

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM



LÊ THỊ MÙI

BÀI GIẢNG PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

(Dùng cho Sinh viên chuyên Hóa Đại Học Đà Nẵng)



Đà Nẵng, 2008

BÀI MỞ ĐẦU

CƠ SỞ LÝ THUYẾT CHUNG

1 Giới thiệu

Các phương pháp phân tích điện hoá là dựa trên cơ sở sự ứng dụng các tính chất, quy luật và các hiện tượng điện hoá có liên quan đến các phản ứng điện hoá học xảy ra trên bề mặt hay trên ranh giới tiếp xúc giữa các cực (điện cực) và dung dịch phân tích hay là các tính chất điện hoá của dung dịch điện hoá của môi trường giữa các cực trong bình phản ứng (bình điện hoá).

Các phương pháp phân tích điện hoá đã được phát triển từ lâu, nhưng phát triển mạnh và sử dụng nhiều là khoảng 30 năm trở lại đây. Nó là những phương pháp phân tích công cụ vừa là để xác định các chất vừa là phương tiện để nghiên cứu lý thuyết điện hoá và các phản ứng hoá học của các chất vô cơ (ion kim loại, muối) và các chất hữu cơ.

Ngày nay đã có tới 30 phương pháp phân tích điện hoá khác nhau. Song nguyên tắc và sơ đồ chung của tất cả các phương pháp này là: Chất phân tích được hoà tan thành dung dịch (thường là trong môi trường nước) và được cho vào bình đo có cấu tạo phù hợp với từng phương pháp cụ thể. Trong bình đo có 2 (hay 3) điện cực là:

- Điện cực chỉ thị, -Điện cực so sánh, -Điện cực phụ trợ (có thể không có)

Các điện cực này được nối với máy đo, để đo ghi một đại lượng điện hoá đặc trưng cho bản chất của quá trình điện hoá của chất nghiên cứu và đại lượng đo được đó là hàm số của nồng độ chất nghiên cứu. Như vậy, nói chung các phương pháp phân tích điện hoá luôn phải có một hệ thống trang bị cơ sở bao gồm:

- Bình chứa dung dịch chất điện ly và chất nghiên cứu (bình đo điện hoá),
- Các điện cực
- Máy đo (có thể đo thế hay đo dòng hay điện trở)

Vì thế tất cả các phương pháp phân tích điện hoá đều có cơ sở lý thuyết chung về điện hoá học như cân bằng điện hoá, điện cực và thế điện cực,... Vì vậy, để hiểu được những nguyên lý chung cho tất cả, trong chương này chúng ta tóm tắt một số quy luật và tích chất cơ sở của phân tích điện hoá. Đó là các kiến thức cơ sở về lý thuyết điện hoá của phân tích.

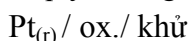
2. Điện cực và thế điện cực

Điện cực hay còn gọi tắt là cực, là hệ nối tiếp nhau của các tướng (phase) dẫn điện, trong đó tướng đầu tiên và cuối cùng là kim loại, còn tướng kia bao quanh hay ở trong điện cực là các dung dịch chất điện ly. Điện cực có nhiều loại, đơn giản, phức tạp.

* Cực đơn giản nhất là hệ gồm một thanh kim loại nhúng vào trong dung dịch muối của nó. Ví dụ Zn hay Cu nhúng vào trong dung dịch muối của nó.

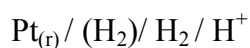


Hay là một hệ gồm thanh kim loại quý nhúng vào trong dung dịch của hệ oxy hoá khử liên hợp. Ví dụ Pt :



(dung dịch)

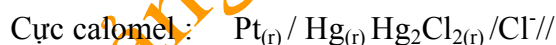
Hoặc là cực được phủ một lớp khí nhúng vào trong dung dịch. Ví dụ điện cực Hydro là cực kim loại Pt có phủ khí H₂



(dd)

Các cực này thuộc nhóm cực loại I của các kỹ thuật điện hoá. Nó là các cực chỉ thị.

* Cực loại II là một hệ gồm kim loại được phủ lên bề mặt nó một muối khó tan của kim loại đó. Muối khó tan này sẽ nằm trong cân bằng với dung dịch chứa ion của muối đó (thường là anion). Các cực calomel, cực bạc clorua là thuộc loại này.



Cực loại II thường được dùng làm các cực so sánh.

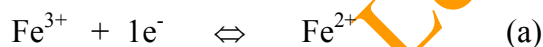
Trong dung dịch điện ly, tất cả các loại điện cực, trên ranh giới tiếp xúc giữa kim loại (tướng rắn) và dung dịch điện ly luôn xuất hiện 1 điện thế (bước nhảy thế) và được gọi là thế điện cực, nó là thế cân bằng. Thế cân bằng này của điện cực xuất hiện là do sự xuất hiện của lớp điện kép trên ranh giới tiếp xúc giữa kim loại điện cực và dung dịch điện ly. Có thể coi lớp điện kép này như một tụ điện, mà một bản của nó là bề mặt kim loại, còn bản kia là lớp dung dịch sát bề mặt điện cực và có điện tích trái dấu. Thế hiệu giữa 2 bản tụ điện này chính là thế cân bằng của điện cực.

Nếu ta xét điện cực Zn kim loại nhúng trong dung dịch chứa các ion của nó, chẳng hạn muối ZnSO₂ hay ZnSO₄ thì bề mặt của bản Zn sẽ tích điện âm. Vì lúc

đầu, quá trình oxy hoá Zn thành ion lớn hơn quá trình ion Zn^{2+} từ dung dịch đi vào mạng lưới Zn kim loại. Khi tốc độ của hai quá trình này bằng nhau thì lớp điện kép được tạo ra và cân bằng này tạo ra thế điện cực.

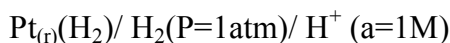
Vì thế tùy thuộc vào bản chất của kim loại, mà bề mặt của nó là tích điện âm hay dương. Nói chung, các kim loại hoạt động hóa học mạnh thường bề mặt của nó tích điện âm như: Zn, Al, Fe. Với các kim loại hoạt động hoá học kém như Cu, Ag, Hg,... thì bề mặt của nó thường tích điện dương.

Khi ta nhúng 1 thanh (bản) kim loại quý và trơ như Pt, Au vào dung dịch của một hệ oxy hoá-khử liên hợp, ví dụ 2 muối $FeCl_3/FeCl_2$, vì trong trường hợp này mạng lưới kim loại điện cực có cấu trúc bền vững và trơ, nên các ion của kim loại điện cực không thể tan vào dung dịch được. Trong các trường hợp này, cực kim loại quý đóng vai trò của nguồn cấp electron và các phân tử (các chất) oxy hoá hay khử có trong dung dịch sẽ trao đổi electron với điện cực. Trong ví dụ hệ Fe^{3+}/Fe^{2+} , thì Fe^{3+} lấy electron của điện cực Pt theo cân bằng:



Lúc đầu quá trình khử ion Fe^{3+} về Fe^{2+} có tốc độ lớn hơn quá trình oxy hoá ion Fe^{2+} lên Fe^{3+} , nên điện cực mất nhiều electron, điện cực Pt có điện tích dương; còn lớp điện kép ở bề mặt điện cực có điện tích âm, vì dư ion Cl^- hơn ion Fe^{2+} . Khi đạt đến cân bằng của 2 quá trình trên (a), thì điện tích bề mặt của cực Pt là không đổi và tỉ số nồng độ Fe^{3+}/Fe^{2+} cũng không đổi. Lúc này, điện cực chỉ cho ta một thế cân bằng của điện cực.

Giá trị tuyệt đối của thế cân bằng của một điện cực là một đại lượng không thể đo được. Chúng ta chỉ có thể nhận được thế cân bằng của một nguyên tố điện hoá gồm 2 điện cực, trong đó gồm một cực so sánh có thể không đổi (có thể = 0, có thể có 1 giá trị nhất định âm hay dương). Vì thế để xác định thế cân bằng của một cực người ta phải chọn một cực làm cực chuẩn và cực này quy định thế cân bằng của một cực người ta phải chọn một cực làm cực chuẩn và cực này quy định có thể bằng 0. Cực chuẩn này là cực hydro tiêu chuẩn. Đó là một hệ cực :



Giá trị thế của các cực khác nhau đều được đem so sánh với cực hydro chuẩn này bằng giá trị thế cân bằng của một cực là phụ thuộc vào :

- Bản chất của kim loại làm điện cực

- Nồng độ của chất tham gia vào cân bằng xảy ra trên bề mặt điện cực
- Chất nền.

Thế cân bằng của điện cực được biểu diễn theo phương trình Nernst, một cách tóm tắt ta có thể viết như sau :

$$E_{cb} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[ox]}{[kh]} \quad (2a)$$

Nếu một trong các dạng [ox] hay [kh] là các chất rắn thì ta có:

$$E_{cb} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log [ox] \quad (2b) \text{ với } [kh] \text{ là dạng rắn}$$

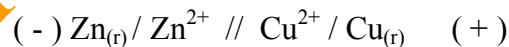
$$\text{Hay } E_{cb} = E^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log [kh] \quad (2c) \text{ với } [ox] \text{ là dạng rắn}$$

3. Nguyên tố điện hoá

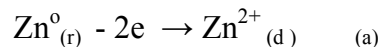
Nguyên tố điện hoá hay nguyên tố ganvanic là một hệ gồm 2 điện cực ghép với nhau nhưng trong 2 dung dịch điện ly có màng ngăn xốp hay cầu nối chất điện ly. Một nguyên tố điện hoá có thể được ký hiệu như sau :



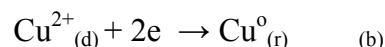
Nếu ta không nối 2 cực với nhau thì nguyên tố điện hoá không hoạt động. Trên 2 cực xảy ra các cân bằng và thế cân bằng của mỗi cực là phụ thuộc vào kim loại M_1 , M_2 và hoạt độ của các ion M_1^{n+} & M_2^{m+} trong mỗi dung dịch. Các quá trình ở mỗi cực sẽ đạt đến cân bằng. Đó cũng là các cân bằng động. Nếu ta nối các cực với nhau bằng một dây dẫn, trong mạch sẽ xuất hiện 1 dòng điện, cân bằng ở mỗi cực sẽ bị phá vỡ, dòng điện sẽ chạy từ cực của kim loại hoạt động sang cực của kim loại kém hoạt động hơn. Ví dụ: Nếu M_1 là Zn, M_2 là Cu thì ta có :



Và ở đây electron sẽ từ cực Zn chuyển sang cực Cu. Do cân bằng bị phá vỡ, ở cực Zn, các nguyên tử Zn kim loại lại tan ra vào dung dịch theo phản ứng :



Ở cực Cu, các ion Cu^{2+} nhận được electron từ cực, nó trở thành kim loại Cu và bám vào cực theo phản ứng :



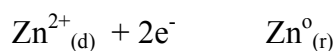
Do hay quá trình (a) và (b) này làm nồng độ của 2 ion Zn^{2+} , Cu^{2+} trong dung dịch bị thay đổi, thế của cực Zn tăng lên, thế của cực Cu giảm xuống, đến khi nào giá trị của chúng bằng nhau và cường độ dòng điện trong mạch bằng 0 (mất dòng). Lúc này, cân bằng mới trên 2 cực được thiết lập ứng với giá trị nhất định của nồng độ các ion Zn^{2+} và Cu^{2+} trong dung dịch. Như vậy khi 1 nguyên tố điện hoá hoạt động, các phản ứng trao đổi electron xảy ra trên ranh giới tiếp xúc giữa điện cực rắn và dung dịch chất điện ly và thế cân bằng của các cực bị thay đổi và các cực bị phân cực (thành 1 âm, thành 1 dương), trong mạch xuất hiện dòng điện.

4. Sự phân cực của điện cực

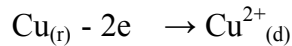
Khi nguyên tố điện hoá hoạt động, hai điện cực của chúng sẽ có 1 điện cực có dư electron và điện cực kia thiếu electron do đó gây ra sự phân cực của các điện cực. Cực dư electron là cực âm, cực thiếu electron là cực dương. Như trong ví dụ nguyên tố điện hoá của cặp Zn/Cu thì cực Zn là cực âm (catốt), cực Cu là cực dương (anốt). Trong điều kiện như thế, nếu đặt vào 2 cực đó một thế phù hợp thì các quá trình điện hoá sẽ xảy ra liên tục trên bề mặt mỗi cực. Vì thế xuất hiện đường cong dòng thế (current-voltage curve). Nhiều phương pháp phân tích điện hoá là dựa trên cơ sở của đường cong dòng thế này. Đường cong dòng thế này nhận được khi ta đo sự thay đổi của dòng ở trong cell (nguyên tố điện hoá) và dòng này là hàm số của thế của nó. Đường cong dòng thế này cho ta biết hệ đó là hệ thuận nghịch (hệ nhanh) hay bất thuận nghịch (hệ chậm). Ở các hệ nhanh, chỉ cần một sự khác (thay đổi) rất nhỏ của thế, nghĩa là thế điện cực lệch khỏi thế cân bằng 1 giá trị rất nhỏ thì cân bằng đã bị phá vỡ hoặc theo chiều catốt hoặc theo chiều anốt. Những hệ loại này, cân bằng được thiết lập rất nhanh và ổn định.

5. Sự điện phân

Khi nguyên tố điện hoá hoạt động, ví dụ như nguyên tố có 2 điện cực Cu và Zn như đã nói ở trên, nhưng nếu ta không nối 2 cực với nhau bằng một dây dẫn điện mà nối chúng với 2 cực của một nguồn điện một chiều, cực Zn với catốt (-), cực Cu với anốt (+), thì trên 2 cực cùng xảy ra các quá trình điện cực. Nhưng ngược lại với các quá trình khi ta nối 2 cực với nhau thì bằng dây dẫn điện để nguyên tố điện hoá hoạt động tốt. Trong trường hợp này, Vì cực Zn được nạp điện âm (catốt), nên cực Zn dư electron, do đó các ion Zn^{2+} trong dung dịch sẽ chuyển động về phía cực Zn, nó đến bề mặt cực Zn và nhận electron của cực để trở thành kim loại Zn bám vào catốt theo phản ứng điện hoá (ion Zn^{2+} bị khử) :



Khi đó ở bên cực Cu, kim loại Cu ở điện cực bị tan ra và chúng khuếch tán vào trong dung dịch từ bề mặt của cực Cu. Phản ứng điện hoá ở đây là :



Do hai quá trình điện hoá trên, nên thế cân bằng của các cực bị thay đổi, sự điện phân xảy ra. Sự điện phân này xảy ra khi giá trị thế một chiều ta đặt vào 2 cực bắt đầu lớn hơn hiệu số thế cân bằng ban đầu của các cực đó. Nếu ta gọi U là thế một chiều đặt vào 2 cực của nguyên tố điện hoá, E_a và E_c là thế của catốt và anốt, thì sự điện phân chỉ xảy ra khi ta có :

$$U = E_c - E_a + IR \quad (1.2)$$

Đại lượng IR gọi là độ giảm thế của bình điện phân. Ở đây I là dòng điện, còn R là điện trở của dung dịch điện phân. Nếu trong dung dịch chứa chất điện ly trơ với nồng độ rất lớn thì, giá trị của R sẽ vô cùng nhỏ và có thể bỏ qua. Do đó ta có :

$$U = E_c - E_a \quad (1.3)$$

Khi sự điện phân xảy ra, thế E_a và E_c là liên tục thay đổi, ta nói các cực bị phân cực. Trong quá trình này, nếu có một cực có thế không đổi, ví dụ 1 cực loại II (cực so sánh), có bề mặt rất lớn thì lúc này chỉ có một cực phân cực. Đây là cực cần nghiên cứu quá trình điện hoá. Còn cực có thế không đổi, không phân cực, nó là cực so sánh có thể là E_{ss} . Như vậy thế của cực nghiên cứu sẽ là :

$$E_{nc} = U - E_{ss} \quad (1.4)$$

Trong điều kiện này, sự điện phân chỉ xảy ra ở bên điện cực nghiên cứu. Quá trình điện hoá ở bề mặt cực này sẽ xác định sự thay đổi thế E_{nc} của nó.

