromua $Br^-$ | $Bi^{3+}$ | 4,30 | 1,25 | 0,32 | | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 2,23 | 0,77 | - 0,17 | 0,10 | | | $HNO_3$ 1M |
| | $Hg^{2+}$ | 8,94 | 7,94 | 2,27 | 1,75 | | | $NaClO_4$ 0,5M |
| | $Pb^{2+}$ | 1,65 | 0,75 | 0,88 | 0,22 | | | $NaClO_4$ 3M |
| | $Zn^{2+}$ | 0,22 | - 0,32 | - 0,64 | - 0,26 | | | $HClO_4$ 0,7M ; 20°C |
| Hidroxil $OH^-$ | $Al^{3+}$ | 8,98 | | | 32,43 ($\beta_1$) | | | $NaClO_4$ 3M |
| | $Bi^{3+}$ | 12,42 | | | | | | $KNO_3$ 1M |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Cd^{2+}$ | 6.38 | | | | | | |
| | $Co^{2+}$ | 2,80 | | | | | | |
| | $Cu^{2+}$ | 6,60 | | | | | | |
| | $Fe^{2+}$ | 4.5 | | | | | | |
| | $Fe^{3+}$ | 10,95 | 10,74 | | | | | |
| | $Hg^{2+}$ | 10,77 | | | | | | $NaClO_4$ 1M |
| | $Ni^{2+}$ | 3.08 | | | | | | $NaClO_4$ 3M |
| | $Pb^{2+}$ | 6,9 | | 13,95 ($\beta_3$) | | | | $NaClO_4$ 3M |
| | $Zn^{2+}$ | 4,34 | | 14.23 ($\beta_3$) | 1,26 | | | $NaClO_4$ 2M ; 20°C |
| iodua | $Bi^{3+}$ | | | | | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 2,10 | 1,33 | 1,06 | 0,92 | | 19.4 ($\beta_6$) | |
| | $Cu^{+}$ | | 8.85 ($\beta_2$) | | | | | |
| | $Hg^{2+}$ | 12,87 | 10.95 | 3,67 | 2,37 | | | $NaClO_4$ 0,5M |
| | $Pb^{2+}$ | 1,26 | 1.54 | 0,62 | 0,50 | | | $NaClO_4$ 1M |
| Nitrilotriaxetat | $Ba^{2+}$ | 6.41 | | | | | | 20°C |
| (NTA) | $Ca^{2+}$ | 8,17 | 3,43 | | | | | 20°C |
| $N(CH_2COO)_3^{3-}$ | $Cd^{2+}$ | 9,54 | 5,7 | | | | | KCl 0,1M ; 20°C |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Co^{2+}$ | 10,6 | 3.9 | | | | | KCl 0,1M ; 20°C |
| | $Cu^{2+}$ | 12,68 | | | | | | KCl 0,1M ; 20°C |
| | $Fe^{2+}$ | 8.83 | | | | | | KCl 0,1M : 20°C |
| | $Fe^{3+}$ | 15.87 | 8,45 | | | | | KCl 1.1M : 20°C |
| | $Mg^{2+}$ | 7.00 | | | | | | 20°C |
| | $Mn^{2+}$ | 7.44 | 3,7 | | | | | KCl 0,1M : 20°C |
| | $Ni^{2+}$ | 11.26 | 4,7 | | | | | KCl 0,1M ; 20°C |
| | $Pb^{2+}$ | 11.39 | | | | | | $KNO_3$ 0,1M ; 20°C |
| | $Sr^{2+}$ | 6.73 | | | | | | 20°C |
| | $Zn^{2+}$ | 10,67 | 3,0 | | | | | KCl 0,1M : 20°C |
| Oxalat $C_2O_4^{2-}$ | $Al^{3+}$ | | 13 ($\beta_2$) | 3.3 | | | | 18°C |
| | $Cd^{2+}$ | 4.00 | 1,77 | | | | | |
| | $Co^{2+}$ | 4.79 | 1.91 | | | | | |
| | $Cu^{2+}$ | 6.19 | 4,04 | | | | | |
| | $Fe^{2+}$ | | 4.52 ($\beta_2$) | 0,70 | | | | $NaClO_4$ 0.5M |
| | $Fe^{3+}$ | 9.4 | 6.80 | 4 | | | | |
| | $Mg^{2+}$ | | 3,48 ($\beta_2$) | | | | | |
| | $Mn^{2+}$ | 3,82 | 1,43 | | | | | |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ni^{2+}$ | 5,16 | 1,35 | | | | | |
| | $Pb^{2+}$ | - | 6,54 ($\beta_2$) | | | | | |
| | $Zn^{2+}$ | 5,00 | 2,36 | | | | | |
| 8 - oxiquinolin | $Cd^{2+}$ | 9,43 | 7,68 | | | | | 50% dioxan |
| (oxinat) | $Ce^{3+}$ | 9,15 | 7,98 | | | | | - nt - |
