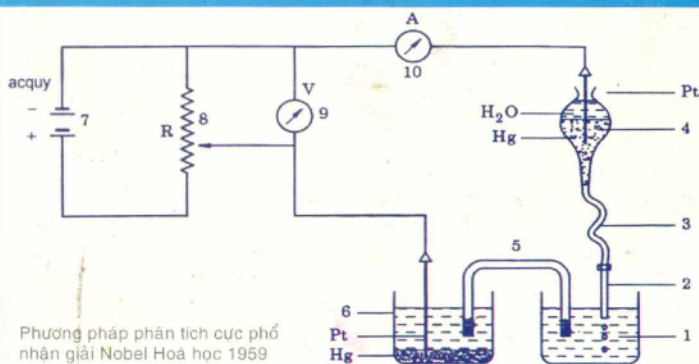


Một số phương pháp

PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA



Phương pháp phân tích cực phổ
nhận giải Nobel Hoá học 1959

PGS.TS. DƯỠNG QUANG PHÙNG

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

MỤC LỤC

Trang

Lời nói đầu.....	7
Chương 1. Khái niệm cơ bản, kiến thức cơ sở, các quy luật của phương pháp phân tích điện hoá.....	11
1. Phản ứng điện hoá.....	11
2. Hệ điện hoá.....	12
3. Pin điện và bình điện hoá.....	13
4. Bước nhảy thế và lớp điện kép.....	15
5. Sự phân cực của điện cực.....	16
6. Thế điện cực.....	17
7. Thế điện cực hay thế điện cực cân bằng.....	22
8. Điện cực.....	23
9. Chất điện li trơ, chất điện hoạt và khoảng điện hoạt.....	67
Chương 2. Phương pháp phân tích điện thế, chuẩn độ đo thế.....	71
Mở đầu.....	71
1. Các điều kiện cần thiết cho phép chuẩn độ đo thế.....	71
2. Phân loại phương pháp chuẩn độ đo thế.....	72
3. Dụng cụ, thiết bị và cách tiến hành.....	72
4. Cách xác định điểm tương đương.....	73
5. Một số phương pháp chuẩn độ đo thế.....	78
6. Tiêu chuẩn hoá pH và các phương pháp xác định.....	108
Bài tập chương 2.....	114
Chương 3. Phương pháp phân tích điện phân.....	117
1. Các hiện tượng xảy ra trong quá trình điện phân.....	117
2. Các định luật về điện phân.....	123
3. Quả thế.....	125
4. Điều kiện tách các chất ở điện cực bằng điện phân.....	136

5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện phân	143
6. Các phương pháp điện phân.....	148
7. Nội điện phân (sự tự điện phân hay điện phân bên trong)	154
<i>Bài tập chương 3</i>	158

Chương 4. Phương pháp phân tích cực phổ.....	165
1. Nguyên tắc	165
2. Dòng khuếch tán	170
3. Các yếu tố ảnh hưởng đến dòng khuếch tán.....	173
4. Phương trình sóng cực phổ thuận nghịch.....	178
5. Cách thể hiện đường cong (sóng) cực phổ.....	192
6. Ứng dụng của phương pháp cực phổ	194
<i>Bài tập chương 4</i>	214

Chương 5. Giới thiệu sơ lược phương pháp phân tích điện hoá hiện đại von-ampe hoà tan	219
1. Những hạn chế của phương pháp cực phổ cổ điển	219
2. Phương pháp von-ampe hoà tan (Stripping voltammetry)	220
3. Các loại phản ứng dùng để kết tủa làm giàu.....	227
4. Thiết bị đo dòng hoà tan (von-ampe hoà tan)	233
Tài liệu tham khảo.....	238
Phụ lục.....	241

CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT SỬ DỤNG TRONG GIÁO TRÌNH

Kí hiệu	Tên	Kí hiệu	Tên
A	Aripe	E_{Kt}	thế khuếch tán (V, mV)
A	hằng số kinh nghiệm	$E_{Tuđ}$	thế của tụ điện (V, mV)
a	hoạt độ	E_{dd}	thế của dung dịch trong lớp điện kép (V, mV)
B	hằng số kinh nghiệm	F	hằng số điện tích Faraday: 96500 C/e
C	hằng số kinh nghiệm	f_i	hệ số hoạt độ
C	dung tích tụ điện	(i)	hoạt độ -
C	nồng độ (mol/l)	[i]	nồng độ cân bằng (M, ion-g/l)
D	hệ số khuếch tán ($cm^2/giây$)	h_i	chiều cao đường cong cực phổ (mA, mm)
r_i	chều dày tụ điện (mm) hay khoảng cách hai bản tụ điện	h_{Hg}	chiều cao cột thủy ngân (mm)
e	electron	i_i	mật độ dòng (mA/cm ²)
E	thế điện cực (V, mV)	i_c	mật độ dòng catot (mA/cm ²)
E_{Cb}	thế điện cực cân bằng (V, mV)	i_a	mật độ dòng anot (mA/cm ²)
E^0	thế oxi hoá – khử tiêu chuẩn (V, mV)	$I_{Trđ}$	dòng trao đổi (A, mA)
$E^{0'}$	thế oxi hoá – khử tiêu chuẩn thực (V)	I_{Kt}	dòng khuếch tán (A, mA)
$E_{1/2}$	thế nửa sóng (V, mV)	I_{Ch}	dòng giới hạn (A, mA)
E_{Sdd}	sức điện động (V, mV)	$I_{(Gh)tb}$	dòng giới hạn trung bình (A, mA)
E_{Td}	thế tại điểm tương đương (V, mV)	I	lực ion
$E_{TR.Tđ}$	thế trước tương đương (V, mV)	k	hằng số tốc độ
$E_{S.Tđ}$	thế sau tương đương (V, mV)	χ	hệ số Ilkovic

Kí hiệu	Tên	Kí hiệu	Tên
K_{Cb}	hằng số cân bằng	V_{Td}	thể tích tương đương (ml)
L	linh độ của ion	$V_{Tr.Td}$	thể tích trước tương đương (ml)
m	tốc độ chảy của giọt Hg (g/giây)	$V_{S.Td}$	thể tích sau tương đương (ml)
n	số electron	z	số điện tích ion
q	diện tích của tụ điện	α	hệ số chuyển điện tích
Q	điện lượng (Ampe.giây)	α	kí hiệu góc
u	tốc độ điện chuyển	α	độ điện li
U	điện áp đặt từ nguồn vào; sức điện động của hệ điện hoá (V, mV)	ε	hằng số điện môi
r	bán kính giọt Hg (mm, μm)	β_{ph}	hằng số bền của phức
r_c	bán kính trong của mao quản (mm, μm)	δ	chiều dày lớp khuếch tán
R	hằng số khí: $8,314.Jmol^{-1}.K^{-1}$	η	quá thế (V, mV)
R	điện trở (Ω)	η_c	quá thế cator luôn luôn âm (V, mV)
S	diện tích bề mặt điện cực (mm^2)	η_a	quá thế anot luôn luôn dương (V, mV)
t	chu kì giọt Hg (giây)	$\eta_{N,t}$	quá thế nồng độ (V, mV)
v	tốc độ di chuyển	$\eta_{K,tinh}$	quá thế kết tinh (V, mV)
v	hệ số hợp thức trong phản ứng hoá học	η_{Kr}	quá thế khuếch tán (V, mV)
V	Von	η_{Pr}	quá thế phản ứng (V, mV)
V	thể tích giọt Hg (mm^3)	Đl	đương lượng (M/n)

LỜI NÓI ĐẦU

Hoà học phân tích là một ngành khoa học nghiên cứu tìm ra các phương pháp xác định thành phần định tính và định lượng các cấu tử, chất trong nhóm, trong họ và trong hỗn hợp của chúng.

Trước khi phân tích định lượng người ta tiến hành phân tích định tính. Xác định thành phần định tính trong hỗn hợp thường sử dụng các phương pháp như nhỏ giọt (phương pháp H_2S hay phương pháp axit – bazơ), phương pháp phát xạ bán định lượng, phương pháp dựa vào thể bán sóng trong phương pháp cực phổ.

Sau khi phân tích định tính để biết chắc chắn trong hỗn hợp có chứa các nguyên tố, chất cụ thể thì việc phân tích định lượng được tiến hành nhằm xác định hàm lượng của từng chất có trong hỗn hợp. Để thực hiện được điều đó, người ta sử dụng các phương pháp phân tích hoá học và các phương pháp công cụ (lí – hoá).

