

Chương V

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

MỤC TIÊU

- *Trình bày được nội dung, phân loại và các động tác chính của phương pháp phân tích trọng lượng.*
- *Đánh giá được ưu nhược điểm của phương pháp.*
- *Tính toán được các được kết quả sau khi phân tích khối lượng.*

5.1. NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Phân tích khối lượng (hay còn được gọi là phương pháp khối lượng, phương pháp trọng lượng) là một trong những phương pháp quan trọng của phân tích định lượng. Nó đóng vai trò to lớn trong việc thiết lập các định luật thành phần không đổi, tỷ lệ bội số, định luật tuần hoàn,... Phân tích khối lượng được ứng dụng để xác định thành phần hóa học của những đối tượng tự nhiên và kỹ thuật, của các loại đất đá, nham thạch, các quặng, khoáng vật, kim loại, hợp kim, các silicat và các chất vô cơ, hữu cơ khác.

Phân tích khối lượng là một phương pháp dựa trên sự đo chính xác khối lượng của chất cần xác định, hoặc của thành phần nó được tách ra ở dạng tinh khiết hóa học, hoặc dưới dạng hợp chất thích hợp (có thành phần không đổi, biết chính xác). Ưu điểm của phương pháp là có độ chính xác rất cao (có khả năng đạt tới 0,01%, thậm chí cao hơn nữa), tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này là thao tác phức tạp, mất nhiều thời gian, điều này làm cho phương pháp bị hạn chế khi đưa vào sử dụng trong thực tế.

Có thể thấy rõ điều này qua các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 5.1

Cách xác định lượng chất rắn tan trong nước uống.

Giải

Xác định lượng chất rắn tan trong nước uống là một tiêu chuẩn quan trọng để đánh giá chất lượng nước uống.

Lấy chính xác 50 ml nước cần xác định lượng chất rắn hòa tan cho vào

một cốc đã có khối lượng chính xác, rồi bốc hơi nước cho đến khô, sau đó cân lại cốc. Hiệu số khối lượng của cốc sau khi bốc hơi nước và cốc ban đầu cho ta biết được lượng chất rắn đã hòa tan trong thể tích nước đã lấy.

5.2. PHÂN LOẠI - NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phân tích khối lượng là phương pháp định lượng cấu tử X dựa trên phép đo khối lượng. Cơ sở của phương pháp này là dựa vào hai định luật: định luật thành phần không đổi và quy tắc đương lượng.

Có thể chia tất cả phương pháp phân tích khối lượng thành ba nhóm lớn: phương pháp tách, phương pháp chưng cất và phương pháp kết tủa.

5.2.1. Phương pháp tách

Nguyên tắc của phương pháp này là cấu tử cần xác định được tách ra từ chất phân tích dưới dạng tự do và được cân trên cân phân tích.

Ví dụ: Khi hòa tan một lượng cân chính xác hợp kim (có chứa vàng) bằng nước cường thủy, người ta thu được dung dịch có chứa các ion kim loại. Thêm hydrogen peroxide (H_2O_2) vào dung dịch thu được, H_2O_2 sẽ khử ion vàng đến vàng kim loại, trong khi các ion còn lại không bị ảnh hưởng. Tất cả vàng được tách ra khỏi dung dịch, sau đó lọc, rửa sạch rồi đem sấy hoặc nung để đuổi các tạp chất dễ bay hơi, để nguội và đem cân chính xác trên cân phân tích và cuối cùng tính toán hàm lượng vàng chứa trong mẫu.

Cũng có thể định lượng các kim loại bằng phương pháp điện phân.

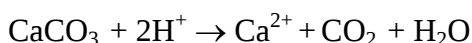
5.2.2. Phương pháp chưng cất

Nguyên tắc của phương pháp này là người ta chưng cất một cách định lượng cấu tử cần xác định dưới dạng hợp chất bay hơi. Phần cần xác định được tách ra bằng cách đốt nóng chất phân tích tạo sản phẩm bay hơi.

Phương pháp này có thể tiến hành trực tiếp hoặc gián tiếp:

Phương pháp trực tiếp: chất bay hơi cần xác định được hấp thụ vào một chất hấp thụ thích hợp, dựa vào sự tăng khối lượng chất hấp thụ người ta tính được khối lượng chất cần xác định.

Ví dụ: Xác định lượng CO_2 trong đá vôi, bằng cách phân huỷ đá vôi với acid.

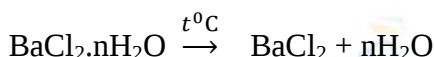


Mẫu này được phân huỷ trong thiết bị đặc biệt, kín để không cho thoát khí CO₂ ra ngoài. Dẫn toàn bộ CO₂ sục vào bình đựng hỗn hợp rắn vôi xút (CaO + NaOH).

Bằng cách tính độ tăng khối lượng của bình đựng (CaO + NaOH) ta tính được lượng CO₂.

Phương pháp gián tiếp: Phương pháp này xác định khối lượng của cặn còn lại sau khi cho bay hơi, từ đó suy ra khối lượng của chất đã bay hơi. Phương pháp này thường được dùng để xác định độ ẩm, xác định lượng nước kết tinh,...

Ví dụ: Tính số phân tử H₂O kết tinh trong BaCl₂.nH₂O bằng cách sấy khô.



Sấy đến khối lượng không đổi ta sẽ tính được thành phần của H₂O trong BaCl₂.nH₂O.

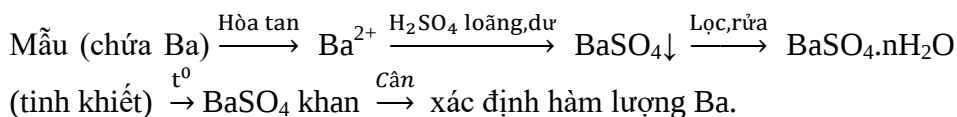
5.2.3. Phương pháp kết tủa

Nguyên tắc của phương pháp này là tiến hành kết tủa cấu tử cần xác định bằng phản ứng hóa học dưới dạng hợp chất ít tan có thành phần xác định nghiêm ngặt.