|  | $Co^{2+}$ | 10,55 | 9,11 | | | | | - nt - |
| | $Cu^{2+}$ | 13,49 | 12,73 | | | | | - nt - |
| | $Fe^{2+}$ | 9,83 | 9,01 | 38.00 ($\beta_3$) | | | | - nt - |
| | $Fe^{3+}$ | - | - | | | | | - nt - |
| | $Mg^{2+}$ | 6,38 | 5,43 | | | | | - nt - |
| | $Mn^{2+}$ | 8,28 | 7,17 | | | | | - nt - |
| | $Ni^{2+}$ | 11,44 | 9,94 | | | | | - nt - |
| | $Pb^{2+}$ | 10,61 | 8,09 | | | | | - nt - |
| | $UO_2^{2+}$ | 11,25 | 9,64 | | | | | - nt - |
| | $Zn^{2+}$ | 9,96 | 8,90 | | | | | - nt - |
| Piridin, $C_6H_5N$ | $Ag^{+}$ | 2,00 | 2,11 | | | | | |
| | $Cd^{2+}$ | - | 2,14 ($\beta_2$) | | 2,50 ($\beta_4$) | | | 0,1M $KNO_3$ |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Co^{2+}$ | 1,14 | 0,4 | | | | | $HNO_3$ 0,5M |
| | $Cu^{2+}$ | 2,52 | 1,86 | 1,31 | 0,85 | | | $KNO_3$ 0,5M |
| | $Hg^{2+}$ | 5,1 | 4,9 | | | | | $HNO_3$ 0,5M |
| | $Ni^{2+}$ | 1,78 | 1,05 | | | | | $HNO_3$ 0,5M |
| | $Zn^{2+}$ | 1,41 | - 0,30 | 0,50 | 0,32 | | | KCl 0,1M |
| Thiosunfat. $S_2O_3^{2-}$ | $Ag^+$ | 8,82 | 4,64 | 0,69 | | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 3,92 | 2,52 | - | | | | |
| | $Cu^+$ | 10,35 | 1,92 | 1,44 | | | | |
| | $Hg^{2+}$ | - | 29,27 ($\beta_2$) | 2,40 | 1,35 | | | $Na_2SO_4$ 0,8M |
| | $Pb^{2+}$ | 2,56 | 2,32 | 1,46 | - 0,09 | | | $NaClO_4$ 3M |
| Thioxianua $SCN^-$ | $Ag^+$ | | 8,39 ($\beta_2$) | 1,23 | 0,28 | | | |
| | $Cu^+$ | | 11,60 ($\beta_2$) | - 0,10 | - 0,42 | | | $NaNO_3$ 5M |
| | $Fe^{3+}$ | 2,14 | 1,31 | - | - | | | $NaClO_4$ 0,5M |
| | $Hg^{2+}$ | | 17,26 ($\beta_2$) | 2,71 | 1,72 | | | |
| Florua, F | $Al^{3+}$ | 6,13 | 5,02 | 3,85 | 2,74 | 1,63 | 0,47 | $KNO_3$ 0,53M |
| | $Ce^{3+}$ | 3,99 | - | - | | | | |
| | $Fe^{3+}$ | 5,17 | 3,92 | 2,91 | | | | $NaClO_4$ 0,5M |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Clorua, $Cl^-$ | $Bi^{3+}$ | 2,43 | 2,00 | 1,35 | 0,43 | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 2,00 | 0,70 | - 0,59 | | 0,48 | | |
| | $Cu^+$ | | 4,94 ($\beta_2$) | | | | | |
| | $Fe^{3+}$ | 1,48 | 0,65 | - 1,0 | | | | |
| | $Hg^{2+}$ | 6,74 | 6,48 | 0,95 | 1,05 | | | $NaClO_4$ 0,5M |
| | $Pb^{2+}$ | 1,10 | 1,16 | - 0,40 | - 1,05 | | | |
| Xianua, $CN^-$ | $Ag^+$ | | 19,85 ($\beta_2$) | | | | | |
| | $Cd^{2+}$ | 5,48 | 5,14 | 4,56 | 3,58 | | | $NaClO_4$ 3M |
| | $Co^{2+}$ | | | | | | 19,09 ($\beta_6$) | $CaCl_3$ 5M |
| | $Cu^+$ | | 24,0 ($\beta_2$) | 4,59 | 1,70 | | | |
| | $Hg^{2+}$ | | 16,70 | 3,83 | 2,98 | | | $NaNO_3$ 0,1M ; 20°C |
| | $Ni^{2+}$ | | | | 30,3 ($\beta_4$) | | | |
| | $Zn^{2+}$ | | | | 16,72 ($\beta_4$) | | | |
| Etylendiamin | $Ag^+$ | 4,70 | 3,00 | | | | | |
| $H_2NCH_2CH_2NH_2$ | $Cd^{2+}$ | 5,63 | 4,59 | | | | | |
| | $Co^{2+}$ | 5,93 | 4,73 | | | | | |
| | $Co^{3+}$ | 18,7 | 16,2 | | | | | |

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Cu^{+}$ | | 10,8 ($\beta_2$) | | | | | |
| | $Cu^{2+}$ | 10,75 | 9,28 | | | | | $KNO_3$ 1M |
| | $Fe^{2+}$ | 4,28 | 3,25 | 1,99 | | | | KCl 1M : 30°C |
| | $Hg^{2+}$ | 14,3 | 9,0 | | | | | $KNO_3$ 0,1M |
| | $Ni^{2+}$ | 7,72 | 6,36 | 4,33 | | | | KCl 1M |
| Etylendiamin tetra axetat (EDTA) | $Zn^{2+}$ | 5,77 | 5,06 | 3,28 | | | | 20°C |

## *Phụ lục 4* : CÁC THẾ THỰC VÀ THẾ TIÊU CHUẨN CỦA CÁC NỬA PHẢN ỨNG

(Tất cả các đại lượng được cho ở 25°C và được biểu diễn ở đơn vị vôn so với điện cực hiđro, thế của nó được chấp nhận bằng không)

| *Bán phản ứng* *(1)* | | $E^\circ$ *(2)* |
|---|---|---|
| **Nitơ :** | $NO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons HNO_2$ | + 1,07 |
| | $NO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons NO + H_2O$ | +1,03 |
| | $HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$ | +1,00 |
| | $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$ | + 0,96 |
| | $NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ | + 0,94 |
| | $NO_3^- + 2H^+ + e \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$ | + 0,80 |
| | $N_2 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+$ | - 0,23 |
| **Nhôm :** | $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ | - 1,66 |
| | $Al(OH)_4^- + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$ | - 2,35 |
| **Bari :** | $Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$ | - 2,90 |
| **Berili :** | $Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$ | - 1,85 |

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| **Bo :** | $H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e \rightleftharpoons BH_4^- + 8OH^-$ | - 1,24 |
| | $H_2BO_3^- + H_2O + 3e \rightleftharpoons B + 4OH^-$ | - 1,79 |
| **Brôm :** | $2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$ | + 1,52 |
| | $Br_2$ (nước) $+ 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ | + 1,087[a] |
| | $Br_2$ (lỏng) $+ 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ | + 1,065[a] |
| | $Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$ | + 1,05 |
| **Vanadi :** | $VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$ | + 1,000 |
| | $VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$ | + 0,361 |
| | $V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$ | - 0,255 |
| | $V^{2+} + 2e \rightleftharpoons V$ | - 1,18 |
| **Bitmut :** | $BiCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Bi + 4Cl^-$ | + 0,16 |
| | $BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$ | + 0,32 |
| **Hiđro :** | $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ | 0,0000 |
| | $2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ | - 0,828 |
| **Vonfam :** | $W^{6+} + e \rightleftharpoons W^{5+}$ (HCl 12M) | +0,26 |
| | $W^{5+} + e \rightleftharpoons W^{4+}$ (HCl 12M) | - 0,3 |
| | $W(CN)_8^{3-} + e \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-}$ | +0,48 |

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| | $2WO_3$ (rắn) + $2H^+$ + 2e $\rightleftharpoons$ $W_2O_5$ (rắn) + $H_2O$ | - 0,03 |
| | $W_2O_5$ (rắn) + $2H^+$ + 2e $\rightleftharpoons$ $2WO_2$ (rắn) + $H_2O$ | - 0,043 |
| Sắt : | $Fe^{3+}$ + e $\rightleftharpoons$ $Fe^{2+}$ | +0,771 |
| | $Fe^{3+}$ + e $\rightleftharpoons$ $Fe^{2+}$ (HCl 1M) | +0,70 |
| | $Fe^{3+}$ + e $\rightleftharpoons$ $Fe^{2+}$ ($H_2SO_4$ 1M) | +0,68 |
| | $Fe^{3+}$ + e $\rightleftharpoons$ $Fe^{2+}$ ($H_3PO_4$ 0,5M - $H_2SO_4$ 1M) | +0,61 |
| | $Fe(CN)_6^{3-}$ + e $\rightleftharpoons$ $Fe(CN)_6^{4-}$ | +0,36 |
| | $Fe(CN)_6^{3-}$ + e $\rightleftharpoons$ $Fe(CN)_6^{4-}$ (HCl 1M hay $HClO_4$) | +0,71 |
| | $Fe^{2+}$ + 2e $\rightleftharpoons$ Fe | - 0,440 |
| **Vàng :** | $Au^{3+}$ + 2e $\rightleftharpoons$ $Au^+$ | +1,41 |
| | $Au^{3+}$ + 3e $\rightleftharpoons$ Au | +1,50 |
| | $Au(CN)_2^-$ + e $\rightleftharpoons$ Au + $2CN^-$ | - 0,60 |
| | $AuCl_2^-$ + e $\rightleftharpoons$ Au + $2Cl^-$ | +1,15 |
| | $AuCl_4^-$ + 2e $\rightleftharpoons$ $AuCl_2^-$ + $2Cl^-$ | +0,926 |
| | $AuBr_2^-$ + e $\rightleftharpoons$ Au + $2Br^-$ | +0,959 |
| | $AuBr_4^-$ + 2e $\rightleftharpoons$ $AuBr_2^-$ + $2Br^-$ | +0,802 |

