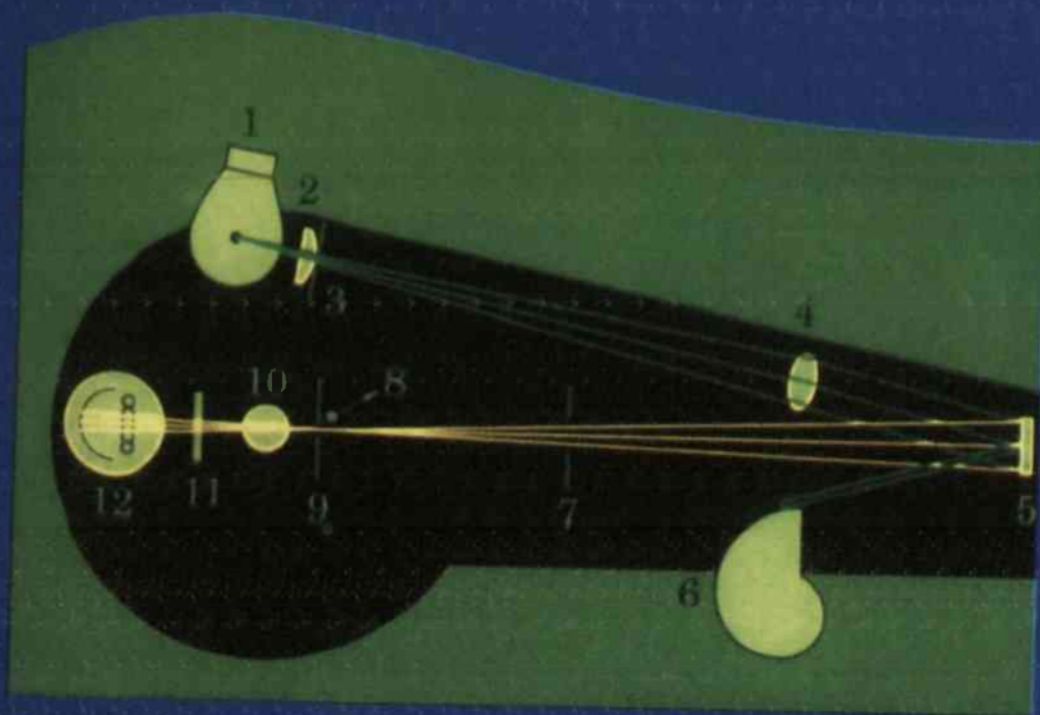


HỒ VIỆT QUÝ

PHÂN TÍCH LÍ-HÓA



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

GS. TS HỒ VIỆT QUÝ

PHÂN TÍCH LÍ - HÓA

(Tái bản lần thứ ba)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

**Công ty cổ phần sách Đại học - Dạy nghề - Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam
giữ quyền công bố tác phẩm.**

19 - 2010/CXB/336 - 2244/GD

Mã số: 7K421y0 - DAI

LỜI NÓI ĐẦU

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

1. Xử lý 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 lý
5. Các phương pháp tách, phân chia các chất, hợp chất.

Cùng với các phương pháp phân tích hóa học, phân tích vật lý ứng dụng trong hóa học, các phương pháp phân tích lý - 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 lý - 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 lý - 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 PTH, 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 cảm 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 LÝ 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 lý 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 đây 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 lặp 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 lệch lại

Độ lệch 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 lệch lại được biểu thị bằng các cách khác nhau.

a) Các phương pháp biểu thị độ lệch tuyệt đối

Phương pháp đơn giản nhất để biểu thị độ lệch 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 LẬP 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
	$\Sigma = 72,94$	$\Sigma = 0,247$	$\Sigma = 0,20$
$\bar{x} = 24,313 = 24,31$		Sự lệch trung bình so với trung bình $0,247 : 3$ $= 0,082 \approx 0,08$	Sự lệch trung bình so với trung vị $0,20 : 3$ $= 0,067 \approx 0,07$
$\omega = x_{\max} - x_{\min} = 24,39 - 24,19 = 0,20$			

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