Để xác định khối lượng của cấu tử M có trong đối tượng phân tích X, người ta tách M ra khỏi cấu tử khác dưới dạng hợp chất ít tan bằng một thuốc thử R thích hợp, tiến hành lọc, rửa, sấy hoặc nung kết tủa đến khối lượng không đổi, rồi đem cân trên cân phân tích và tiến hành tính toán.

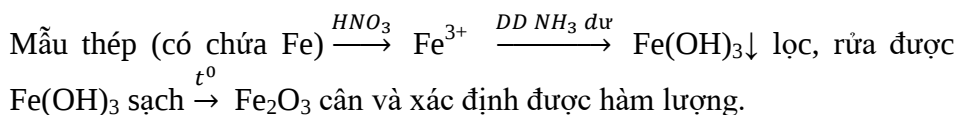
Ví dụ 5.2

Để xác định hàm lượng Ba có trong mẫu phân tích người ta xử lý như sau:



Ví dụ 5.3

Xác định hàm lượng Fe trong mẫu thép:



Phương pháp phân tích kết tủa đóng một vai trò quan trọng và có ứng dụng rộng rãi nhất trong phương pháp khối lượng.

5.3. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN ĐỂ TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH THEO PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

Các giai đoạn cơ bản của quá trình phân tích kết tủa bao gồm:

- Cân mẫu và chuyển mẫu vào dung dịch.
- Làm kết tủa cầu tử cần xác định dưới dạng hợp chất khó tan (dạng kết tủa).
- Lọc và rửa kết tủa.
- Sấy, nung (nếu cần thiết) để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân.
- Cân sản phẩm khô.
- Tính kết quả phân tích.

Trong các giai đoạn nêu trên thì giai đoạn làm kết tủa đóng vai trò quan trọng nhất. Việc chọn thuốc thử có ý nghĩa to lớn đối với độ chính xác của phương pháp phân tích cũng như quyết định đến các thao tác xử lý kết tủa về sau. Việc chọn thuốc thử phải dựa vào yêu cầu của dạng kết tủa và dạng cân.

Quá trình xác định một chất theo phương pháp kết tủa có thể chia thành các giai đoạn sau.

5.3.1. Hòa tan mẫu phân tích

Nếu mẫu phân tích ở dạng dung dịch thì không cần giai đoạn này. Nếu mẫu là dạng rắn thì cần hòa tan mẫu phân tích (thường gọi là giai đoạn phá mẫu) để chuyển mẫu vào dung dịch, đây là một giai đoạn rất quan trọng, vì có hòa tan được tất cả chất rắn cần phân tích có trong mẫu thì mới chọn được thuốc thử thích hợp để kết tủa hoàn toàn cầu tử cần xác định.

Khi hòa tan một chất cần lưu ý tới rất nhiều yếu tố: bản chất của chất cần hòa tan, nhiệt độ hòa tan và môi trường... Có chất dễ tan trong nước, có chất chỉ tan trong dung dịch acid, dung dịch kiềm hay tan do tạo phức hoặc dùng phản ứng oxy hóa khử để hòa tan mẫu, đôi khi phải cần chuyển sang dạng dễ hòa tan hơn (ví dụ: BaSO_4 rất khó tan, khi cho tác dụng với dung dịch Na_2CO_3 bão hòa sẽ chuyển thành BaCO_3 dễ tan hơn).

Cần lưu ý trong khi hòa tan không được đưa vào dung dịch những chất làm ảnh hưởng đến phản ứng kết tủa sau này.

5.3.2. Kết tủa

Là khâu quyết định đến kết quả của phép phân tích. Để có kết quả chính xác cần phải nghiên cứu để chọn các điều kiện tối ưu nhằm mục đích ngăn ngừa đến mức thấp nhất các hiện tượng như tạo dung dịch keo, sự nhiễm bẩn,... làm ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

Để xác định hàm lượng của các cấu tử cần phải có kết tủa chứa thành phần chất nghiên cứu và đồng thời phải có dạng cân chính xác sau khi nung kết tủa. Tuy nhiên dạng kết tủa và dạng cân có thể có thành phần hóa học giống nhau, chỉ khác nhau ở sự có mặt của H_2O (ví dụ $BaSO_4$, $AgCl$), nhưng cũng có thể có thành phần khác nhau, ví dụ như khi xác định hàm lượng Fe^{3+} và Al^{3+} người ta cho muối của chúng tác dụng với dung dịch NH_4OH . Dạng kết tủa sẽ là $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$ còn dạng cân sẽ là Fe_2O_3 và Al_2O_3 , nhưng điều cơ bản là cấu tử cần xác định vẫn tồn tại ở cả 2 dạng.

Sau đây là một số yêu cầu cơ bản đối với dạng kết tủa và dạng cân mà người phân tích cần phải nắm vững.

5.3.2.1. Yêu cầu của dạng kết tủa

Dạng kết tủa là dạng hợp chất tạo thành khi cho thuốc thử làm kết tủa phản ứng với cấu tử cần xác định. Các hợp chất dùng làm dạng kết tủa phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Kết tủa phải thực tế không tan hay nói chính xác hơn đó là kết tủa phải có độ tan bé nhất, thích ứng với yêu cầu của phép phân tích. Thực tế cho thấy rằng, đối với các kết tủa loại AB như $BaSO_4$, $AgCl$,... thì tích số tan phải bé hơn 10^{-8} mới sử dụng được. Thỏa mãn điều kiện này sẽ làm cho việc tách các ion hay chất cần xác định được hoàn toàn.

- Kết tủa phải có độ tinh khiết cao hoặc chỉ chứa những tạp chất có thể đuổi dễ dàng khi sấy và nung.

- Kết tủa tạo thành phải dễ xử lý tức là kết tủa có cấu tạo hạt sao cho dễ lọc, dễ rửa. Một số kết tủa hạt rất nhỏ như CaC_2O_4 , $BaSO_4$,... không thuận tiện sử dụng trong phương pháp kết tủa. Kết tủa vô định hình và đặc biệt là loại đông tụ như $Al(OH)_3$ có bề mặt tiếp xúc lớn nên hiện tượng cộng kết ở đây rất lớn, khó rửa và lọc rất chậm. Trong một số trường hợp, người ta có thể tạo điều kiện thích hợp để thu được kết tủa tinh thể hạt lớn.