| (1) | | | (2) |
|---|---|---|---|
| **iot :** | $I_2$ (nước) + 2e | $\rightleftharpoons 2I^-$ | +0,6197[b] |
| | $I_3^-$ + 2e | $\rightleftharpoons 3I^-$ | +0,5305 |
| | $I_2$ (rắn) + 2e | $\rightleftharpoons 2I^-$ | +0,5345[b] |
| | $2IO_3^-$ + 12$H^+$ + 10e | $\rightleftharpoons I_2$ + 6$H_2O$ | +1,20 |
| | $2ICl_2^-$ + 2e | $\rightleftharpoons I_2$ + 4$Cl^-$ | +1,06 |
| **Cadimi :** | $Cd^{2+}$ + 2e | $\rightleftharpoons$ Cd | - 0,403 |
| | $Cd(CN)_4^{2-}$ + 2e | $\rightleftharpoons$ Cd + 4$CN^-$ | - 1,09 |
| | $Cd(NH_3)_4^{2+}$ + 2e | $\rightleftharpoons$ Cd + 4$NH_3$ | - 0,61 |
| **Kali :** | $K^+$ + e | $\rightleftharpoons$ K | - 2,925 |
| **Canxi :** | $Ca^{2+}$ + 2e | $\rightleftharpoons$ Ca | - 2,87 |
| **Oxi :** | $O_3$ + 2$H^+$ + 2e | $\rightleftharpoons O_2$ + $H_2O$ | +2,07 |
| | $H_2O_2$ + 2$H^+$ + 2e | $\rightleftharpoons$ 2$H_2O$ | +1,77 |
| | $O_2$ + 4$H^+$ + 4e | $\rightleftharpoons$ 2$H_2O$ | +1,229 |
| | $H_2O_2$ + 2e | $\rightleftharpoons$ 2$OH^-$ | +0,88 |
| | $O_2$ + 2$H^+$ + 2e | $\rightleftharpoons H_2O_2$ | +0,682 |
| **Coban :** | $Co^{3+}$ + e | $\rightleftharpoons Co^{2+}$ | + 1,842 |
| | $Co(NH_3)_6^{3+}$ + e | $\rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$ | +0,1 |

| (1) | | | (2) |
|---|---|---|---|
| | $Co(OH)_3 + e$ | $\rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$ | +0,17 |
| | $Co^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Co$ | - 0,277 |
| | $Co(CN)_6^{3-} + e$ | $\rightleftharpoons Co(CN)_6^{4-}$ | - 0,84 |
| **Lithi :** | $Li^+ + e$ | $\rightleftharpoons Li$ | - 3,045 |
| **Magiê :** | $Mg^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Mg$ | - 2,37 |
| | $Mg(OH)_2 + 2e$ | $\rightleftharpoons Mg + 2OH^-$ | - 2,69 |
| **Mangan :** | $Mn^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Mn$ | - 1,18 |
| | $MnO_4^- + 4H^+ + 3e$ | $\rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ | +1,695 |
| | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e$ | $\rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ | +1,51 |
| | $MnO_2 + 4H^+ + 2e$ | $\rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ | +1,23 |
| | $MnO_4^- + e$ | $\rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ | +0,564 |
| | $Mn^{3+} + e$ | $\rightleftharpoons Mn^{2+}$ (8M $H_2SO_4$) | +1,51 |
| **Đồng :** | $Cu^{2+} + 2e$ | $\rightleftharpoons Cu$ | + 0,337 |
| | $Cu^{2+} + e$ | $\rightleftharpoons Cu^+$ | +0,153 |
| | $Cu^{2+} + I^- + e$ | $\rightleftharpoons CuI$ | +0,86 |
| | $Cu^{2+} + 2CN^- + e$ | $\rightleftharpoons Cu(CN)_2$ | +1,12 |
| | $Cu(CN)_2^- + e$ | $\rightleftharpoons Cu + 2CN^-$ | - 0,43 |

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| | $Cu(NH_3)_4^{2+} + e \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^{+} + 2NH_3$ | - 0,01 |
| | $Cu^{2+} + 2Cl^- + e \rightleftarrows CuCl_2^-$ | +0,463 |
| | $CuCl_2^- + e \rightleftarrows Cu + 2Cl^-$ | +0,177 |
| **Molipden :** | $Mo^{6+} + e \rightleftarrows Mo^{5+}$ (2M HCl) | +0,53 |
| | $Mo^{4+} + e \rightleftarrows Mo^{3+}$ (4M $H_2SO_4$) | +0,1 |
| **Asen :** | $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftarrows HAsO_2 + 2H_2O$ | +0,559 |
| | $HAsO_2 + 3H^+ + 3e \rightleftarrows As + 2H_2O$ | +0,248 |
| | $As + 3H^+ + 3e \rightleftarrows AsH_3$ | - 0,60 |
| **Natri :** | $Na^+ + e \rightleftarrows Na$ | - 2,714 |
| **Neptuni :** | $Np^{4+} + e \rightleftarrows Np^{3+}$ | +0,147 |
| | $NpO_2^+ + 4H^+ + e \rightleftarrows Np^{4+} + 2H_2O$ | +0,75 |
| | $NpO_2^{2+} + e \rightleftarrows NpO_2^+$ | +1,15 |
| **Niken :** | $Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$ | - 0,24 |
| | $NiO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O$ | +1,68 |
| **Thiếc :** | $Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$ | - 0,136 |
| | $Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$ | +0,154 |
| | $SnCl_6^{2-} + 2e \rightleftarrows SnCl_4^{2-} + 2Cl^-$ (HCl 1M) | +0,14 |

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| | $Sn(OH)_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons HSnO_2^- + H_2O + 3OH^-$ | - 0,93 |
| | $HSnO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Sn + 3OH^-$ | - 0,91 |
| **Osimi :** | $OsO_4 + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Os + 4H_2O$ | +0,85 |
| | $OsCl_6^{2-} + e \rightleftharpoons OsCl_6^{3-}$ | +0,85 |
| | $OsCl_6^{3-} + e \rightleftharpoons Os^{2+} + 6Cl^-$ | +0,40 |
| | $Os^{2+} + 2e \rightleftharpoons Os$ | +0,85 |
| **Paladi :** | $Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$ | +0,987 |
| | $PdCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PdCl_4^{2-} + 2Cl^-$ | +1,288 |
| | $PdCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$ | +0,623 |
| **Platin :** | $PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$ | +0,68 |
| | $PtBr_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtBr_4^{2-} + 2Br^-$ | +0,59 |
| | $Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Pt + 2H_2O$ | +0,98 |
| **Plutoni :** | $PuO_2^+ + 4H^+ + e \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$ | +1,15 |
| | $PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$ | +1,067 |
| | $Pu^{4+} + e \rightleftharpoons Pu^{3+}$ | +0,97 |
| | $PuO_2^{2+} + e \rightleftharpoons PuO_2^+$ | +0,93 |
| **Radi :** | $Ra^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ra$ | - 2,925 |

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| **Thủy ngân :** | $2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ | +0,920 |
| | $Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$ | +0,854 |
| | $Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$ | +0,789 |
| | $Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$ | +0,6151 |
| | $HgCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4Cl^-$ | +0,48 |
| | $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ (KCl 0,1M) | +0,334 |
| | $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ (KCl 1M) | +0,280 |
| | $Hg_2Cl_2 + 2K^+ + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2KCl$ (rắn) (điện cực calomen bão hòa) | +0,2415 |
| **Rubidi :** | $Rb^+ + e \rightleftharpoons Rb$ | - 2,925 |
| **Chì :** | $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$ | - 0,126 |
| | $PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$ | - 0,3563 |
| | $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$ | +1,685 |
| | $PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$ | +1,455 |
| **Selen :** | $SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$ | +1,15 |
| | $H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 3H_2O$ | +0,740 |
| | $Se + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Se$ | - 0,40 |

| (1) | | (2) |
|---|---|---|
| **Lưu huỳnh :** | $S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$ | +0.141 |
| | $S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$ | +0,08 |
| | $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$ | +0,17 |
| | $S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ | +2,01 |
| | $2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$ | +0.40 |
| | $2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$ | - 0,58 |
| | $SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightleftharpoons S + 6OH^-$ | - 0,66 |
| | $SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$ | - 0,93 |
| **Bạc :** | $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$ | +0,7995 |
| | $Ag^{2+} + e \rightleftharpoons Ag^+$ ($HNO_3$ 4M) | +1,927 |
| | $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | +0,2222 |
| | $AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$ | +0.073 |
| | $AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$ | - 0,151 |
| | $Ag_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$ | +0,342 |
| | $Ag_2S + 2e \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$ | - 0.71 |
| **Antimon :** | $Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$ | +0,581 |
| (Stibi) | $Sb + 3H^+ + 3e \rightleftharpoons SbH_3$ | - 0,51 |

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| **Tali :** | $Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^{+}$ | +1.25 |
| | $Tl^{+} + e \rightleftharpoons Tl$ | - 0.3363 |
| **Titan :** | $Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$ | - 1,63 |
| | $Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$ | - 0.37 |
| | $TiO^{2+} + 2H^{+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ | +0.10 |
| | $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$ ($H_3PO_4$ 5M) | - 0,16 |
| **Cacbon :** | $2CO_2 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ | - 0.49 |
| **Uran :** | $U^{4+} + e \rightleftharpoons U^{3+}$ | - 0.61 |
| | $UO_2^{2+} + e \rightleftharpoons UO_2^{+}$ | +0,05 |
| | $UO_2^{2+} + 4H^{+} + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | +0,334 |
| | $UO_2^{+} + 4H^{+} + e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | +0,62 |
| **Photpho :** | $H_3PO_4 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$ | - 0,276 |
| | $H_3PO_3 + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_3PO_2 + H_2O$ | - 0,50 |
| **Flo :** | $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^{-}$ | +2,87 |
| **Clo :** | $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^{-}$ | +1.3595 |
| | $2ClO_3^{-} + 12H^{+} + 10e \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$ | +1,47 |
| | $ClO_3^{-} + 2H^{+} + e \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$ | +1.15 |

| | (1) | (2) |
|---|---|---|
| | $HClO + H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$ | +1,49 |
| | $2HClO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$ | +1,63 |
| **Crôm :** | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +1,33 |
| | $Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | - 0,41 |
| | $Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$ | - 0,91 |
| | $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$ | - 0,13 |
| **Xesi :** | $Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs$ | - 2,92 |
| **Xeri :** | $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ ($HClO_4$ 1M) | +1,70 |
| | $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ ($HNO_3$ 1M) | +1,61 |
| | $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ ($H_2SO_4$ 1M) | +1,44 |
| **Kẽm :** | $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ | - 0,763 |
| | $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn + 4NH_3$ | - 1,04 |
| | $Zn(CN)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Zn + 4CN^-$ | - 1,26 |
| | $Zn(OH)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$ | - 1,22 |

*Ghi chú cho phụ lục 4 :* Thế tiêu chuẩn của một cặp oxi hóa gọi là thế (dấu và giá trị) của một điện cực gồm từ một cặp oxi hóa khử đã cho được đo trong các điều kiện tiêu chuẩn trong một nguyên tố galvani so với điện cực calomen bão hòa ở 25°C.

Các thế thực được kí hiệu $E^{0'}$ được ghi điều kiện cụ thể.

a) Bán phản ứng và thế tiêu chuẩn có liên quan đến hệ : $Br_2$ (nước) + 2e $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2Br^-$, $E^0$ = +1.087V trong đó hoạt độ của brôm $Br_2$ phân tử tan và cả hoạt độ ion brômua bằng một trong nước. Trong thực tế đây là trường hợp không thể có vì rằng độ tan $Br_2$ trong nước chỉ chiếm 0.21 mol/l ở 25°C.

Bán phản ứng và thế tiêu chuẩn liên quan đến hệ :

$Br_2$ (lỏng) + 2e $\rightleftharpoons 2Br^-$ ; $E^0$ = +1.065V trong đó lượng thừa của brôm lỏng ở cân bằng với dung dịch nước chứa ion Bromua, hoạt độ của nó bằng một. Từ đó ta rút ra rằng dung dịch nước ở cân bằng với brôm lỏng sẽ bão hòa bởi brôm phân tử, nồng độ (hoạt độ) của nó trong nước bằng 0.21M.

Như vậy hai thế tiêu chuẩn này là khác nhau, vì rằng thế thứ nhất có liên quan đến trường hợp (giả định) trong đó nồng độ (hoạt độ) $Br_2$ (nước) được chấp nhận bằng một, trong lúc đó thì trường hợp thứ hai có liên quan đến tình trạng thực, đối với nó nồng độ (hoạt độ) $Br_2$ (nước) chỉ bằng 0.21M.

b) Nguyên nhân khác nhau giữa hai biểu thức :

$$I_2 \text{ (nước)} + 2e \quad \rightleftharpoons \quad 2I^-,\ E^0 = +0{,}6197V$$

$$I_2 \text{ (rắn)} + 2e \quad \rightleftharpoons \quad 2I^-,\ E^0 = +0{,}5345V$$

Về bản chất là một như đã ghi chú phần trước. Bán phản ứng thứ nhất đưa ra giả thiết giả định rằng nồng độ hay hoạt độ của iot phân tử trong nước bằng một, trong lúc đó thì phản ứng thứ hai chỉ ra rằng lượng thừa iot trong dạng pha rắn ở cân bằng với dung dịch nước của iotua, hoạt độ của nó bằng một. Vì rằng độ tan của iot phân tử trong nước ở 25°C bằng 0,00133M thì không thể chuẩn bị một dung dịch nước chứa 1 mol iot phân tử. Như vậy thế tiêu chuẩn của nửa phản ứng thứ hai sẽ ít dương hơn (ít oxi hóa hơn) so với thế đối với bán phản ứng thứ nhất.

# TÀI LIỆU THAM KHẢO


1. Douglas A.skoog, Donald M. West "Fundamentals of analytical chemistry", New York, 1976

2. Dean R.B, Dixon W. J, Anal. Chem, 23, 636 (1951)

3. National Bureau of Standards. Technical News Bulletin (July 1949)

4. J. chem. Educ, 26, 673 (1949).

5. Dennis G, Petters. John M. Hayes and Gary M, Hieftyle Chemical Separations and measurements. Theory and Practice of analytical chemistry. Saunders Golden series, 1978.

6. Hồ Viết Quý "Các phương pháp phân tích hiện đại và ứng dụng trong hóa học", Nhà XB Đại học Quốc gia Hà Nội, 1998.

7. Hồ Viết Quý "Các phương pháp phân tích quang học trong hóa học", Nhà XB Đại học Quốc gia Hà Nội, 1999.

8. Hồ Viết Quý, Nguyễn Tinh Dung "Các phương pháp phân tích lí - hóa", Trường ĐHSP Hà Nội I, Hà Nội, 1991.

9. Hồ Viết Quý, Đặng Trần Phách "Hóa học phân tích các dung dịch và tin học", Nguyễn Tinh Dung hiệu đính, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội, 1996.