Các phương pháp phân tích hoá học thường dùng: phân tích thể tích và phương pháp khối lượng. Các phương pháp này thường sử dụng các dụng cụ đơn giản như pipet, buret; đặc biệt là độ chính xác của phương pháp dựa vào sự thay đổi màu đột ngột của chỉ thị nên chỉ xác định được nồng độ của các chất lớn hơn $10^{-3}M$. Phương pháp phân tích hoá học ra đời trước các phương pháp phân tích khác nên được gọi là *phương pháp cổ điển*. Song song với sự phát triển của các ngành khoa học, công nghệ và nền kinh tế ngày càng phát triển, các sản phẩm mới được sản xuất hàng loạt vì vậy yêu cầu phải có các phương pháp phân tích mới có khả năng đánh giá chất lượng của sản phẩm trước khi xuất xưởng, đó là *phương pháp phân tích công cụ*. Các phương pháp này có khả năng xác định nồng độ của các chất có trong hỗn hợp nhỏ hơn $10^{-3}M$ và đạt độ chính xác thoả đáng. Các phương pháp phân tích công cụ ngày càng được hoàn thiện và phát triển, có liên quan mật thiết với các thành tựu mới của vật lí, hoá lí thực nghiệm, với sự ra đời và phát triển của ngành công nghiệp chế tạo thiết bị nguồn chiếu sáng, ghi, đo chính xác các chất có hàm lượng nhỏ và một phần đóng góp đáng kể là máy tính điện tử có phần mềm điều khiển quá trình đo và xử lí, lưu giữ kết quả đo.

Các phản ứng hoá học được sử dụng trong phương pháp phân tích công cụ (lí – hoá) bao giờ cũng kèm theo sự thay đổi một số tính chất vật lí của hệ. Ví dụ: Phản ứng điện hoá làm thay đổi thể diện cực của dung dịch. Trong phương pháp đo quang, ví dụ: phản ứng tạo phức giữa niken(II) với thuốc thử dimetylglioxim làm thay đổi tính chất hấp thụ ánh sáng của dung dịch.

Các phương pháp phân tích công cụ thường được chia thành ba nhóm chính như sau:

- **Các phương pháp tách** (gồm phương pháp tách bằng sắc kí và chiết bằng dung môi hữu cơ).

- **Các phương pháp quang học** (gồm phương pháp đo quang phân tử và phương pháp đo quang nguyên tử).

- **Các phương pháp phân tích điện hoá:** được chia thành 2 nhóm lớn:

(1) *Nhóm các phương pháp dựa trên quá trình điện cực (thường là phản ứng oxi hoá – khử của chất điện hoạt và điện cực)*

Các phương pháp thuộc nhóm này rất phong phú. Nhóm này được chia thành hai phân nhóm: phân nhóm các phương pháp trong đó phản ứng điện cực ở trạng thái cân bằng (đồng bằng không) và phân nhóm dựa trên sự điện phân (đồng khác không). Phân nhóm thứ hai này gồm một số lớn các phương pháp điện hoá trong đó có nhóm các phương pháp hiện đại có độ nhạy cao đang được ứng dụng rất rộng rãi.

(2) *Nhóm các phương pháp không dùng các phản ứng điện cực*

Các phương pháp thuộc nhóm hai là các phương pháp cổ điển có giới hạn phát hiện nồng độ xác định được khá cao nhưng lại có nhược điểm chủ yếu là tính chọn lọc rất kém do đó ít được sử dụng trong thực tiễn phân tích.

Trong giai đoạn hiện nay, trong số các phương pháp được phân loại trên, các phương pháp sau đây được coi là các phương pháp mũi nhọn của phân tích điện hoá:

- Các phương pháp điện thế dùng các điện cực chọn lọc ion.
- Các phương pháp cực phổ hiện đại, đặc biệt là cực phổ xung và xung vi phân.
- Các phương pháp điện hoá hoà tan.

Người ta ứng dụng các phương pháp trên vào phương pháp sắc kí lỏng và phân tích dòng chảy (FIA), dùng chúng làm các loại detector.

Giáo trình "**Một số phương pháp phân tích điện hoá**" là một phần trong chương trình "**Các phương pháp phân tích lí – hoá**" đã giảng dạy cho sinh viên khoa Hoá học các trường Đại học Sư phạm Hà Nội và Đại học Khoa học Tự nhiên ĐHQG Hà Nội từ nhiều năm nay. Vì mục đích của hai trường khác nhau nên cơ sở lí thuyết và ứng dụng của các phương pháp khi trình bày trong giáo trình cũng khác nhau. Để thực hiện nhiệm vụ đa dạng hoá mô hình đào tạo đa ngành đa nghề và phục vụ cho đào tạo Cử nhân sư phạm, Cử nhân ngoài sư phạm và đào tạo theo hệ Từ xa với thời lượng 3 đơn vị học trình tương ứng với 45 tiết (nay là đào tạo theo tín chỉ: 2 tín chỉ tương đương 30 giờ), chúng tôi tập trung trình bày vào 5 chương cơ bản, thông dụng và cập nhật đang được giảng dạy trong các trường Đại học trong nước và trên thế giới là:

