

HỒ VIỆT QUÝ

CƠ SỞ HÓA HỌC PHÂN TÍCH HIỆN ĐẠI

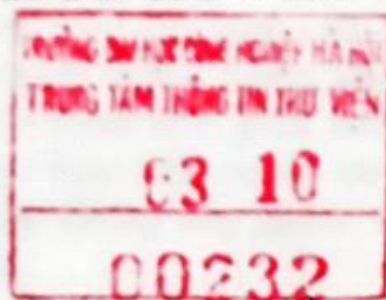
TẬP I

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA HỌC



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

GS. TS. HỒ VIỆT QUÝ



CƠ SỞ HOÁ HỌC PHÂN TÍCH HIỆN ĐẠI

TẬP I

CÁC PHƯƠNG PHÁP
PHÂN TÍCH HOÁ HỌC



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

LỜI NÓI ĐẦU

Hoá học phân tích hiện đại thực chất là ngành phân tích hiện đại đóng vai trò rất quan trọng trong khoa học, kỹ thuật và đời sống, trong nghiên cứu khoa học; phát triển nền kinh tế quốc dân, điều tra cơ bản để khai thác tiềm năng, tài nguyên khoáng sản của đất nước; đánh giá chất lượng sản phẩm; tăng tiềm lực và phương tiện để bảo vệ Tổ quốc.

Hoá học phân tích ngày nay dựa trên hệ thống các phương pháp có sử dụng thành tựu của nhiều ngành khoa học có liên quan như: Hoá học, Vật lý, Toán học - Tin học, Sinh học, môi trường, vũ trụ, Hải dương học, Địa chất, Địa lý, v.v. Đây là một ngành khoa học tổng hợp có sự tích hợp cao của nhiều ngành khoa học tự nhiên mà mục đích cuối cùng là đem lại lợi ích tối đa cho khoa học, đời sống và sự phát triển, phồn vinh của đất nước.

Cơ sở của hoá học phân tích hiện đại bao gồm: phân tích hoá học (phân tích cổ điển); phân tích lý - hoá; phân tích vật lý, toán học và tin học ứng dụng trong hoá học; phân tích môi trường, phân tích các sản phẩm công, nông nghiệp, thực phẩm; phân tích sinh hoá, địa hoá, v.v.

Nhiệm vụ cơ bản của hoá học phân tích ngày nay là phân tích định tính, định lượng, xác định cấu trúc, đánh giá kết quả và chất lượng sản phẩm, tách, phân chia làm sạch, điều chế các hợp chất siêu tinh khiết, v.v.

Hoá học phân tích còn có nhiệm vụ điều tra, đánh giá, khai thác tài nguyên của đất nước.

"Cơ sở của hoá học phân tích hiện đại" là giáo trình chủ yếu được dùng cho các loại hình đào tạo đại học, cao học, nghiên cứu sinh các hệ chính quy, tại chức, từ xa. Đây cũng là nguồn giáo trình dùng trong các trường Cao đẳng về hoá học phân tích. Giáo trình này còn là nguồn tài liệu tham khảo tốt cho giáo viên PTH để dạy tốt môn hoá học, tham khảo cho kỹ sư, kỹ thuật viên ở các phòng thí nghiệm, cán bộ nghiên cứu, sinh viên, học viên cao học và nghiên cứu sinh để hoàn thành các luận án, đề tài NCKH, v.v.

Trong quá trình biên soạn bộ giáo trình này, tác giả đã cố gắng tập hợp chọn lọc tư liệu và cập nhật của những ngành khoa học có ứng dụng trong phân tích hoá học để nội dung giáo trình có thể đề cập mức cách cơ bản về hệ thống các phương pháp được sử dụng trong hoá học phân tích hiện đại.

Ngày nay hoá học phân tích bao gồm một hệ thống các phương pháp của ngành phân tích hiện đại nhằm phục vụ cho các mục đích phân tích đã nêu trên.

Bộ giáo trình "Cơ sở hoá học phân tích hiện đại" được viết trên tinh thần giáo trình cốt lõi, chủ yếu có sự tích hợp giữa khoa học cơ bản và nghiệp vụ sư phạm nhằm phục vụ đào tạo đại học, trên đại học và làm tài liệu tham khảo cho nhiều đối tượng trong học tập, giảng dạy, NCKH về hoá học phân tích.

Để tiện cho việc sử dụng, bộ giáo trình này được phân làm 4 tập dựa trên cơ sở về nội dung khoa học, phương pháp giảng dạy và nghiên cứu. Độc giả quan tâm có thể sử dụng bộ giáo trình hoặc từng tập riêng. Bốn tập của bộ giáo trình được viết theo một thể thống nhất, tuần tự để có thể sử dụng, bổ sung cho nhau.

Tập 1: Các phương pháp phân tích hoá học.

Tập 2: Các phương pháp phân tích lí - hoá.

Tập 3: Các phương pháp tách, phân chia, cô đặc và các phương pháp tổ hợp giữa phân chia - xác định các chất.

Tập 4: Các phương pháp vật lý và toán học thống kê ứng dụng trong hoá học.

Để tiện cho việc vận dụng trong học tập và giảng dạy, cuối mỗi chương có đưa ra hệ thống câu hỏi, bài tập và đáp số. Do phạm vi đề cập trong bộ giáo trình khá rộng, nhiều lĩnh vực, nội dung khá phong phú, lần đầu tiên biên soạn nên không thể tránh được thiếu sót, tác giả xin chân thành cảm ơn sự góp ý của bạn đọc để nội dung của bộ giáo trình được hoàn chỉnh hơn, phục vụ tốt hơn cho các nhiệm vụ đào tạo và nghiên cứu.

Tác giả: Hồ Việt Quý

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU

TẬP I

CHƯƠNG I

CÁC ĐẶC ĐIỂM CỦA HOÁ HỌC PHÂN TÍCH HIỆN ĐẠI

1.1. Mục đích, nhiệm vụ.....	5
1.1.1. Hoá học phân tích hiện đại.....	5
1.1.2. Các dạng phân tích, giới hạn phát hiện	8
1.1.3. Độ đúng và độ lặp của phép phân tích	15
1.1.4. Độ chọn lọc của phép phân tích	18
1.1.5. Thời gian phân tích ngắn	19
1.1.6. Phép phân tích không phá mẫu	23
1.1.7. Phép phân tích từ xa	
(phép phân tích ở khoảng cách xa)	23
1.1.8. Toán học hoá	25
1.1.9. Tự động hoá	27
1.1.10. Tin học trong hoá học	27
1.2. Phương pháp nghiên cứu	28
1.2.1. Các cơ sở lý thuyết chung.....	28
1.2.2. Phân loại các phương pháp	29

1.2.3. Các phương pháp phân tích hoá học (cổ điển)	30
1.2.4. Các phương pháp phân tích lý - hoá	33
1.2.5. Các phương pháp phân tích vật lý	37
1.2.6. Các phương pháp phân chia và cô đặc	44
1.2.7. Các phương pháp phân tích tổ hợp	48
1.2.8. So sánh phương pháp	52
1.3. Đối tượng phân tích	56
1.3.1. Các kim loại và các hợp kim	57
1.3.2. Các chất sạch (các chất tinh khiết)	57
1.3.3. Các nguyên liệu khoáng vật	61
1.3.4. Môi trường	63
1.3.5. Đối tượng vũ trụ	69
1.3.6. Các chất hữu cơ	72
1.3.7. Hoá học phân tích các nguyên tố	73
1.4. Kiểm tra sản xuất	73
1.4.1. Phòng thí nghiệm nhà máy	73
1.4.2. Luyện kim đen	74
1.4.3. Luyện kim màu	75
1.4.4. Công nghệ hoá học	76
1.4.5. Nông nghiệp	76
1.4.6. Sự chuẩn hoá và nhất quán về các phương pháp	77
1.5. Các điều kiện cho sự phát triển, tiến bộ	78
1.5.1. Thiết bị, máy cho phân tích	78
1.5.2. Hoá chất	79
1.5.3. Các mẫu chuẩn	81

1.5.4 Nguồn tài liệu khoa học	82
1.5.5. Sự định hướng trong nghiên cứu	83
1.5.6. Các trung tâm nghiên cứu khoa học phân tích	83
1.5.7. Giảng dạy hoá học phân tích	84
1.5.8. Quan hệ hợp tác quốc tế	84
1.5.9. Kết luận	85

CHƯƠNG 2

MỘT SỐ ĐỊNH LUẬT, BIỂU THỨC, KHÁI NIỆM DÙNG TRONG HOÁ HỌC PHÂN TÍCH

2.1. Trạng thái các chất điện ly trong dung dịch nước.....	87
2.1.1. Các chất điện ly mạnh	88
2.1.2. Các chất điện ly yếu	88
2.2. Sự tự ion hoá của các dung môi	89
2.3. Cách xử sự của các axit, các bazơ trong các dung môi khác nhau.....	89
2.4. Cân bằng hoá học, hoạt độ và định luật tác dụng khối lượng	93
2.5. Biểu thức đối với hằng số cân bằng của phản ứng các dạng thường gặp nhất	97
2.5.1. Sự phân ly của nước	97
2.5.2. Cân bằng trong các dung dịch bão hoà của các chất điện ly ít tan	98

2.5.3. Sự phân ly của các axit yếu và các bazơ yếu.....	103
2.5.4. Phản ứng oxi hóa - khử	114
2.5.5. Sự phân bố một chất giữa hai chất lỏng không trộn lẫn (m)	115
2.5.6. Cân bằng từng nấc	115
2.6. Định luật bảo toàn khối lượng ở các dạng khác nhau ...	117
2.6.1. Định luật bảo toàn nồng độ ban đầu	117
2.6.2 Định luật bảo toàn điện tích	119
2.6.3. Định luật bảo toàn proton (điều kiện bảo toàn proton)	120
2.6.4. Định luật bảo toàn electron	125
2.7. Phương pháp tính toán cân bằng ion	128
2.7.1. Các bước cần tiến hành khi giải một bài toán cân bằng ion	128
2.7.2. Các phép tính gần đúng trong tính toán cân bằng ion ..	132
2.8. Tính cân bằng ion có kể đến ảnh hưởng của lực ion	137

CHƯƠNG 3

PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH VÀ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG (PHÂN TÍCH HOÁ HỌC)

3.1. Phân tích định tính	138
3.2. Phân tích định lượng	138
3.2.1. Các lĩnh vực ứng dụng của phép phân tích định lượng	139
3.2.2 Thực hiện phép phân tích định lượng	141
3.3. Độ tan của các kết tủa	144

3.3.1. Ảnh hưởng của các cân bằng cạnh tranh lên độ tan của các kết tủa	145
3.3.2. Ảnh hưởng của pH lên độ tan	148
X Bài tập	186

CHƯƠNG 4

PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

4.1. Tính kết quả dựa theo các số liệu của phép phân tích khối lượng	194
4.2. Tính chất của các kết tủa và các chất dùng để kết tủa	201
4.2.1. Độ lọc được và độ sạch của kết tủa	201
4.2.2. Các kết tủa vô định hình	206
4.2.3. Các kết tủa tinh thể	212
4.2.4. Các sai số gây ra bởi sự cộng kết	213
4.2.5. Kết tủa từ dung dịch đồng thể	214
4.2.6. Sự sấy khô và sự nung các kết tủa	215
4.3. Về những nhược điểm của phương pháp phân tích khối lượng	217
4.3.1. Sự kéo dài của phép phân tích khối lượng	218
4.3.2. Độ nhạy của phép phân tích khối lượng	219
4.3.3. Độ chính xác của các phương pháp phân tích khối lượng	220
4.3.4. Tính đặc trưng của phương pháp phân tích khối lượng	221