10. Hồ Viết Quý "Phức chất trong hóa học", NXB Khoa học và Kĩ thuật 1998.

11. Hồ Viết Quý "Phức chất, phương pháp nghiên cứu và ứng dụng trong hóa học hiện đại", ĐHSP Quy Nhơn, 1995.

12. Hồ Viết Quý "Xử lí số liệu thực nghiệm bằng phương pháp toán học thống kê", Trường ĐHSP Quy Nhơn, 1994.

13. Statistik in der analytischen chemie. K. Doerffel. Dozent am Institut fur analytische chimie, 1966.

14. Физические методы в химии. Р. Драго. Под. ред. О.А. Реутов, Изд-во "Мир", М, 1981

15. Применение UV, IR и ЯМР Спектроскопии в органической химии, Л.А. Казицына, Н.В. Куплеская, изд-во "Высшая школа", М, 1971

16. Instrumental methods of analysis. Hobart H, Willard ; Lynne L. Merritt, Jr John A. Dean. Fank A. Settles, Jr. A Division of Wadsworth, Ine, 1988.

17. Экотракция внутрикомплексных соединений. Ю. А. Золотов, М, "Наука", 1968

18. М. Ю. Корнилор, Г.П. Кутлор "Ядерной магнитный резонанс в химии." Изд-во "Высшая школа", К, 1985

B29.B5

19. Теория и практика экстракционных методов. Под. ред. Академика И. П. Алимарина, М "Наука", 1985.

20. Hóa học phân tích (Dùng cho hệ không chuyên Hóa thuộc nhóm ngành III) Trần Tứ Hiếu, Hà Nội, 1996.

21. Физико-химические методы анализа. Ю. С. Ляликов, Изд-во "Химия", М, 1964.

22. H.A. Latinen "phân tích hóa học" Tập II, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1976. GS Nguyễn Thạc Cát hiệu đính.

23. А. Жунке "Ядерный магнитный резонанс в органической химии", Изд-во "Мир", М, 1974.

# MỤC LỤC


*Trang*

*Lời nói đầu* 3

*Chương 1*

XỬ LÍ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM BẰNG TOÁN HỌC THỐNG KÊ

1.1. Đánh giá độ tin cậy của số liệu thực nghiệm 5

1.2. Một số định nghĩa 6

1.3. Phân loại các sai số 11

1.4. Sự xuất hiện sai số hệ thống 15

1.5. Ảnh hưởng của sai số ngẫu nhiên 18

1.6. Mở rộng sai số cho các phép tính 46

1.7. Điều kiện có nghĩa của các con số 55

*Chương 2*

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH QUANG HỌC

2.1. Mở đầu về phổ hấp thụ 76

2.2. Máy đo và các phương pháp phân tích phổ hấp thụ 94

543.822.81

2.3. Ứng dụng phép đo phổ phân tử 124
2.4. Phép đo phổ nguyên tử 171
2.4.1. Tính chất các nguyên tử trong ngọn lửa 172
2.4.2. Phép đo phổ hấp thụ nguyên tử 174
2.4.3. Phép đo phổ phát xạ dùng ngọn lửa 185
2.4.4. Phép đo phổ nguyên tử dùng tia lửa điện và hồ quang 187

*Chương 3*

## CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

3.1. Các phương pháp phân tích điện thế 192
3.1.1. Đo thế 192
3.1.2. Các điện cực so sánh 196
3.1.3. Các điện cực chỉ thị 200
3.1.4. Điện cực màng thủy tinh làm việc thuận nghịch với ion $H^+$ 202
3.1.5. Đo điện thế trực tiếp 226
3.1.6. Chuẩn độ điện thế 235
3.2. Các hiện tượng xuất hiện khi có dòng điện đi qua nguyên tố điện hóa 253
3.2.1. Sự giảm thế ôm IR 253
3.2.2. Hiện tượng phân cực 254
3.3. Các phương pháp điện khối lượng
3.3.1. Quan hệ giữa dòng điện và thế trong quá trình điện phân 261
3.3.2. Ảnh hưởng của các điều kiện thực nghiệm 270
3.3.3. Thiết bị 274

3.3.4. Ứng dụng 277

3.3.5. Sự tự điện phân hay điện phân bên trong 279

3.4. Các phương pháp phân tích điện lượng 285

3.4.1. Đo điện lượng 286

3.4.2. Các phương pháp đo điện lượng 289

3.4.3. Phép đo điện lượng ở thế hằng định của điện cực 291

3.4.4. Chuẩn độ điện lượng 294

3.5. Phương pháp Vôn - Ampe 311

3.5.1. Phương pháp cực phổ 312

3.5.2. Ứng dụng của phương pháp cực phổ 331

3.5.3. Chuẩn độ Ampe 340

3.5.4. Chuẩn độ Ampe với hai vi điện cực phân cực 344

3.5.5. Các phương pháp cực phổ hiện đại khác 350

*Chương 4*

## MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH VẬT LÍ DÙNG TRONG HÓA HỌC

4.1. Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) 364

4.1.1. Phân loại các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học 364

4.1.2. Các ưu điểm của các phương pháp phân tích vật lí dùng trong hóa học 364

4.1.3. Bản chất của phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân NMR 366

4.1.4. Phương trình cơ bản của phương pháp NMR 367

4.1.5. Phổ cộng hưởng từ proton (PMR) 369

547
B.228

4.1.6. Máy đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân 371

4.1.7. Độ dịch chuyển hóa học 372

4.1.8. Tương tác spin–spin 380

4.1.9. Ứng dụng phổ NMR, PMR 388

4.1.10. Các máy quang phổ xung, đặc điểm các phổ NMR nhận được 388

4.1.11. Ứng dụng phổ NMR trên các hạt nhân không phải là hiđro 389

4.2. Phương pháp cộng hưởng thuận từ electron (EPR) 405

4.3. Khối phổ (MS, MASS SPECTRUM) 421

4.3.1. Bản chất của phương pháp và máy đo khối phổ (MS) 421

4.3.2. Phương trình cơ bản của phép đo khối phổ 422

4.3.3. Chất chuẩn 426

4.3.4. Sự va chạm phân tử với chùm electron có năng lượng cao 428

4.3.5. Áp dụng khối phổ để nhận biết chất 431

4.3.6. Giải thích các khối phổ 432

4.3.7. Ảnh hưởng của đồng vị lên đặc tính của khối phổ 436

4.3.8. Xác định khối lượng phân tử, phương pháp ion hóa bằng trường 439

4.3.9. Tính nhiệt thăng hoa các phân tử khí trên các chất rắn với nhiệt độ nóng chảy cao 441

4.3.10. Các thế xuất hiện và các thế ion hóa 443

4.4. Phương pháp kích hoạt phóng xạ 445

4.4.1. Bản chất của phương pháp 445

4.4.2. Phương pháp kích hoạt phóng xạ trực tiếp 445

4.4.3. Phương pháp kích hoạt phóng xạ gián tiếp 445

4.4.4. Hoạt động phóng xạ tự nhiên 445

4.4.5. Biến đổi phóng xạ nhân tạo 446
4.4.6. Chu kì bán phân hủy 446
4.4.7. Tia $\gamma$ 446
4.4.8. Xác định định tính và định lượng 447
4.4.9. Đồ thị chuẩn 447
4.4.10. Xác định theo chu kì bán phân hủy 448
4.4.11. Phương pháp pha loãng đồng vị phóng xạ 449
4.4.12. Phân tích dựa theo khả năng của các nguyên tố phát xạ tia $\beta$ 450
4.4.13. Chuẩn độ hoạt động phóng xạ 450
4.4.14. Bức xạ hoạt hóa bằng các nguồn có năng lượng lớn 452
4.4.15. Phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp kích hoạt nơtron (NAA) 456

*Chương 5*

## CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH, PHÂN CHIA CÁC CHẤT BẰNG CHIẾT VÀ SẮC KÍ

5.1. Bản chất của quá trình phân chia (tách) 460
5.2. Sự phân chia bằng phương pháp kết tủa 463
5.3. Các phương pháp chiết 469
5.3.1. Lí thuyết 470
5.3.2. Các dạng của các quá trình chiết 473
5.3.3. Ứng dụng các phương pháp chiết 475
5.3.4. Sự phân chia bằng phương pháp chưng cất 477
5.3.5. Các phương pháp phân chia sắc kí 479

5.3.6. Lí thuyết của sắc kí rửa giải 483

5.3.7. Một số phương pháp sắc kí hay được dùng nhất 498

*Phụ lục*

## CÁC BẢNG SỐ LIỆU CẦN ĐỂ TRA CỨU VÀ GIẢI BÀI TẬP ĐỂ VẬN DỤNG LÍ THUYẾT

*Phụ lục 1.* Các hằng số tích số tan 527

*Phụ lục 2.* Các hằng số của cân bằng chuyển proton đối với các axit và bazơ liên hợp của chúng trong nước 532

*Phụ lục 3.* Lôgarit các hằng số tạo phức của ion kim loại từng nấc và tổng cộng 539

*Phụ lục 4.* Các thế thực và thế tiêu chuẩn của các nửa phản ứng 547

TÀI LIỆU THAM KHẢO 559

*Chịu trách nhiệm xuất bản :*
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

*Biên tập và biên tập tái bản :*
PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

*Biên tập kĩ thuật :*
NGUYỄN LIÊN HƯƠNG

*Trình bày bìa :*
TẠ THANH TÙNG

*Sửa bản in :*
VƯƠNG MINH CHÂU – NGUYỄN THANH GIANG

*Chế bản :*
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

---

**PHÂN TÍCH LÍ - HOÁ**

Mã số: 7K 421 T6 - DAI

In 1.500 bản, khổ 14,3 x 20,3 cm; tại Xí nghiệp in Hà Tây.
Số in: 21/ĐH; Số xuất bản: 3 - 250/GD
In xong và nộp lưu chiểu tháng 3 năm 2006

CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
**HEVOBCO**
Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội






*Giá: 40.000đ*