- Chọn điều kiện tối ưu để tránh các hiện tượng gây cản trở trong quá trình phân tích.

- Kết tủa phải dễ dàng chuyển thành dạng cân khi sấy, nung.

Thuận lợi nhất là chọn được kết tủa ở trạng thái tinh thể to hạt vì ít bị hấp phụ chất bẩn, dễ lọc, dễ rửa.

5.3.2.2. Yêu cầu của dạng cân

Dạng cân là hợp chất mà ta đo trực tiếp khối lượng của nó để tính kết quả phân tích. Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa và dạng cân là một, ví dụ BaSO_4 , AgCl ,... Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa có thành phần không xác định nên không thể căn cứ vào đó để tính kết quả phân tích. Vì vậy, sau khi làm kết tủa phải xử lý hóa học và xử lý nhiệt để chuyển thành dạng cân có thành phần xác định và có thể cân được. Dạng cân phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Có thành phần hóa học ứng đúng với công thức hóa học đã định trước, nếu không, kết tủa sẽ sai. Trong thực tế, có nhiều kết tủa khi chuyển sang dạng cân không ứng đúng với công thức hóa học đã định trước.

Ví dụ: Khi nung $\text{Fe}(\text{OH})_3$

- + Khi nung ở nhiệt độ $900-1000^\circ\text{C}$, kết tủa chuyển thành dạng cân có công thức Fe_2O_3 , lượng sắt chiếm 70%.



- + Khi nung ở nhiệt độ $t^\circ > 1000^\circ\text{C}$, một phần kết tủa chuyển thành Fe_3O_4 , lượng sắt chiếm 72%.

- Phải bền về phương diện hóa học nghĩa là không bị thay đổi trong quá trình thao tác (không bị phân hủy, không hút ẩm, không bị oxy hóa bởi không khí, không bị bay hơi...). Ví dụ kết tủa CaO dễ dàng hấp thụ H_2O và CO_2 trong không khí, thường người ta chuyển sang dạng CaSO_4 .

- Tỷ lệ nguyên tố cần tìm trong dạng cân càng thấp càng tốt. Điều này nhằm mục đích giảm đến mức thấp nhất ảnh hưởng của các sai số thực nghiệm đến kết quả cuối cùng.

Ví dụ 5.4

Khi định lượng crom dưới dạng Cr_2O_3 và BaCrO_4 thì sai số do mất 1 mg chất rắn khi phân tích sẽ tương ứng với sự mất Cr là bao nhiêu?

Giải

Khi định lượng crom dưới dạng Cr_2O_3 thì sai số do mất 1 mg Cr_2O_3 khi phân tích sẽ tương ứng với sự mất lượng Cr là:

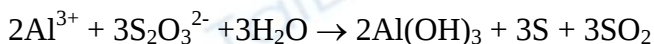
$$\frac{2\text{Cr}}{\text{Cr}_2\text{O}_3} \times 1 = \frac{2 \times 52}{152} = 0,7 \text{ mg}$$

Khi định lượng crom dưới dạng BaCrO_4 thì sai số khi mất 1 mg BaCrO_4 tương ứng với sự mất lượng Cr là:

$$\frac{\text{Cr}}{\text{BaCrO}_4} \times 1 = \frac{52}{253,3} = 0,2 \text{ mg}$$

5.3.2.3. Các yêu cầu đối với thuốc thử để tạo kết tủa

Thuốc thử để tạo kết tủa dùng trong phân tích khối lượng có thể là thuốc thử hữu cơ hay vô cơ. Thuốc thử để tạo kết tủa được chọn sao cho kết tủa tạo thành có độ tan là bé nhất và phải có độ chọn lọc cao càng tốt, nghĩa là không làm kết tủa đồng thời với các ion khác có trong dung dịch phân tích. Vì như vậy sẽ tránh được hiện tượng các chất khác cũng kết tủa theo kết tủa chính. Ví dụ, khi xác định ion Al^{3+} bằng NH_4OH và cân dưới dạng Al_2O_3 , nếu có mặt Fe^{3+} thì cũng tạo Fe_2O_3 . Do đó trong trường hợp này người ta dùng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



Lọc và rửa kết tủa (bao gồm $\text{Al}(\text{OH})_3$ và S) rồi nung thì lưu huỳnh chảy rửa hết còn Al_2O_3 . Ion Fe^{3+} trong trường hợp này không kết tủa mà bị khử tới Fe^{2+} .

Lượng thuốc kết tủa cũng đóng vai trò rất quan trọng trong phương pháp khối lượng. Thực tế cho thấy rằng, không tồn tại kết tủa nào mà lại hoàn toàn không tan trong nước. Do vậy, tích số tan luôn luôn lớn hơn không. Từ đó, ta thấy rằng không thể kết tủa được hoàn toàn bất kỳ một chất ít tan nào từ dung dịch. Trong phân tích định tính, người ta thấy rằng quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng ion cần xác định còn lại trong dung dịch ít đến mức mà không thể dùng phản ứng nào để nhận ra được. Tương tự như vậy, trong phương pháp phân tích khối lượng kết tủa, quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng cation cần xác định còn lại trong dung dịch không vượt quá giới hạn độ chính xác phép cân (0,0002g). Thông thường, đối với kết tủa có độ tan bé, lượng thuốc kết tủa tương đương với lượng tính theo phương trình phản ứng là đủ để thu được kết tủa hoàn toàn. Khi kết tủa có độ tan không đủ nhỏ, hoặc chất phân tích ở trong dung dịch khá loãng, để đảm bảo kết tủa hoàn toàn, cần tăng lượng thuốc kết tủa để làm giảm độ tan của kết tủa, tuy nhiên, có nhiều trường hợp, việc tăng lượng thuốc kết tủa không những không làm giảm tính tan mà trái lại làm tăng tính tan do hiệu ứng muối, sự tạo phức, muối acid tan, do kết tủa là lưỡng tính,... Thường người ta dùng lượng thuốc thử dư gấp 1,5 lần lượng cần thiết tính theo phương trình phản ứng.

Khi làm kết tủa các kết tủa tinh thể thì nên tiến hành làm kết tủa chậm từ các dung dịch loãng bằng thuốc thử loãng. Nếu kết tủa là vô định hình nhất là kết tủa ưa nước, thì tốt nhất là làm kết tủa từ dung dịch đặc, nóng bằng các thuốc thử có nồng độ cao và làm kết tủa nhanh, nhằm mục đích làm giảm bề mặt chung và giảm thể tích kết tủa. Sau khi kết tủa xong, để dễ lọc và giảm sự nhiễm bẩn do hấp phụ, ta pha loãng dung dịch gấp đôi bằng nước cất, nóng. Lúc này cân bằng hấp phụ sẽ bị phá và một phần ion bị hấp phụ sẽ lại rời bề mặt kết tủa để đi vào dung dịch. Kết tủa thu được sẽ chắc hạt, ít bị nhiễm bẩn.

5.3.2.4. Yêu cầu đối với lượng mẫu phân tích

Lượng cân mẫu lấy để phân tích phải không quá nhỏ và quá lớn. Lượng cân mẫu quá lớn sẽ thu được quá nhiều chất kết tủa làm mất rất nhiều thời gian để lọc, rửa và gây khó khăn khi làm việc với các dụng cụ phân tích thông thường (phễu lọc, chén nung, cốc,...). Trái lại, lượng cân mẫu nhỏ thì dung dịch sau khi phá mẫu khá loãng và có thể khó tách hoàn toàn chất cần phân tích, do đó kết quả phân tích sẽ khó chính xác. Thông thường, khi phân tích những hợp chất xác định, trong đó chỉ cần phân tích hàm lượng một cấu tử chính thì chỉ nên lấy lượng cân từ 0,2 g (đối với hợp kim nhẹ) đến 1g (đối với quặng, silicat,...). Khi phân tích các lượng vết thì tùy theo mẫu mà có thể lấy lượng cân lớn từ 10 – 100 g.

5.3.3. Lọc kết tủa

Thường lọc kết tủa qua giấy lọc hoặc qua phễu xóp.

Giấy lọc:

Giấy lọc là loại giấy đặc biệt có độ mịn thích hợp. Thường dùng giấy lọc không tàn (không tro) là giấy lọc đã làm sạch hết phần lớn các chất vô cơ bằng cách rửa với HCl và HF. Khi cháy chúng chỉ để lại lượng tro không đáng kể (0,00003 - 0,00008 g), lượng này đã ghi ở vỏ bọc các giấy lọc không tàn. Khối lượng này không ảnh hưởng tới kết quả phân tích do độ chính xác của cân là 0,0001 g. Giấy lọc không tàn có nhiều loại dày, mỏng khác nhau, ứng với kích thước của phân tử kết tủa cần lọc, được đánh dấu bằng màu sắc hộp đựng.

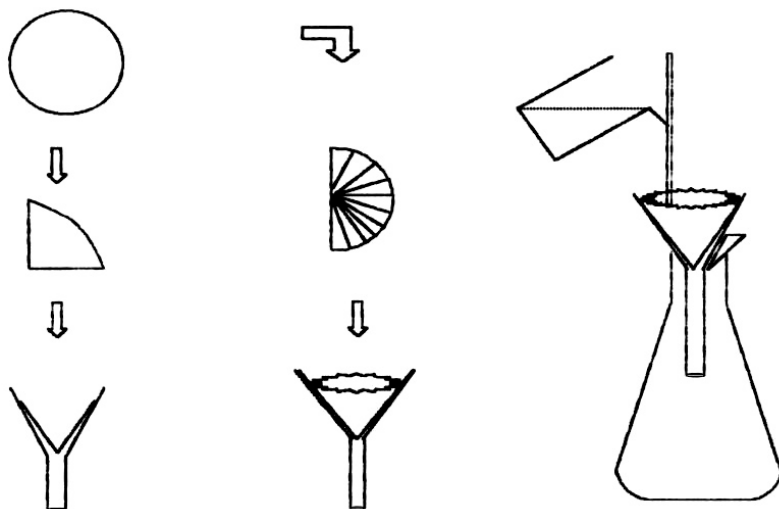
Giấy lọc băng xanh: là loại giấy lọc mịn, độ xóp nhỏ nhất, chảy chậm, thường sử dụng để lọc các kết tủa tinh thể nhỏ như BaSO_4 , PbSO_4 hoặc CaC_2O_4 .

Giấy lọc băng trắng hoặc băng vàng: là loại giấy lọc có mịn vừa phải, tốc độ chảy trung bình, dùng lọc các kết tủa hydroxyde kim loại.

Giấy lọc băng đỏ hoặc đen: có độ xóp lớn nhất, chảy nhanh, dùng lọc các kết tủa keo hoặc các kết tủa vô định hình.

Phễu lọc xốp (phễu xốp):

Lớp xốp mịn thay cho giấy lọc được gắn ngay vào đáy phễu. Phễu xốp được đánh số 1, 2, 3,..., số càng tăng, phễu càng mịn. Hình 5.1 mô tả quá trình lọc và rửa tủa khi tiến hành phân tích khối lượng.



Hình 5.1: Quá trình lọc và rửa tủa khi tiến hành phân tích khối lượng

5.3.4. Rửa kết tủa

Mục đích rửa kết tủa là dùng dung dịch rửa để làm sạch kết tủa, đuổi hết chất bẩn, đồng thời ngăn chặn các hiện tượng như sự pepty hóa, sự tạo thành dung dịch keo. Tùy theo mục đích, ta lựa chọn các dung dịch rửa thích hợp:

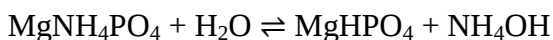
Thành phần nước rửa có 4 trường hợp:

- Rửa bằng dung dịch thuốc kết tủa: Chỉ có những trường hợp độ hòa tan của kết tủa là rất bé, mới có thể bỏ qua biện pháp này. Khi rửa kết tủa cần cho thêm vào nước rửa một ion của chất kết tủa (ví dụ dùng một dung dịch loãng của thuốc kết tủa để rửa). Vì tích số tan của kết tủa là hằng số ở nhiệt độ không đổi, nên khi tăng nồng độ của một ion trong dung dịch thì độ hòa tan của kết tủa sẽ giảm xuống (độ tan bé đến mức có thể bỏ qua được). Thường thì chất thêm vào nước rửa kết tủa là một chất dễ bay hơi, để khi nung ta có thể đuổi nó ra hết khỏi kết tủa.