4.3.5. Ứng dụng các phương pháp phân tích khối lượng	221
4.4. Ứng dụng của phương pháp khối lượng của phép phân tích.....	221
4.4.1. Các chất kết tủa	221
4.4.2. Các thuốc thử với các tính chất khử.....	222
4.4.3. Các chất kết tủa hữu cơ.....	222
4.4.4. Xác định khối lượng các nhóm chức hữu cơ	227
4.4.5. Các phương pháp khối lượng xác định các hợp chất hữu cơ riêng biệt	227
4.4.6. Các phương pháp chung cất.	229
x Bài tập.....	230

CHƯƠNG 5

MỞ ĐẦU VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH (CHUẨN ĐỘ)

5.1. Những khái niệm cơ bản	241
5.2. Phản ứng và thuốc thử được dùng trong phân tích chuẩn độ.....	243
5.2.1. Các chất chuẩn đầu tiên.....	243
5.2.2. Các dung dịch chuẩn.....	244
5.3. Điểm cuối trong các phép chuẩn độ.	245
5.3.1. Sự thay đổi nồng độ trong quá trình chuẩn độ.....	245
5.4. Tính kết tủa trong các phương pháp chuẩn độ.	249
5.4.1. Khối lượng đương lượng hay mili đương lượng trong các phản ứng axit - bazơ.....	250

5.4.2. Khối lượng đương lượng trong các phản ứng oxi hóa - khử	251
5.4.3. Các khối lượng đương lượng trong các phản ứng kết tủa và tạo phức	253
5.4.4. Các khối lượng đương lượng của các hợp chất không tham gia trực tiếp vào phản ứng chuẩn độ	255
5.4.5. Các đơn vị nồng độ được dùng để tính trong chuẩn độ	257
5.4.6. Một số biểu thức quan trọng giữa khối lượng và thể tích	258
5.4.7. Tính nồng độ của các dung dịch chuẩn	261
5.4.8. Tính kết quả dựa theo các số liệu chuẩn độ	262

CHƯƠNG 6

CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

6.1. Các đường cong chuẩn độ kết tủa	278
6.1.1. Sự có nghĩa của các chữ số trong các phép tính đường cong chuẩn độ	280
6.1.2. Các yếu tố gây ảnh hưởng đến độ rõ của điểm tương đương	281
6.1.3. Đường cong chuẩn độ các hỗn hợp	284
6.1.4. Các chất chỉ thị hoá học của phương pháp chuẩn độ kết tủa	287
6.1.5. Các phương pháp khác của việc phát hiện điểm cuối chuẩn độ	296
6.2. Ứng dụng phương pháp chuẩn độ kết tủa	296
Bài tập	298

CHƯƠNG 7

LÝ THUYẾT CHUẨN ĐỘ AXIT - BAZƠ ĐỐI VỚI CÁC HỆ ĐƠN GIẢN VÀ PHỨC TẠP

A. Các hệ đơn giản

7.1. Các thuốc thử chuẩn đối với phép chuẩn độ axit - bazơ.	304
7.2. Các chất chỉ thị dùng cho phép chuẩn độ axit - bazơ	305.
7.2.1. Lý thuyết về xử sự của các chất chỉ thị.....	305
7.2.2. Các dạng của các chất chỉ thị axit - bazơ.	307
7.2.3. Các sai số chuẩn độ với các chất chỉ thị axit - bazơ.	312
7.2.4. Các yếu tố gây ảnh hưởng đến cách xử sự của các chất chỉ thị.....	313
7.3. Chuẩn độ một axit mạnh bằng một bazơ mạnh.	313
7.3.1. Chuẩn độ một axit mạnh bằng một bazơ mạnh.....	313
7.3.2. Chuẩn độ một bazơ mạnh bằng một axit mạnh.....	317
7.4. Đường cong chuẩn độ các axit yếu hay các bazơ yếu.....	318
7.4.1. Tính pH của các dung dịch có chứa một cặp axit - bazơ liên hợp	318
7.4.2. Ảnh hưởng của lực ion đến cân bằng axit - bazơ.	323
7.4.3. Các dung dịch đệm.	325
7.4.4. Các đường cong chuẩn độ của các axit yếu.....	333
7.4.5. Các đường cong chuẩn độ các bazơ yếu.	341
× Bài tập	343

B. Các hệ phức tạp

7.5. Các đường cong chuẩn độ hỗn hợp một axit mạnh và axit yếu hay hỗn hợp một bazơ mạnh và một bazơ yếu.	350
7.6. Tính các cân bằng của các hệ axit-bazơ nhiều chức.....	354
7.6.1. Các dung dịch muối dạng NaHA	355
7.6.2. Các dung dịch của axit nhiều chức, (đa axit).....	360
7.6.3. Các dung dịch bazơ đa chức.....	363
7.6.4. Các dung dịch đệm chứa các axit nhiều chức.....	364
7.7. Các đường cong chuẩn độ của các axit đa chức.....	367
7.8. Các đường cong chuẩn độ các bazơ nhiều chức.....	373
7.9. Các đường cong chuẩn độ các chất lưỡng tính (amfolit).	375
7.10. Thành phần dung dịch của các axit nhiều chức như một hàm pH.....	378
X Bài tập	381

CHƯƠNG 8:

ỨNG DỤNG THỰC TẾ CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ AXIT - BAZƠ

8.1. Các thuốc thử đối với các phản ứng axit-bazơ.....	386
8.1.1. Điều chế các dung dịch chuẩn của các axit.....	386
8.1.2. Sự chuẩn hóa dung dịch các axit.....	387
8.1.3. Điều chế các dung dịch chuẩn của các bazơ.....	389
8.1.4. Sự chuẩn hóa các bazơ.....	393
8.2. Các ví dụ điển hình của việc ứng dụng	

phương pháp chuẩn độ axit-bazơ.....	393
8.2.1. Phân tích nguyên tố.....	394
8.2.2. Xác định các chất vô cơ.....	399
8.2.3 Xác định các nhóm chức các hợp chất hữu cơ.....	402
Bài tập.....	405

CHƯƠNG 9

CHUẨN ĐỘ AXIT-BAZƠ

TRONG CÁC MÔI TRƯỜNG KHÔNG NƯỚC

9.1. Các dung môi dùng cho phép chuẩn độ không nước.	416
9.1.1. Các phản ứng axit-bazơ trong các dung môi amfiprotôn (lưỡng tính)	418
9.1.2. Các phản ứng axit-bazơ trong các dung môi amproton và các dung môi hỗn hợp	427
9.1.3. Việc phát hiện điểm cuối khi chuẩn độ trong các dung môi không nước.....	427
9.2. Ứng dụng của phép chuẩn độ trong các dung môi không nước.....	428
9.2.1. Chuẩn độ trong axit axetic loãng	428
9.2.2. Chuẩn độ trong các dung môi bazơ.....	431
9.2.3. Chuẩn độ trong các dung môi amproton hay trung tính.....	433
Bài tập.....	433

CHƯƠNG 10

CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC

10.1. Chuẩn độ bằng các ligan tạo phức vô cơ	440
10.2. Chuẩn độ bằng các axit amino polycarbonxilic	441
10.2.1. Các thuốc thử	442
10.2.2. Các phức EDTA với các ion kim loại	444
10.2.3. Xây dựng các đường cong chuẩn độ	446
10.2.4. Điểm cuối khi chuẩn độ EDTA	457
10.2.5. Các phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch EDTA	459
10.2.6. Lĩnh vực ứng dụng của phép chuẩn độ tạo phức	460
Bài tập	461

CHƯƠNG 11

CÂN BẰNG TRONG CÁC HỆ OXI HOÁ - KHỬ

11.1. Các nguyên tố điện hoá (pin điện)	473
11.2. Các quá trình điện cực	474
11.3. Thế điện cực	476
11.4. Pin (nguyên tố điện hoá) và thế của pin	494
11.5. Tính hằng số cân bằng theo các thế điện cực tiêu chuẩn	497
11.6. Xác định điện thế, hằng số phân ly, tính số tan và hằng số bền của phức	501
11.7. Một số hạn chế của việc dùng các thế điện cực tiêu chuẩn	504
Bài tập	506

CHƯƠNG 12

LÝ THUYẾT CHUẨN ĐỘ OXI HOÁ - KHỬ

12.1. Các đường cong chuẩn độ	514
12.1.1. Thế trong điểm tương đương	516
12.1.2. Sự phụ thuộc thế vào thế tích thuốc thử	520
12.1.3. Chuẩn độ các hỗn hợp	527

12.2. Các chất chỉ thị oxi hoá - khử	530
12.2.1. Các chất chỉ thị hoá học	530
12.2.2. Chọn các chất chỉ thị hoá học	536
12.2.3. Xác định diện thể điểm cuối	536
12.2.4. Kết luận.....	537
Bài tập.....	538

CHƯƠNG 13

ỨNG DỤNG CỦA PHÉP CHUẨN ĐỘ OXI HOÁ - KHỬ

13.1. Các thuốc thử phụ	541
13.1.1. Các chất oxi hoá.....	542
13.2. Kali pemanganat	545
13.2.1. Các phản ứng của ion pemanganat	547
13.2.2. Điểm cuối.....	546
13.2.3. Độ bền của các dung dịch pemanganat.....	547
13.2.4. Điều chế, chuẩn hoá và bảo quản các dung dịch pemanganat	548
13.2.5. Chuẩn độ bằng pemanganat trong các dung dịch axit.....	550
13.3. Xeri hoá trị bốn (Ce^{4+})	555
13.3.1. Tính chất của các dung dịch xeri (IV).....	555
13.3.2. Điều chế và chuẩn hoá các dung dịch xeri (IV)	557
13.3.3. Ứng dụng các dung dịch xeri (IV).....	558
13.4. Kali dicromat	558
13.4.1. Điều chế các dung dịch dicromat và các tính chất của chúng	559
13.4.2. Ứng dụng dicromat.....	559
13.5. Kali bromat	560
13.5.1. Các chất chỉ thị chuẩn độ bằng bromat	561
13.5.2. Chuẩn độ trực tiếp.....	561
13.5.3. Ứng dụng bromat để làm thuốc thử brom hoá	561
13.6. Kali iodat	565
13.6.1. Các phản ứng của iodat	565

13.6.2. Điểm cuối của phép chuẩn độ bằng iodat	566
13.7. Axit iodic	567
13.7.1. Điều chế các dung dịch axit iodic và các tính chất của chúng	567
13.7.2. Chuẩn hoá các dung dịch periodat	568
13.7.3. Ứng dụng axit iodic	568
13.8. Các phương pháp đo iot	570
13.8.1. Điều chế các dung dịch iot và các tính chất của chúng	571
13.8.2. Chuẩn hoá các dung dịch iot	575
13.8.3. Ứng dụng các dung dịch chuẩn của iot	576
13.9. Các phương pháp định phân iodi	578
13.9.1. Các phản ứng của iotua với ion thiosunfat	578
13.9.2. Điều chế các dung dịch chuẩn thiosunfat và các tính chất của chúng	580
13.9.3. Chuẩn hoá các dung dịch thiosunfat	581
13.9.4. Các nguồn sai số trong các phương pháp định lượng iodi	582
13.9.5. Ứng dụng của phương pháp định lượng iodi	583
Bài tập	589
Tài liệu tham khảo	601