- Rửa bằng dung dịch chất điện giải: rửa kết tủa bằng dung dịch chất điện giải để ngăn ngừa hiện tượng hóa keo, không nên rửa kết tủa bằng nước cất, mà nên dùng một dung dịch loãng của chất điện giải nào đó. Lúc bấy giờ các ion bị hấp phụ trước sẽ được rửa sạch và kết tủa sẽ lại hấp phụ các ion của chất điện giải đã dùng để rửa: ở đây có sự hấp

phụ thay thế, chất điện giải phải là chất dễ bay hơi (acid dễ bay hơi hay muối amonium).

- Rửa bằng các chất ngăn được kết tủa khỏi bị thủy phân: Ví dụ, kết tủa MgNH_4PO_4 là một chất có sản phẩm thủy phân là NH_4OH :



nên được rửa bằng một dung dịch amoniac loãng.

- Rửa bằng nước: Trong những trường hợp kết tủa không bị mất do bị hòa tan, cũng không tạo được dung dịch keo và không bị thủy phân thì có thể dùng nước cất để rửa kết tủa. Trong đa số trường hợp, nước rửa cần phải đun nóng vì như vậy sẽ làm giảm được hệ số nhớt và các dung dịch nóng sẽ lọc được nhanh hơn.

Kỹ thuật rửa: Trước hết rửa bằng cách lắng và sau khi gần sạch ta mới rửa kết tủa trên giấy lọc. Cái lợi của kết tủa này là kết tủa dễ trộn lẫn với nước rửa và đồng thời các phân tử kết tủa lại không làm bít lỗ giấy lọc. Thường ta rửa bằng cách lắng độ vài lần rồi mới chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc. Đây là lúc quan trọng nhất, nếu đánh mất một giọt chất lỏng là kết quả phân tích có thể bị sai.

Cách rửa:

Với cùng một thể tích dung dịch rửa tối đa cho phép thì rửa nhiều lần sẽ tốt hơn rửa ít lần. Kết luận này được rút ra từ công thức:

$$A_n = A_0 \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right)^n \quad (5.9)$$

Trong đó: A_n : lượng chất bản còn lại sau n lần rửa

A_0 : lượng chất bản có ban đầu

V : thể tích dịch rửa dùng cho mỗi lần

V_0 : thể tích dịch rửa còn lại sau mỗi lần rửa

n : số lần rửa

Ví dụ: Có 100 ml dịch rửa, nếu $V_0 = 1$ ml.

Rửa 5 lần ($V = 20$ ml) $\rightarrow A_5 = A_0 \left(\frac{1}{21} \right)^5$

Rửa 10 lần ($V = 10$ ml) $\rightarrow A_{10} = A_0 \left(\frac{1}{11} \right)^{10}$

Rõ ràng $A_{10} < A_5$: Với 100 ml dịch rửa, chia thành 10 lần, lượng chất bản còn lại ít hơn so với trường hợp rửa 5 lần. Mặt khác từ công thức ta thấy nếu V_0 nhỏ thì A_n càng nhỏ. Do đó khi mỗi lần rửa phải cho dịch rửa chảy kiệt mới chóng sạch.

5.3.5. Sấy và nung kết tủa

Để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân, người ta thường dùng phương pháp sấy khô và nung. Một số kết tủa có thể chuyển dễ dàng sang dạng cân bằng cách sấy khô ở nhiệt độ thường mà không cần đun nóng, bằng cách rửa kết tủa với dung môi hữu cơ như rượu, ete, ví dụ khi xác định natri dưới dạng muối natri uranyl acetate $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nhiều kết tủa được chuyển thành dạng cân bằng cách sấy ở nhiệt độ khoảng 100°C . Ví dụ có thể sấy khô các kết tủa kim loại tách ra khi điện phân, các kết tủa kim loại với thuốc thử hữu cơ...

Nhiệt độ nung kết tủa tùy thuộc vào dạng tủa và dạng cân định trước:

- Sấy ở nhiệt độ dưới 250°C nếu chỉ cần loại nước hấp phụ hoặc nước kết tinh. Ví dụ AgCl sấy ở $100 - 130^\circ\text{C}$.

- Phương pháp phổ biến để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân là nung ở nhiệt độ từ $600^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ tùy thuộc vào dạng tủa. Ví dụ, nung ở $700 - 800^\circ\text{C}$ với dạng tủa BaSO_4 và dạng cân BaSO_4 ; nung ở 900°C với dạng tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và dạng cân Fe_2O_3 ; nung ở 600°C với dạng tủa CaC_2O_4 và dạng cân CaCO_3 và nung ở 1200°C với dạng cân CaO .

Sau khi sấy, nung kết tủa, để nguội kết tủa trong bình hút ẩm rồi mới cân.

Kỹ thuật nung: Dùng đũa thủy tinh có đầu nhọn kéo giấy lọc ra khỏi phễu, gấp mép giấy lọc lại thế nào đó để kết tủa tăn ra xung quanh giấy rồi đem bỏ vào chén nung, cho đỉnh nhọn quay lên trên và nung cho đến khi có khối lượng không đổi. Nếu dùng lò điện thì trước hết phải đốt giấy lọc ở đèn (hoặc ở bếp điện) và sau khi hết khói mới bỏ chén vào nung. Sau khi nung xong (khoảng 30 phút), cho chén vào bình làm khô (bình hút ẩm) để chén khỏi hấp thụ hơi nước trong không khí và khỏi tăng khối lượng. Không nên đặt bình ngay mà phải để sau vài phút rồi đặt, vì nếu không thì khi chén nguội, trong bình sẽ có khoảng chân không và ta khó mở nắp bình.

5.3.6. Cân

Trước khi cân, cần cho kết tủa dạng cân vào bình hút ẩm khoảng 20 phút để đưa về nhiệt độ phòng. Đây là giai đoạn cuối cùng nhưng rất quan trọng để xác định khối lượng của kết tủa ở dạng cân. Phải cân trên cân phân tích có độ chính xác $0,0001 \text{ g}$.

Trong phân tích, người ta sử dụng hai loại cân đó là cân kỹ thuật và cân phân tích.

Cân kỹ thuật: là loại cân có độ chính xác không cao, chỉ có một, hai hoặc ba số lẻ, cân kỹ thuật được dùng để cân những vật không cần chính xác cao và dùng để cân sơ bộ trước khi cân trên cân phân tích.

Cân phân tích: là một dụng cụ vật lý chính xác đòi hỏi phải sử dụng một cách cẩn thận. Hiện nay có rất nhiều loại cân phân tích, mỗi một loại cân đều có những yêu cầu khác nhau khi sử dụng, vì vậy cần thực hiện đầy đủ các quy tắc khi sử dụng bất kỳ một loại cân phân tích nào. Trong giáo trình này, chúng ta không đề cập đến cách sử dụng các loại cân phân tích mà chỉ lưu ý một số quy tắc chung đối với việc sử dụng cân phân tích:

- Trước hết mỗi lần cân phải kiểm tra tình trạng của cân.
- Tuyệt đối không được đung chạm vào cân khi cân ở trạng thái hoạt động.
- Không cân vật cân có khối lượng vượt quá giới hạn cho phép.
- Không đặt lên đĩa cân những vật gây bẩn, ẩm. Các chất lỏng, các chất dễ bay hơi,... cần phải cân trong chén cân có nút nhám.
- Không cân những vật quá lạnh hoặc quá nóng.
- Không dùng tay để lấy quả cân mà phải dùng cặp có mỏ nhựa hay sừng.

5.4. CÁC PHÉP TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Việc tính toán các kết quả phân tích dựa trên các dữ kiện đo được là một phần không thể tách rời của bất kỳ một phép định lượng nào. Vì vậy, không chỉ tiến hành xác định cẩn thận mà cả việc tính toán chính xác là điều hết sức quan trọng.

❖ Mẫu ở dạng rắn

(1) Cân a gam mẫu, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được m gam cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

- Nếu dạng cân cũng là dạng cần tính hàm lượng:

$$\%X = \frac{m}{a} 100\% \quad (5.10)$$

Ví dụ 5.5

Từ 0,3200 g mẫu đất, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được 0,1200 g SiO₂, xác định % SiO₂ trong mẫu đất.

Giải

$$\%SiO_2 = (0,1200/0,3200) \times 100\% = 37,50 \%$$

- Nếu dạng cân khác dạng cần tính hàm lượng, sử dụng hệ số chuyển F để chuyển khối lượng dạng cân sang dạng cần tính:

$$F = \frac{M_{\text{dạng tính}}}{M_{\text{dạng cân}}} \times \text{hệ số thích hợp} \quad (5.11)$$

Hệ số chuyển là đại lượng cần phải nhân với khối lượng của dạng cân để được khối lượng của dạng cần xác định.

Ví dụ 5.6

Xác định hàm lượng Si trong mẫu đất ở ví dụ 5.5.

Giải

Với dạng cân là $SiO_2 = 0,1200g$ ta có

$$m_{Si} = F \times m_{SiO_2} = \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \times m_{SiO_2} = \frac{28,08}{60,08} \times 0,1200 = 0,561$$

$$\text{Hay: } \%Si = \frac{0,561}{0,3200} \times 100\% = 17,53 \%$$

Ví dụ 5.7

Xác định F của dạng tính Mg, MgO, $MgCO_3$ biết dạng cân $Mg_2P_2O_7$.

Xác định F của dạng tính là Fe, Fe_3O_4 , dạng cân là Fe_2O_3 .

Giải

$$F_{Mg} = \frac{M_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \times 2; F_{MgO} = \frac{M_{MgO}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \times 2; F_{MgCO_3} = \frac{M_{MgCO_3}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \times 2$$

$$F_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} \times 2; F_{Fe_3O_4} = \frac{M_{MgO}}{M_{Fe_2O_3}} \times \frac{2}{3}$$

(2) Cân a(g) mẫu, hòa tan thành V(ml) dung dịch. Từ V_x (ml) dung dịch mẫu, bằng phương pháp khối lượng thu được m(g) cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

$$\%X = \frac{m}{a} \times 100 \times \frac{V}{V_x} \times F \quad (5.12)$$

❖ *Mẫu ở dạng dung dịch*

a. Từ V_x (ml) mẫu, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được $m(g)$ dạng cân:

$$C_x \left(\frac{g}{L} \right) = m \times F \times \frac{1000}{V_x} \quad (5.13)$$

b. Lấy V (ml) dung dịch mẫu đem pha loãng thành V_1 (ml) dung dịch. Lấy V_x (ml) dung dịch đem phân tích khối lượng, thu được $m(g)$ dạng cân:

$$C_x \left(\frac{g}{L} \right) = m \times F \times \frac{V_1}{V} \times \frac{1000}{V_x} \quad (5.14)$$

Nói chung phương pháp phân tích khối lượng cho kết quả khá tin cậy và chính xác khi xác định các cấu tử lượng lớn và trung bình. Đối với các phương pháp khối lượng sai số thường dao động trong giới hạn từ 0,2 – 0,4 %.

5.5. PHẠM VI SỬ DỤNG

Khi lượng chất phân tích đủ lớn thì phương pháp khối lượng là phương pháp tin cậy và chính xác. Phương pháp này cho phép xác định hầu hết các nguyên tố cần gặp trong thiên nhiên.

Nhược điểm của phương pháp này là mất nhiều thời gian, nhiều khi không đáp ứng được yêu cầu kiểm tra nhanh trong nghiên cứu và sản xuất. Tuy vậy, vì có độ tin cậy cao và độ chính xác cao nên đến nay phương pháp này vẫn được coi là phương pháp trọng tài, để đánh giá tính đúng đắn của các kết quả phân tích theo các phương pháp khác nhau.

Vì vậy, phân tích khối lượng chỉ dùng khi yêu cầu về độ chính xác cao mà không chú ý đến yếu tố thời gian.

5.6. ỨNG DỤNG

5.6.1. Định độ ẩm, nước kết tinh, chất dễ bay hơi và độ tro

Ngoài việc sử dụng phương pháp phân tích khối lượng để xác định hàm lượng các khoáng sản trong các loại quặng, đất, đá,... người ta thường dùng phương pháp phân tích khối lượng để xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh, xác định chất bay hơi và định độ tro.

❖ *Xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh*

Nguyên tắc xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh là sấy mẫu ở nhiệt độ thích hợp (100 - 110⁰C để xác định độ ẩm, 120 - 200⁰C nếu muốn xác

định nước kết tinh) để đuổi nước ra khỏi mẫu cho đến khi phần còn lại của mẫu có khối lượng không đổi. Cách thực hiện như sau:

- Sấy chén ở nhiệt độ thích hợp đến khối lượng không đổi, cân được giá trị m_0 (g).

- Cho lượng mẫu vào chén với khối lượng từ 1-10 g, cân được khối lượng m_1 (g):

$$m_1 = m_0 + m_{\text{mẫu}}$$

- Sấy chén và mẫu đến khối lượng không đổi, cân được khối lượng m_2 (g):

$$m_2 = m_0 + m' \text{ (m': khối lượng mẫu khô, g)}$$

$$\text{Độ ẩm} = \frac{m_{\text{mẫu}} - m'}{m_{\text{mẫu}}} \times 100 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

❖ *Xác định chất bay hơi*

Thực hiện tương tự như cách xác định độ ẩm nhưng ở nhiệt độ cao. Ví dụ, để xác định CO_2 trong mẫu đá vôi, nung mẫu ở $500-600^\circ\text{C}$ để đuổi CO_2 đến khối lượng không đổi:

Khối lượng chén: m_0 (g)

Khối lượng chén + mẫu (m_1): $m_1 = m_0 + m_{\text{mẫu}}$

Sau khi đuổi CO_2 cân lại: m_2 (g) = $m_0 + m'$

$$\% \text{CO}_2 = \frac{m_{\text{mẫu}} - m'}{m_{\text{mẫu}}} \times 100\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

❖ *Định độ tro*

Thực hiện tương tự như cách xác định chất bay hơi nhưng ở nhiệt độ $600 - 800^\circ\text{C}$ và độ tro được tính trên mẫu đã sấy khô:

$$\% \text{ độ tro} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

($m_1 = m_0 + m_{\text{mẫu}}$, với $m_{\text{mẫu}}$ đã sấy khô)

5.6.2. Định lượng bằng cách tạo kết tủa

Người ta có thể sử dụng thuốc thử vô cơ hoặc hữu cơ để kết tủa các cation cần xác định.

❖ *Thuốc thử vô cơ*

Bảng 5.1 thống kê các thuốc thử. Cột 1 là các thuốc thử vô cơ dùng để kết tủa các ion trong cột 2. Các hợp chất trong ngoặc là dạng cân tương ứng với ion đó.

Bảng 5.1: Một số thuốc thử vô cơ thông dụng

Thuốc thử	Nguyên tố cần xác định
NH_3 (dung dịch)	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Se (Se_2O_3), Fe (Fe_2O_3), Zr (SrO_2), Sn (SnO_2)
$(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn (MnP_2O_7), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)
H_2SO_4	Cd, Sn, Pb, Ba (dưới dạng sulfate)
H_2PtCl_4	K (K_2PtCl_6), Rb, Cs (M_2PtCl_6)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr(SrO), Th (ThO_2)
AgNO_3	Cl (AgCl), Br (BrCl), I (ICl)
BaCl_2	SO_4^{2-} (BaSO_4)
NH_4Cl , MgCl_2	PO_4^{3-} ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

❖ *Thuốc thử hữu cơ*

Thuốc thử hữu cơ có thể được dùng trong phương pháp phân tích khối lượng để định lượng các ion kim loại bằng cách tạo kết tủa thông thường. Nhìn chung, thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo với các ion cần xác định các hợp chất có khối lượng phân tử lớn, làm tăng độ nhạy của phép xác định. Một số thuốc thử hữu cơ thông dụng được trình bày trong phần Phụ lục.

5.7. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Phân tích khối lượng, cũng như các phương pháp phân tích thể tích và dụng cụ, có những ưu và nhược điểm của nó.

Phân tích khối lượng không cần chuẩn đối chiếu, dựa vào khối lượng mẫu đã dùng và khối lượng kết tủa, trên cơ sở phản ứng hợp thức có thể tính được hàm lượng chất cần định lượng trong mẫu. Nhờ đó kết quả phân tích nói chung có độ lặp lại rất tốt, độ tin cậy cao có thể dùng làm chuẩn để đánh giá các phương pháp khác. Đây chính là ưu điểm của phương pháp.

Trong phương pháp khối lượng, liên quan đến khả năng tách một lượng nhỏ kết tủa từ một thể tích khá lớn của mẫu thử chứa nhiều thành phần khác nên kết tủa bị mất do nhiều nguyên nhân (như độ tan của kết tủa, keo tụ khó khăn do lượng tủa ít, do quá trình lọc rửa tủa). Do những

nguyên nhân này mà thường dùng phương pháp phân tích khối lượng cho các thành phần trong mẫu trên 1%.

Phân tích khối lượng dựa vào thuốc thử tạo kết tủa. Thường thuốc thử này dùng cho một nhóm ion, nên các ion trong cùng một nhóm sẽ cản trở nhau khi phân tích bằng kết tủa, đây cũng chính là yếu điểm của phương pháp khối lượng.

Độ đúng của phương pháp khối lượng thay đổi tùy thuộc vào bản chất và điều kiện kết tủa như: độ tan, đồng tủa, keo tụ cũng như thành phần hóa học của dạng cân. Ví dụ: Xác định sắt trong mẫu phân tích không chứa các kim loại nặng có thể chỉ phạm sai số 1-2%. Cũng định lượng sắt nhưng trong mẫu nhiều thành phần nhất là kim loại nặng, sai số tăng lên nhiều do tủa bị nhiễm bẩn phải rửa nhiều, mất tủa sắt.

Nhìn chung, với mẫu chất chứa phân tích từ 1% trở lên, phương pháp khối lượng có sai số thấp hơn các phương pháp khác khoảng 1-2%. Về mặt thời gian thao tác, với một mẫu phân tích dùng phương pháp khối lượng không chắc chắn đã cần nhiều thời gian hơn các phương pháp khác. Nhưng khi số mẫu tăng lên, các quá trình tủa, lọc, rửa,... tiêu tốn nhiều thời gian. Trong trường hợp này, các phương pháp chuẩn độ khác tỏ ra ưu việt hơn.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

- 5.1. Khi xác định photpho dưới $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ và dưới dạng $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ mà nếu ta làm mất đi cùng một lượng kết tủa thì ở trường hợp nào kết quả phân tích bị ảnh hưởng nhiều hơn? Thử tính xem nếu mất 1 miligam dạng cân thì kết quả sẽ ra sao?
- 5.2. Để xác định MgO trong xi măng. Người ta cân 1,8610 g mẫu, đem phân hủy thành dung dịch, tách Ca và chế hoá thu được 250 ml, lấy 100 ml kết tủa ion Mg^{2+} dưới dạng MgNH_4PO_4 . Sau khi lọc, rửa và nung kết tủa ta thu được 0,2516 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Tính hàm lượng MgO trong mẫu. Biết $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222,55$ g, $\text{MgO} = 40,3$ g.
- 5.3. Trong đồng thau chỉ có đồng, thiếc và kẽm, đem phân tích 0,8325 g đồng thau thì thu được 0,6729 g kết tủa CuSCN và 0,0432 g SnO_2 . Hãy tính TP% của loại đồng thau này ($\text{Sn}: 118,71$ g/mol).
- 5.4. Tính hàm lượng Al_2O_3 trong cao lanh, nếu lấy 1,0000 g mẫu đem phân hủy chuyển thành dung dịch, sau khi tách silicat, kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng dung dịch NH_3 , đem nung kết tủa đó cân được 0,1561 g Al_2O_3 .
- 5.5. Hàm lượng calcium trong 200,0 ml mẫu nước khoáng được xác định bằng phương pháp phân tích khối lượng như sau: Kết tủa Ca^{2+} bằng thuốc kết tủa $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ dư, lọc kết tủa $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bằng phễu xộp với dung dịch rửa kết tủa là dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ loãng. Sau đó, sấy và nung kết tủa tại nhiệt độ thích hợp, để chuyển dạng tủa thành dạng cân CaO . Để nguội mẫu và cân được 0,1132 g CaO (56,077 g/mol).
- Giải thích tại sao dùng dung dịch rửa kết tủa là dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ loãng (đưa ra ít nhất 2 lý do).
 - Có thể dùng thuốc kết tủa $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ thay cho $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ được không? Tại sao?
 - Tính nồng độ Ca (40,078 g/mol) có trong mẫu nước khoáng được biểu diễn dưới dạng số miligam Ca trong 100 ml nước.
- 5.6. Để xác định SO_4^{2-} có trong 100 ml dung dịch phân tích, người ta cho vào đó một lượng dư BaCl_2 . Kết tủa thu được đem lọc, rửa sạch, nung đến khối lượng không đổi cân được 0,3029 g. Tính nồng độ g/L của SO_4^{2-} trong dung dịch.
- 5.7. Cân 1,053 g hỗn hợp gồm $(\text{CaCl}_2$ và $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) đem hòa tan và cho phản ứng với $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dư thu được kết tủa $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Lọc, rửa kết tủa, làm khô và nung đến khối lượng không đổi cân được 0,3872 g CaO . Tính phần trăm mỗi muối trong hỗn hợp?

- 5.8.** Để xác định lưu huỳnh trong gang người ta cân 5,904 g, sau đó hòa tan nó vào HCl, khí H_2S bay ra người ta cho hấp thu bằng dung dịch muối Cd^{2+} , tiếp theo kết tủa CdS hòa tan bằng dung dịch dư CuSO_4 thì thu được kết tủa CuS, đem nung và cân được 0,0732 g CuO. Hãy tính hàm lượng % S trong gang.

TaiLieu.vn

Chương VI

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

(PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CHUẨN ĐỘ)

MỤC TIÊU

- *Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ và các yêu cầu của phản ứng dùng trong chuẩn độ.*
- *Phân biệt được hai cách xác định điểm tương đương, phân biệt được điểm tương đương và điểm kết thúc.*
- *Trình bày được các kỹ thuật chuẩn độ và cách tính kết quả trong phương pháp chuẩn độ.*
- *Giải thích được chất gốc, dung dịch gốc, dung dịch chuẩn, cách tính hệ số hiệu chỉnh của dung dịch.*

6.1. NGUYÊN TẮC VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM

6.1.1. Nguyên tắc

Phương pháp phân tích định lượng dựa trên việc đo lượng thuốc thử cần dùng đã biết nồng độ chính xác (thường tính theo thể tích) để phản ứng vừa đủ với một lượng dung dịch đã cho của chất cần xác định gọi là phương pháp chuẩn độ hay còn gọi là phương pháp phân tích thể tích.

Một trong những sự khác nhau quan trọng nhất giữa phân tích thể tích với phân tích trọng lượng là khi chuẩn độ không được cho dư thuốc thử, lượng thuốc thử phải tương đương với lượng chất cần xác định theo đúng phương trình phản ứng hóa học. Dựa trên sự tương đương ấy ta sẽ tính ra được lượng chất cần phân tích.

Có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ như sau:

Để phân tích một chất A người ta chuyển nó vào dung dịch bằng một dung môi thích hợp (nước, acid, kiềm hay chất oxy hóa khử...) sau đó dùng pipette lấy chính xác một thể tích (ml) dung dịch thu được cho vào bình tam giác (erlen) và thêm từ từ thuốc thử R (thường được chứa trong burette) vào dung dịch cần phân tích cho đến khi phản ứng vừa đủ với toàn bộ lượng chất cần phân tích.