6. Quá trình điện cực

Bản chất của các quá trình xảy ra khi nguyên tố điện hoá (electro-chemical-cell) làm việc hay là sự điện phân là các quá trình điện hoá học ở các cực. Nên gọi là quá trình điện cực. Các quá trình điện cực có rất nhiều và đôi khi rất phức tạp. Nó bao gồm nhiều quá trình thành phần xảy ra trên bề mặt điện cực và ở lớp dung dịch bao quanh điện cực, sự hoà tan của điện cực,... Một cách tổng quát chúng ta có thể phân chia thành các loại như sau:

- Sự vận chuyển (đưa) của các chất điện hoạt. Như ví dụ của hệ Zn/ Cu thì là sự di chuyển của ion Zn^{2+} và ion Cu^{2+} từ trong dòng dung dịch vào bề mặt điện cực và ngược lại, tùy thuộc vào sự phân cực của cực.

- Các phản ứng điện cực. Đây là quá trình trao đổi các electron giữa các phần tử của chất điện hoạt trong dung dịch và điện cực.
- Sự vận chuyển các sản phẩm hòa tan của phản ứng điện cực ra khỏi lớp điện kép sát cực vào trong dung dịch.
- Sự hình thành các kim loại và hình thành mạng lưới tinh thể kết tủa bám lên bề mặt cực rắn.
- Sự tạo thành hỗn hống, nếu sản phẩm sinh ra là kim loại tan vào trong cực Hg kim loại.

Trong một số trường hợp, quá trình điện cực còn phức tạp hơn nhiều. Ngoài 5 quá trình trên còn có thêm các quá trình:

- Các phản ứng hoá học của các chất trong dung dịch tạo ra các dạng khác nhau của chất điện hoạt như phản ứng tạo phức,...
- Sự xúc tác và phản ứng xúc tác.
- Sự hấp phụ của các chất điện hoạt hoặc sản phẩm của quá trình điện cực lên bề mặt điện cực. Những quá trình này có khi có tác dụng rất mạnh đến 5 quá trình trên.

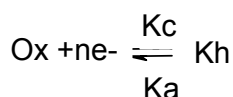
Các quá trình điện cực cũng có tốc độ rất khác nhau. Có quá trình thuận nghịch (nhanh), có quá trình không thuận nghịch (chậm). Để theo dõi & biểu thị tốc độ của quá trình điện cực người ta dùng đại lượng cường độ dòng điện (chính xác hơn là mật độ dòng) và để nghiên cứu quá trình điện cực người ta thường vẽ đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng điện của cực chỉ thị vào thế điện cực của cực. Đường biểu diễn này được gọi là đường cong dòng thế (current-voltage-curve) hay đường cong Von-Ampe. Theo quan điểm động hoá học tốc độ chung của quá trình điện cực được quyết định bởi quá trình nào có tốc độ nhỏ nhất trong tất cả các quá trình thành phần. Vì vậy, người ta thường nghiên cứu sự phụ thuộc của quá trình điện cực vào phản ứng điện hoá ở cực và vào sự đưa chất điện hoạt vào bề mặt cực. Khi nghiên cứu tốc độ của quá trình điện cực phụ thuộc vào tốc độ của một quá trình thành phần này, thì phải giả thiết tốc độ của các quá trình khác còn lại là vô cùng lớn. Vấn đề giả thiết này, trong thực nghiệm người ta có thể thực hiện được bằng cách chọn những điều kiện phù hợp.

Khi nghiên cứu quá trình điện cực ta phải chú ý đến lớp điện kép ở sát bề mặt điện cực. Thế của lớp kép này biến đổi cùng với sự thay đổi các điều kiện trong hệ nghiên cứu. Vì thế muốn nghiên cứu chính xác quá trình điện cực ta phải kể đến yếu tố này. Song vấn đề này cũng sẽ rất đơn giản hơn, nếu trong dung dịch nghiên cứu

có chứa chất điện ly trơ làm nền có nồng độ lớn, thì trong trường hợp này, thế của lớp điện kép lại hầu như không đổi, giá trị này sẽ là một hằng số của cell, nó được gộp vào giá trị thế đo được. Đồng thời ở đây ta cũng bỏ qua được độ giảm thế Ohm (IR) của hệ (còn gọi IR là độ phân cực Ohm). Chính vì thế, trong quá trình nghiên cứu điện hoá, người ta thường thêm vào dung dịch mẫu chất điện ly trơ có nồng độ lớn xác định.

7. Phản ứng điện cực :

Trong các cực quá trình điện cực, phản ứng điện cực là một quá trình điện hoá cơ bản. Ở đây xảy ra phản ứng :



Trong đó Ox là dạng oxyhoá, Kh là dạng khử của chất điện hoạt, ne là số electron trao đổi trong phản ứng, K_c và K_a là hằng số tốc độ phản ứng ở catốt và anốt, vì trong cân bằng của phản ứng trên, quá trình thuận nghịch là quá trình catốt, quá trình nghịch là quá trình anốt.

Tốc độ của phản ứng điện hoá này phụ thuộc vào :

- Hằng số tốc độ K_a và K_c.
- Nồng độ các dạng Ox. & Kh. của chất điện hoạt.

Đó là 2 đại lượng (yếu tố) chính, ngoài ra còn các yếu tố phụ thuộc khác như nhiệt độ, độ axit,... Phản ứng điện hoá trên bề mặt điện cực là phản ứng dị thể, nó xảy ra trên bề mặt điện cực. Nghĩa là một bên là pha rắn (điện cực), một bên là pha lỏng (dung dịch điện hoạt) quanh điện cực. Vì vậy tốc độ phản ứng đồng thể : mol/(cm³.s). Phản ứng điện cực thường là phản ứng bậc nhất nên tốc độ của nó là :

$$V = \frac{dm(\text{Ox})}{dt} = \frac{dm(\text{Kh})}{dt} = K_c[\text{Ox}] - K_a[\text{Kh}] \quad (1.5)$$

Trong đó dm_(ox) và dm_(kh) là lượng chất điện hoạt ở dạng oxy hoá và dạng khử bị biến đổi trên bề mặt điện cực trong một đơn vị thời gian và một đơn vị diện tích bề mặt của cực, [ox] và [kh] là nồng độ của dạng oxy hoá và dạng khử trong dung dịch xung quanh cực.

Trong các phản ứng điện hoá, hằng số tốc độ phản ứng là phụ thuộc vào thế điện cực và ta có :

$$\text{- Cực Catốt : } K_c = k_c^{\circ} \exp\left(-\frac{c.n.F}{R.T}.E\right) \quad (1.6a)$$

$$\text{- Cực Anốt: } K_a = k_a^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{(1-a).n.F}{R.T}.E\right) \quad (1.6b)$$

Ở đây, E là thế điện cực, k_a° và k_c° là hằng số tốc độ khi thế điện cực E=0, α là hệ số chuyển điện tích, α thường có giá trị trong vùng : $0 < \alpha < 1$, và trong đa số trường hợp α nằm trong khoảng 0.3 đến 0.7, R là hằng số khí, F là số Faraday, n là số electron trao đổi trong phản ứng điện cực.

Như vậy tốc độ của phản ứng điện cực là:

$$V = [ox]k_c^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{a.n.F}{R.T}.E\right) - [Kh]k_a^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{(1-a).n.F}{R.T}.E\right)$$

Và mật độ dòng điện lúc này là :

$$J = n.F.V \quad (1.7a)$$

Hay là :

$$J = n.F\left([ox]k_c^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{a.n.F}{R.T}.E\right) - [Kh]k_a^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{(1-a).n.F}{R.T}.E\right)\right) \quad (1.7b)$$

Như vậy mật độ dòng J (đo được trong thực nghiệm) là tổng đại số của mật độ dòng catốt J_c và mật độ dòng anốt J_a , nghĩa là :

$$J_t = (J_c + J_a) \quad (1.8)$$

Khi hệ đạt đến cân bằng thì $J_c = J_a$ & $J_t = 0$. Lúc này ta có thể cân bằng E_{cb} , và từ 2 đại lượng thành phần J_a & J_c là bằng nhau, ta rút ra được thế cân bằng của điện cực :

$$E_{cb} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_c^o}{k_a^o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[Kh]} \quad . \quad \text{Hay ta có : } E_{cb} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[Kh]} \quad (1.9)$$

Ở điều kiện tiêu chuẩn, và thay R, T, F vào phương trình (1.9) ta có phương trình thế điện cực là :

$$E_{cb} = E^o + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[ox]}{[Kh]} \quad (1.10)$$

Đây chính là phương trình thế điện của cực chỉ thị mà ta đã nêu ra ở mục 1.2 ở trên trong chương này.

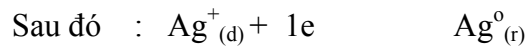
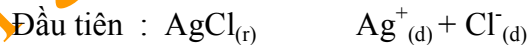
* Phản ứng ở Catốt

Quá trình ở catốt là một nửa phản ứng oxy hoá khử. Ở đây vì điện cực là âm nên các ion dương đi về bề mặt điện cực và nhận electron của cực. Các electron này được cung cấp từ dòng điện bên ngoài vào nhờ qua các điện cực trơ như Pt, Au.

Ví dụ :



Như vậy sản phẩm của một nửa phản ứng oxy hoá khử ở điện cực này có thể là chất rắn (1,3), chất khí (2), và chỉ thay đổi số hoá trị của một ion (3). Ở đây, phản ứng 3 thực chất là tổng của 2 quá trình sau :

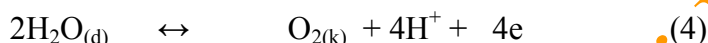
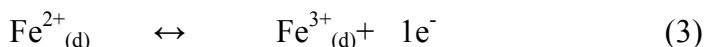
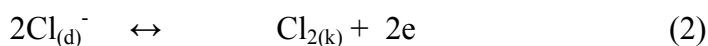
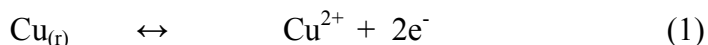


Tổng lại, ta có phản ứng 3 ở trên.

Nói chung phản ứng điện cực của các chất khó tan đều diễn biến theo kiểu này, ví dụ AgCl, HgCl₂, BaSO₄, PbSO₄,... Một số hợp chất phức cũng theo cơ chế này, ví dụ phức Ag(NH₃)₂, Cu(NH₃)₄,...

* Phản ứng ở anốt

Cũng tương tự như ở catốt, các phản ứng điện cực ở anốt cũng là một nửa của các phản ứng oxy hoá khử. Nhưng phản ứng ở anốt là ngược với ở catốt. Vì anốt là dương điện. Nên ở đây, các chất phải nhường điện tử cho điện cực nên các kim loại sẽ trở thành ion, các ion hóa trị thấp sẽ lên hoá trị cao, các ion âm về nguyên tố, hay hoá trị cao hơn, ví dụ :



Như vậy sản phẩm phản ứng điện cực có thể là các ion tan vào dung dịch (1), là chất khí (2, 4), và là các ion có hoá trị cao hơn (3)

8 . Sự vận chuyển chất đến điện cực :

Trong các quá trình điện cực của các phản ứng điện hoá và các công thức tính thể đã nêu ở trên, chỉ đúng khi việc vận chuyển chất điện hoạt (chất tham gia phản ứng điện hoá) đến bề mặt điện cực và sự vận chuyển các chất sản phẩm từ điện cực vào dung dịch là xảy ra rất nhanh và có tốc độ lớn hơn rất nhiều tốc độ của phản ứng điện cực. Chỉ có như vậy mới không xảy ra sự biến đổi nồng độ lớn của lớp dung dịch gần sát điện cực, tức là nồng độ của chất điện hoạt ở bề mặt điện cực và ở trong dung dịch coi như đồng nhất.

Nếu tốc độ của quá trình vận chuyển chất là có hạn và không lớn hơn nhiều tốc độ của phản ứng điện cực thì lớp dung dịch ở gần sát điện cực có nồng độ thay đổi nhiều (khác) so với nồng độ của nó trong dung dịch. Nhưng ta lại không thể đo được nồng độ ở lớp sát điện cực, nên ta phải chấp nhận nồng độ chung của dung dịch chất điện hoạt. Điều này gây sai lệch khi tính các đại lượng như thế điện cực, mật độ dòng như đã nêu ở trên. Vì thế trong thực tế của các phép đo điện hoá, người ta phải làm cho sự khác nhau về nồng độ này là rất nhỏ không đáng kể so với nồng độ chung của dung dịch. Vì thế phải biết đến cơ chế của sự vận chuyển chất trong bình điện hoá. Theo quy luật nhiệt động lực học, sự vận chuyển của chất trong dung dịch có thể xảy ra theo các cách như :

- Sự khuếch tán ,
- Sự đối lưu,
- Sự do chuyển của các phần tử mang điện dưới tác dụng của trường

Ba quá trình này làm chất vận chuyển trong dung dịch vào bề mặt điện cực và ngược lại. Để thúc đẩy sự đối lưu của chất, ta có thể khuấy đều dung dịch trong

bình điện hoá, hay quay đều cực theo một tốc độ nhất định, phù hợp trong quá trình đo.

Nhưng sự khuếch tán là sự vận chuyển của chất do sự chênh lệch về nồng độ ở vùng có nồng độ lớn, các chất sẽ khuếch tán sang vùng có nồng độ nhỏ hơn. Trong quá trình điện cực khi phản ứng điện cực xảy ra thì nồng độ của chất điện hoạt sát bề mặt bị giảm nên các phân tử chất điện hoạt sẽ khuếch tán từ trong lòng dung dịch vào lớp sát điện cực.

Khi đó sự vận chuyển của các phân tử mang điện là xảy ra do lực hút tĩnh điện của các điện cực. Các phân tử mang điện sẽ di chuyển về cực mang điện tích trái dấu với nó để vào lớp sát bề mặt điện cực.

Như vậy, nói chung các quá trình di chuyển của chất trong bình điện hoá là rất phức tạp, nó xảy ra đồng thời. Vì vậy để nghiên cứu các phản ứng điện hoá được mô tả đúng chúng ta phải tạo điều kiện làm sao các quá trình di chuyển chất là đơn giản và ổn định nhưng phải có tốc độ đủ lớn.

Để giảm sự điện di, người ta cho vào dung dịch một lượng lớn chất điện ly trơ, nói chung là lớn hơn 100 lần nồng độ của chất điện hoạt. Lúc này, thực tế sự điện di của chất điện hoạt là vô cùng nhỏ và có thể bỏ qua được. Lúc này, sự vận chuyển của chất điện hoạt chỉ còn do yếu tố đối lưu và khuếch tán quyết định. Mặt khác do chất điện ly trơ có nồng độ rất lớn nên sự khuếch tán cũng bị hạn chế và nhỏ không đáng kể, nghĩa là giữ cho hệ số khuếch tán không đổi. Vì vậy, nhờ sự khuấy đều dung dịch trong thời gian phản ứng điện hoá xảy ra, ta đã làm cho nồng độ chất điện hoạt phân bố hầu như đồng đều ở mọi điểm, nghĩa là không có sự gradient nồng độ chất điện hoạt từ bề mặt điện cực ra ngoài xa trong lòng dung dịch. Trong trường hợp này thì hoạt độ của chất điện hoạt là tỷ lệ với nồng độ chung của nó trong dung dịch. Còn việc dẫn dòng điện trong dung dịch là hoàn toàn do chất điện ly trơ đảm nhiệm.

9. Phân loại các phương pháp phân tích điện hoá :

Hiện nay các phương pháp phân tích điện hoá có rất nhiều, nhưng chủ yếu được chia thành 2 nhóm:

1. Nhóm các phương pháp điện hoá có quá trình điện cực, thường là sự oxy hoá, sự khử của chất điện hoạt trên bề mặt điện cực.
2. Nhóm thứ 2 là các phương pháp điện hoá không có phản ứng điện cực như đo độ dẫn, điện trở,...

Trong 2 nhóm này, nhóm 1 là có nhiều phương pháp, đa dạng và phong phú. Nhóm này được chia thành 2 phân nhóm :

+ Phân nhóm 1: Là phân nhóm các phương pháp điện hoá có phản ứng điện hoá ở điện cực trong điều kiện dòng không đổi (thường là bằng 0).

+ Phân nhóm 2 : Là phân nhóm của các phương pháp điện hoá có phản ứng điện hoá ở điện cực trong điều kiện dòng khác 0. Đây là phân nhóm của phương pháp có sự điện phân. Phân nhóm này có nhiều phương pháp điện hoá có độ nhạy cao và được ứng dụng nhiều.

Một cách tóm tắt về sự phân loại này, chúng ta có thể thấy trong bảng 1.2 sau đây là một số ví dụ về sự phân loại đó.

Bảng 1. Phân loại các phương pháp điện hoá.

Tên phương pháp	Các đại lượng quan hệ	Đại lượng kiểm soát	Đại lượng đo
Phương pháp dòng bằng 0 và có phản ứng điện cực			
Đo thế	$f(E, C)$	C	$E=f(C)$
Chuẩn độ đo thế	$f(E, C)$	C	$E=f(C)$
Phương pháp dòng khác 0 & có phản ứng điện cực			
-Von-Ampe	$f(E, I, C)$	C	$I=f(E)$
-Chuẩn độ Von-Ampe	$f(E, I, C)$	E	$I=f(C)$
- Điện lượng ($I= \text{Const}$)	$f(E, I, Q)$	I	Q
- Điện lượng ($E= \text{Const}$)	$f(E, I, m)$	E	m
-Chuẩn độ điện thế ($I= \text{const}$)	$f(E, I, C)$	I	$E=f(C)$
- Dòng thời gian (chronoamperometry)	$f(E, I, C, t)$	C, E	$I=f(t)$

- Cực phổ cố định			
- Cực phổ dòng xoay chiều	$f(E, I, C, t)$	C, E	$I=f(E, t)$
- Cực phổ sóng vuông	$f(E, I, C, t)$	C, E & xung hình sin	$I=f(\sin, \cotg)$
- Von-ampe hoà tan	$f(E, I, C, t)$		I
- Điện thế- thời gian hoà tan	$f(E, I, C, t)$	C, xung thế	$I=f(E, t)$
	$f(E, I, C, t)$	E_{ap}, E	$I=f(t)$
		E_{ap}, I_{ht}	

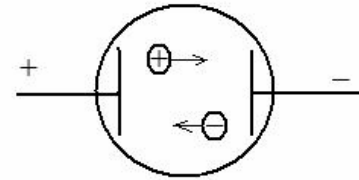
Bài giảng PTĐH - Lê Thị Mui

CHƯƠNG 1

PHƯƠNG PHÁP ĐO ĐỘ DẪN ĐIỆN

1.1. Đặc điểm của phương pháp đo độ dẫn điện

Phương pháp phân tích đo độ dẫn điện là phương pháp phân tích dựa vào việc đo độ dẫn điện của các dung dịch điện ly. Độ dẫn điện của dung dịch điện ly gây bởi sự chuyển động của các ion. Khi ta lắp hai điện cực vào dung dịch rồi nối hai điện cực với nguồn điện một chiều (hình 1.1), ion dương sẽ chuyển động về phía cực âm của nguồn điện còn ion âm sẽ chuyển động theo chiều ngược lại, về phía dương của nguồn điện. Nhờ sự chuyển động này của ion mà dung dịch dẫn được điện. Người ta gọi đó là hiện tượng dẫn điện bằng ion. Để đo khả năng cho dòng điện chạy qua dưới tác dụng của điện trường ngoài, người ta dùng khái niệm độ dẫn điện. Khả năng của một dung dịch điện ly cho dòng điện chạy qua rõ ràng là phụ thuộc vào độ linh động của các ion trong dung dịch, mà độ linh động của các ion lại phụ thuộc kích thước điện tích khối lượng, khả năng tạo solvat của ion với dung môi. Các yếu tố vừa nêu trên lại phụ thuộc bản chất các ion có trong dung dịch, đó chính là nguyên tác chung của phương pháp phân tích đo độ dẫn điện.



Hình 1.1. Sơ đồ chuyển dịch ion và dẫn điện bằng ion

Đơn vị đo độ dẫn điện là Simen, kí hiệu là S: $1S=1A/V$. Simen chính là nghịch đảo của điện trở. Độ dẫn điện thường được sử dụng trong phương pháp đo trực tiếp cũng như đo gián tiếp trong phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện.

Độ dẫn điện của dung dịch điện ly thường được biểu diễn thành độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng.

1.2. Độ dẫn điện riêng và độ dẫn điện đương lượng

1.2.1. Độ dẫn điện riêng

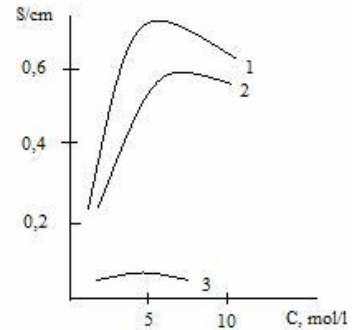
Độ dẫn điện riêng là độ dẫn điện của một lớp dung dịch chất điện ly giữa hai mặt đối nhau của một khối lập phương mỗi cạnh 1cm. Độ dẫn điện riêng của dung dịch bằng nghịch đảo của điện trở riêng (hay còn gọi là điện trở suất) của dung dịch.

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ S/cm} \quad (1.1)$$

Độ dẫn điện riêng được đo bằng đơn vị simen/cm (S/cm).

Trong các dung dịch loãng, độ dẫn điện riêng tăng khi tăng nồng độ chất hòa tan. Khi nồng độ C của dung dịch tăng đến mức độ nào đó đủ cao thì độ dẫn điện riêng đạt đến giá trị cực đại sau đó lại giảm. Trên hình 1.2 nêu lên vài ví dụ đặc trưng về sự phụ thuộc của độ dẫn điện riêng vào nồng độ của vài chất điện li.

Từ đồ thị ta thấy với các chất điện li yếu thì độ dẫn điện thấp hơn các chất điện li mạnh ở trong cùng khoảng nồng độ. Sở dĩ khi tăng nồng độ thì độ dẫn điện tăng vì nồng độ các ion trong dung dịch tăng. Nhưng với các dung dịch có nồng độ lớn, khi tăng nồng độ sẽ tăng lực tương tác giữa các ion và sẽ tạo thành tập hợp ion, các cặp ion. Ở dung dịch ion có nồng độ lớn khi tăng nồng độ thì độ nhớt của dung dịch cũng tăng. Tất cả các hiệu ứng vừa nêu trên đưa đến hệ quả là độ dẫn điện của dung dịch cũng bị giảm và là nguyên nhân việc xuất hiện cực đại trên đường cong.



Hình 1.2 Độ dẫn điện các chất: 1-HCl, 2-KOH, 3-HCH₃COO

1.2.2. Độ dẫn điện đương lượng

Theo định nghĩa độ dẫn điện đương lượng là độ dẫn điện của lớp dung dịch chất điện li có bề dày 1cm, ở giữa 2 cực có cùng điện tích đặt song song thế nào cho lớp dung dịch giữa hai điện cực phải chứa 1 mol đương lượng chất điện li hòa tan. Người ta thường kí hiệu độ dẫn điện đương lượng là λ . Giữa độ dẫn điện đương lượng và độ dẫn điện riêng có mối quan hệ:

$$\lambda = \frac{1000\chi}{C} \text{ hay } \lambda = \chi V \quad (1.2)$$

Trong đó : C - nồng độ chất hòa tan, mol/l

V - thể tích dung dịch chất điện li tính bằng mililit. Vml dung dịch này phải chứa đúng 1mol chất hòa tan. Trong phạm vi dung dịch có nồng độ không quá lớn, độ dẫn điện đương lượng tăng khi nồng độ giảm và tăng nhiệt độ.

Với các chất điện li mạnh (phân li hoàn toàn) và với dung dịch loãng (nồng độ 10^{-3} M hoặc bé hơn) người ta tìm thấy mối liên quan giữa λ và nồng độ được biểu diễn bằng hệ thức.

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{C} \quad (1.3)$$

λ_0 - độ dẫn điện đương lượng giới hạn ứng với độ dẫn điện của dung dịch pha loãng vô hạn;

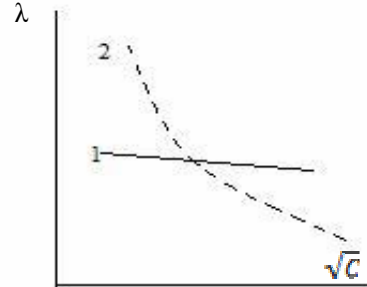
a - là một hằng số.

Mối liên hệ này được biểu diễn trên đồ thị ở hình 1.3. Từ hình vẽ cho thấy với sự giảm nồng độ chất điện li tăng lên và đến độ pha loãng vô hạn sẽ tiến tới giá trị giới hạn.

Với các dung dịch loãng vô hạn, ta có thể biểu diễn độ dẫn điện đương lượng giới hạn bằng tổng độ linh động giới hạn của các ion

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)} \quad (1.4)$$

Phương trình được gọi là định luật chuyển động độc lập của các ion. Phương trình cũng được gọi là định luật cộng tính của độ dẫn điện pha loãng vô hạn được Konraoso phát minh năm 1879. Giá trị độ dẫn điện đương lượng giới hạn được thể hiện trên bảng 1.1



Hình 1.3. Sự phụ thuộc λ với nồng độ: 1- chất điện li mạnh, 2- chất điện li yếu

Bảng 1.1. Độ dẫn điện đương lượng giới hạn của một số ion

Ion	λ^0 ($\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$)	Ion	λ^0 ($\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$)	Ion	λ^0 ($\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$)	Ion	λ^0 ($\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$)
H^+	34,985	Hg_2^{2+}	13,72	Cl^-	7,634	HCO_3^-	4,45
Li^+	3,864	Zn^{2+}	10,56	Br^-	7,814	H_2PO_4^-	11,4
Na^+	5,011	Cd^{2+}	10,80	I^-	7,697	SO_3^{2-}	14,4
K^+	7,350	Pb^{2+}	14	CN^-	8,2	SO_4^{2-}	16
Rb^+	7,520	Mn^{2+}	10,70	SCN^-	6,6	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	17,48
Cs^+	7,677	Fe^{2+}	10,70	NO_2^-	7,2	CrO_4^{2-}	16,6
NH_4^+	7,34	Co^{2+}	11,0	NO_3^-	7,144	PO_4^{3-}	27,84
Ag^+	6,192	Ni^{2+}	10,8	ClO_3^-	6,646	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	29,73
Be^+	9,0	Fe^{3+}	20,4	ClO_4^-	6,74	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	44,4
Mg^{2+}	10,612	Cr^{3+}	20,1	IO_3^-	4,07	formiate $^-$	5,46
Ca^{2+}	11,90	Ce^{3+}	20,97	HSO_3^-	5,8	CH_3COO^-	4,09
Sr^{2+}	11,892	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	4,492	HSO_4^-	5,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	3,23
Ba^{2+}	12,728	OH^-	19,918	HS^-	6,5	Oxalate $^{2-}$	4,82
Cu^{2+}	10,72	F^-	5,54	MnO_4^-	6,1		

Ở nhiệt độ trong phòng (25°C), các ion trong dung dịch nước có độ linh động trong giới hạn $30 - 70 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Chỉ có các ion H^+ và OH^- mới có độ linh động lớn hơn giới hạn này. ($\lambda_{\text{H}^+} = 350$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 199 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$ đương lượng). Ion H^+ có độ dẫn điện đương lượng giới hạn cao bởi vì nó không di chuyển trong môi trường phản ứng.

Độ dẫn điện của dung dịch tăng theo nhiệt độ. Với dung dịch nước, độ dẫn điện dung dịch tăng 2-35% khi nhiệt độ tăng 1⁰C. Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ linh động của các ion có thể biểu diễn bằng phương trình:

$$\lambda_0(t) = \lambda_{0(25^\circ)} [1 + \alpha(t - 25)] \quad (1.5)$$

α là hệ số phụ thuộc bản chất ion và dung môi.

1.2.3. Chất điện li trong trường dòng cao tần

Các dòng điện có tần số cỡ vài megahec hay hàng chục ngàn megahec được gọi là dòng cao tần. Dưới tác dụng của dòng cao tần, trong dung dịch xuất hiện hiệu ứng phân cực phân tử hay hiệu ứng phân cực biến dạng và phân cực định hướng. Trong điện trường, các phân tử có cực có xu hướng hướng các lưỡng cực điện phân tử theo chiều của điện trường, người ta gọi đó là sự phân cực định hướng. Sự phân cực này sẽ tạo thành một dòng điện trong thời gian ngắn (dòng dịch chuyển). Sự phân cực phân tử (phân cực biến dạng) dẫn đến sự thay đổi thực sự về hằng số điện môi và độ thẩm từ của dung dịch, điều đó mở ra khả năng mới về việc nghiên cứu tính chất của dung dịch khi định phân.

1.3. Các thiết bị của phương pháp đo độ dẫn điện:

Trong phương pháp phân tích đo độ dẫn điện, về nguyên tắc người ta thường dùng loại cầu đo điện trở, ví dụ cầu Wheatstone. Điều khác biệt ở đây là người ta không dùng nguồn điện một chiều mà dùng nguồn điện xoay chiều để cấp năng lượng cho cầu làm việc (để tránh hiệu ứng phân cực làm sai lệch kết quả đo). Theo sơ đồ này điện trở cần đo R_x có thể được tính theo công thức:

$$R_x = R_M \cdot \frac{R_1}{R_2} = R_M \cdot \frac{l_2}{l_1} \quad (1.6)$$

Trong đó l_1, l_2 là chiều dài của hai cánh con chạy trên biến trở dây căng, các điện trở R_1, R_2 trên hai phần biến trở dây tỉ lệ với các độ dài l_1, l_2 tương ứng; R_M là điện trở đã biết theo hộp điện trở.

Ngày nay đã có các loại máy đo điện trở làm việc theo sơ đồ cầu cân bằng điện tử với các máy chỉ thị đếm số.

Các dung dịch chất điện li cần đo độ dẫn điện thường được chứa trong các bình đo khác nhau: trong phương pháp đo độ dẫn điện trực tiếp người ta dùng loại bình đo có cấu tạo riêng, các loại điện cực được gắn chặt vào bình đo. Trong phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện, người ta thường dùng loại điện cực nhúng cho phép tiến hành định phân với một loại bình bất kì.

1.4. Các phương pháp phân tích đo độ dẫn điện

1.4.1. Phương pháp đo trực tiếp

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện được sử dụng cho các dung dịch loãng, trong miền mà độ dẫn điện riêng của dung dịch còn tăng theo nồng độ. Trong thực tế người ta thường xác định nồng độ chung của các ion có trong dung dịch mà không thể phân định nồng độ của từng loại ion. Nồng độ ion trong dung dịch, thường được tính theo đồ thị chuẩn, độ dẫn điện riêng được đo theo nồng độ của một ion nào đó đã chọn. Vì độ linh động của các ion thực tế có giá trị bằng nhau nên việc đo độ dẫn điện chỉ cho các thông tin về nồng độ chung của ion trong dung dịch. Tính chọn lọc thấp của phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện có hạn chế việc sử dụng phương pháp này các mục đích thực tiễn.

1.4.2. Phương pháp gián tiếp (chuẩn độ độ dẫn điện)

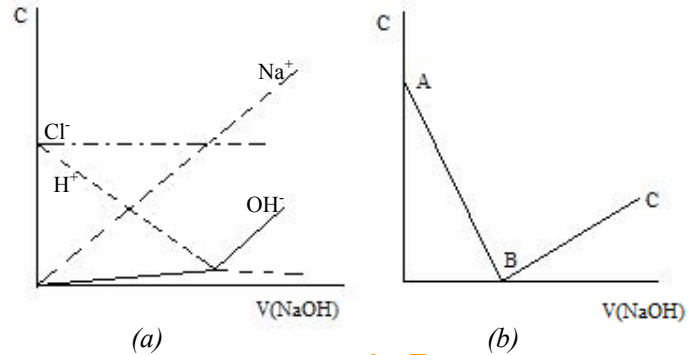
Trái với phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện, phương pháp đo độ dẫn điện gián tiếp được dùng khá phổ biến để xác định điểm tương đương của các quá trình định phân, người ta gọi đó là phương pháp chuẩn (hay định phân) độ độ dẫn điện. Trong phương pháp này, người ta tiến hành đo độ dẫn điện của dung dịch phân tích sau mỗi lần thêm từng phần dung dịch chuẩn vào dung dịch phân tích. Việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân được thực hiện nhờ xây dựng đồ thị hệ tọa độ

Phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện thường được dùng cho các phản ứng phân tích mà trong quá trình xảy ra phản ứng có làm thay đổi đáng kể độ dẫn điện của dung dịch, hay có sự thay đổi đột ngột độ dẫn điện (thường làm tăng đột ngột độ dẫn điện) sau điểm tương đương.

Trong phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện theo thời gian, người ta cho dung dịch chuẩn liên tục hay từng phần nhỏ vào dung dịch phân tích với việc kiểm soát chặt chẽ thời gian. Đồng thời trên đồ thị của băng giấy trên máy tự ghi liên tục hoặc ghi từng điểm theo hệ tọa độ ta được các chỉ số đo của máy – thời gian. Các chỉ số của máy tỉ lệ với độ dẫn điện. Trong trường hợp này nồng độ chất phân tích theo thời gian tiêu tốn cho việc định phân. Bởi vì ở đây tốc độ chảy của dung dịch định phân từ buret vào dung dịch phân tích là không thay đổi và được biết chính xác, thời gian dùng cho việc định phân tỉ lệ với lượng dung dịch chuẩn tiêu tốn cho quá trình định phân. Ý tưởng chuẩn độ độ dẫn điện theo thời gian được ứng dụng chế tạo các loại máy chuẩn độ tự động và đã được sản xuất hàng loạt. Sau đây là vài trường hợp định phân theo phương pháp đo độ dẫn điện.

1.4.2.1. Phương pháp axit bazơ

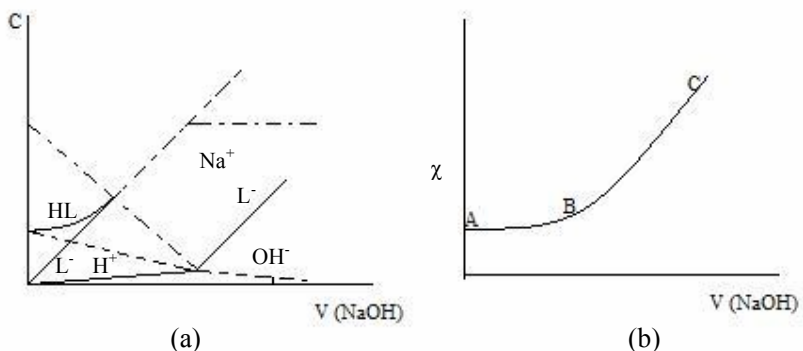
Khi định phân một axit mạnh (ví dụ HCl), bằng bazơ mạnh (ví dụ NaOH) tại một thời điểm bất kì của quá trình định phân trong dung dịch có các ion Na^+ , OH^- , H^+ , Cl^- , còn độ dẫn điện của dung dịch phân tích được xác định bởi nồng độ và độ linh động của các ion. Hình 1.4 phản ánh sự thay đổi nồng độ ion khi định phân. Giá trị C_{Cl^-} thực tế không thay đổi trong suốt quá trình định phân, còn nồng độ Na^+ tăng liên tục. Nồng độ H^+ giảm liên tục đến thực tế bằng không tại điểm tương đương, còn nồng độ ion OH^- thực tế bằng không tại điểm tương đương, sau điểm tương đương lại tăng dần. Độ dẫn điện ở trước điểm tương đương chịu ảnh hưởng



Hình 1.4. a-sự thay đổi nồng độ khi định phân
b-sự thay đổi độ dẫn điện khi định phân

độ dẫn điện do sự giảm $[\text{H}^+]$ và sự tăng độ dẫn điện do sự tăng $[\text{Na}^+]$. Hiệu quả của 2 khuynh hướng này được biểu diễn bằng sự giảm độ dẫn điện của dung dịch ứng với nhánh AB (trên hình 1.4) ở trước điểm tương đương. Sự giảm độ dẫn điện ở trước điểm tương đương do sự giảm $[\text{H}^+]$ (ở 25°C có độ linh động $350 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) vượt quá độ linh động của ion Na^+ ($50 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$). Sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch tăng (nhánh BC), vì trong dung dịch cả nồng độ $[\text{Na}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ (có độ linh động $199 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) đều tăng. Tuy nhiên sự tăng độ dẫn điện ở phần BC chậm hơn sự giảm độ dẫn điện ở phần AB do độ linh động ion Na^+ là gần hai lần nhỏ hơn ion H^+ . Điểm tương đương được xác định bằng điểm gãy trên đồ thị $\chi - V$ (hình 1.4b).

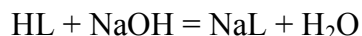
Khi định phân axit yếu HL bằng bazơ mạnh (ví dụ NaOH) tình hình sẽ khác trường hợp trên. Hình (1.5) trình bày sự thay đổi nồng độ các ion trong dung dịch cũng như độ dẫn điện riêng của dung dịch trong



Hình 1.5. Định phân axit bằng bazơ mạnh:
a-sự thay đổi nồng độ khi định phân,
b-sự thay đổi độ dẫn điện khi định phân.

quá trình định phân.

Quá trình định phân xảy ra theo phản ứng:



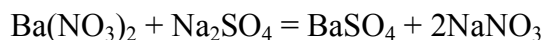
Trong quá trình định phân nồng độ của phân tử axit không phân li dẫn đến thực tế gần bằng không tại điểm tương đương. Lúc bắt đầu quá trình định phân nồng độ L^- thực tế bằng nồng độ H^+ . Trong quá trình định phân nồng độ $[\text{L}^-]$ tăng lên, sau điểm tương đương, nồng độ $[\text{L}^-]$ thực tế không thay đổi. Trong suốt quá trình định phân $[\text{H}^+]$ giảm còn $[\text{Na}^+]$ tăng (hình 1.7a). Độ dẫn điện riêng của dung dịch hơi tăng ở trước điểm tương đương (nhánh AB) vì khi định phân nồng độ của các ion Na^+ và L^- đều tăng, còn nồng độ ion H^+ trong dung dịch axit yếu và muối của nó (hỗn hợp đệm) không lớn, nên việc giảm $[\text{H}^+]$ trong quá trình định phân không gây sự giảm đột ngột độ dẫn điện của dung dịch như khi định phân axit mạnh bằng kiềm mạnh.

1.4.2.2. Phản ứng tạo kết tủa

Dạng đường định phân của phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện dùng phản ứng tạo kết tủa phụ thuộc nồng độ, độ linh động, tính tan của kết tủa tạo thành. Tích số tan T_{ht} của sản phẩm phản ứng càng bé, điểm uốn của đường định phân tại điểm tương đương càng rõ. Với dung dịch có nồng độ 0,1M kết quả phân tích sẽ hoàn toàn phù hợp khi tích số tan của các chất có hai ion (hợp chất khó tan có một cation và một anion) nhỏ hơn hoặc bằng 10^{-5} . Với các chất có độ hòa tan lớn hơn, việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân sẽ rất khó khăn vì đường định phân không có điểm uốn. Điểm uốn trên đường định phân cũng sẽ không rõ nếu nồng độ chất phân tích bé. Ví dụ, khi phân tích dung dịch có nồng độ 10^{-3}M thì điểm uốn trên đường định phân sẽ trở nên không rõ khi hợp chất tạo thành có tích số tan lớn hơn 10^{-9} . Khi đưa vào dung dịch phân tích một dung môi hữu cơ, tính tan của hợp chất khó tan thường giảm nên điểm uốn trên đường định phân sẽ trở nên rõ hơn.

Ảnh hưởng độ linh động của các ion được thể hiện ở độ nghiêng của đường định phân trước điểm tương đương. Nếu độ linh động của các ion trong kết tủa lớn hơn độ linh động của các ion trong thuốc kết tủa, độ dẫn điện của dung dịch phân tích trước điểm tương đương sẽ giảm dần. Còn nếu độ linh động của các ion bằng nhau (các ion của hợp chất kết tủa và các ion của thuốc kết tủa) thì độ dẫn điện của dung dịch sẽ không thay đổi khi định phân. Còn nếu độ linh động của các ion trong thuốc kết tủa lớn hơn các ion trong kết tủa thì độ dẫn điện trước điểm tương đương sẽ tăng dần. Sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch sẽ tăng trong tất cả các trường hợp vì nồng độ ion trong dung dịch tăng dần tại sau điểm tương đương.

Ví dụ việc định phân dung dịch muối tan của bari bằng dung dịch muối sunfat theo phương trình:

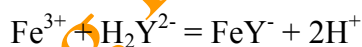


Trước điểm tương đương, độ dẫn điện của dung dịch sẽ hơi giảm xuống vì thay cho $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 63,6$), trong dung dịch xuất hiện một lượng tương đương NaNO_3 ($\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1$), nghĩa là trong dung dịch xuất hiện cation có độ linh động bé hơn (Na^+ thay cho Ba^{2+}). Giọt Na_2SO_4 đầu tiên dư sau điểm tương đương sẽ làm tăng mạnh độ dẫn điện của dung dịch vì sự tăng nồng độ của chất điện li trong dung dịch. Đương nhiên là phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện không hề loại bỏ được nguyên nhân gây sai số vốn có trong phương pháp phân tích dùng phản ứng kết tủa: sai số do hiện tượng hấp phụ của kết tủa tạo thành, hiện tượng chậm kết tủa... là những nguyên nhân gây sự sai lệch điểm tương đương với điểm kết thúc định phân.

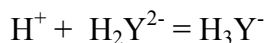
1.4.2.3. Phản ứng tạo phức chất và tạo complexonat

Để phân tích nồng độ các kim loại theo phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện dùng các phản ứng tạo phức chất và complexonat, người ta thường dùng dung dịch các axit, oxiaxit khác nhau (axit oxalic, axit tartaric, axit citric...), các complexon và các ligand khác. Trong trường hợp này, đặc biệt quan trọng có các muối của axit etylenđiamin tetraaxetic (EDTA).

Ví dụ khi định phân Fe^{3+} bằng dung dịch EDTA (Y^{2-}) sẽ xảy ra phản ứng:



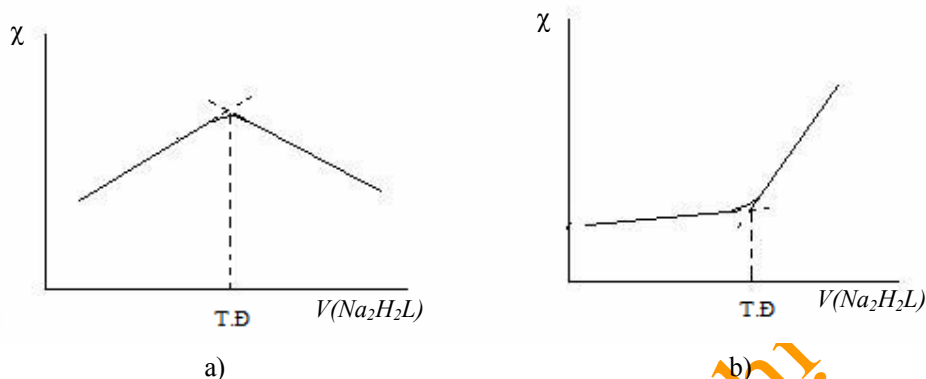
Do kết quả phản ứng tạo complexonat sắt, làm thoát ra ion H^+ nên độ dẫn điện của dung dịch tăng lên. Sau điểm tương đương độ dẫn điện của dung dịch sẽ giảm, vì ion H^+ do phản ứng tạo complexonat để thoát ra lại liên kết với H_2Y^{2-} .



Đường định phân sẽ có dạng như ở hình 1.6a.

Một dạng khác của đường định phân khi chuẩn độ các ion kim loại bằng phản ứng tạo complexonat là trường hợp định phân khi có mặt của dung dịch đệm. Trong trường hợp này ion H^+ thoát ra sẽ tác dụng với cấu tử nhận proton trong dung dịch đệm và hầu như không ảnh hưởng gì đến độ dẫn điện của dung dịch phân tích. Trước điểm tương đương độ dẫn điện chỉ hơi tăng nhẹ chủ yếu do tăng nồng độ

Na^+ , còn sau điểm tương đương độ dẫn điện sẽ tăng nhanh do sự dư dung dịch định phân (hình 1.6b).



Hình 1.6. a- đường định phân Fe^{3+} bằng EDTA b- đường định phân Ca^{2+} bằng EDTA khi có dung dịch đậm

1.4.2.4. Phản ứng oxi hóa khử

Phản ứng oxi hóa khử ít được sử dụng trong phương pháp đo độ dẫn điện vì trong phản ứng oxi hóa khử thường đòi hỏi sự có mặt của nhiều chất điện li. Trong quá trình xảy ra phản ứng oxi hóa khử, nhiều chất điện li tham gia phản ứng một cách không hợp thức và vì vậy rất khó có sự phụ thuộc độ dẫn điện theo quá trình định phân, một cách rõ rệt. Nói chung để có thể áp dụng các phản ứng oxi hóa khử vào chuẩn độ độ dẫn điện đòi hỏi phải không chế điều kiện hết sức chặt chẽ, đó chính là lí do tại sao phản ứng oxi hóa khử ít được sử dụng trong phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện.

1.4.3. Định phân với dòng cao tần

Thiết bị để định phân với dòng cao tần có khác với thiết bị định phân theo phương pháp đo với dòng có tần số thấp. Bình định phân với dòng cao tần được đặt giữa các bản của tụ điện hoặc đặt trong lòng cuộn cảm. Trường hợp đầu người ta gọi là bình điện phân với tụ điện hay điện dung, cũng còn được gọi là bình điện phân kiểu C. Còn trường hợp 2 người ta gọi là bình cảm ứng hay bình kiểu L. Trong bình điện phân với dòng cao tần, các điện cực không tiếp xúc với dung dịch định phân và đó là một trong các ưu điểm nổi bật của phương pháp. Sự thay đổi trong bình đo kết quả của phản ứng định phân sẽ gây ra sự thay đổi trong chế độ hoạt động của máy phát cao tần. Bình định phân cảm ứng kiểu L cũng được mắc vào mạch dao động (đặt vào trong lòng cuộn cảm). Sự thay đổi thành phần dung dịch khi định phân sẽ gây ra sự thay đổi độ cảm ứng của dung dịch và sự thay đổi này có thể được phát hiện nhờ các bộ chỉ thị thích hợp (chỉ số ghi của điện kế, qua bộ xử lí và qua các máy đo hiện số). Trong loại bình điện phân kiểu C, khi định phân sẽ làm thay đổi độ điện môi và làm thay đổi tần số của máy phát cao tần. Đường định phân

theo phương pháp định phân với dòng cao tần được xây dựng theo hệ tọa độ chỉ số máy đo – thể tích dung dịch chuẩn. Nhờ đường định phân này mà người ta xác định được điểm tương đương của quá trình định phân.

1.5. Ứng dụng của phương pháp đo độ dẫn điện

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện rất có hiệu quả khi kiểm tra chất lượng nước cất trong phòng thí nghiệm, nước trong công nghiệp sản xuất dược phẩm, hóa học. Phương pháp cũng được dùng để kiểm tra nước trong quá trình làm sạch nước, đánh giá độ nhiễm bẩn của nước thiên nhiên, nước trong kỹ thuật lò hơi. Điều đặc biệt là với các đầu dò và bộ chỉ thị đơn giản, người ta có thể lắp thẳng máy đo vào đường dẫn nước để kiểm tra trực tiếp, kịp thời.

Người ta cũng đã xây dựng các phương pháp xác định lượng nhỏ C trong thép theo phương pháp đo độ dẫn điện. Nội dung phương pháp là đốt cháy mẫu thép trong dòng oxi, hấp thụ khí CO_2 được tạo ra bằng dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ và đo độ dẫn điện của dung dịch. Với phương pháp này người ta có thể xác định hàm lượng C đến $10^{-2} - 10^{-3}\%$. Hàm lượng C được xác định theo phương pháp đường chuẩn.

Phương pháp đo độ dẫn điện cũng được áp dụng để kiểm tra chất lượng các loại nước uống và các sản phẩm trong công nghiệp thực phẩm.

Ưu điểm của phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện là có độ chính xác khá cao, thiết bị đơn giản, dễ lắp ghép vào các hệ điều khiển tự động trong các ngành sản xuất thích hợp. Nhưng phương pháp đo trực tiếp có một nhược điểm quan trọng là độ chọn lọc kém, điều đó ảnh hưởng đến phạm vi ứng dụng của phương pháp.

Phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện có phạm vi ứng dụng rộng rãi hơn. Với phương pháp này người ta có thể xác định các dung dịch axit, bazơ mạnh đến các nồng độ nhỏ (10^{-4}M). Người ta cũng dễ dàng định phân axit fomic, axit axetic và các axit trung bình khác bằng bazơ mạnh theo phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện. Đường định phân các axit hữu cơ (axit succinic, axit adipic...) khi định phân theo phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện lại có độ uốn rõ hơn khi định phân bằng bazơ mạnh. Có thể định phân các bazơ yếu bằng axit mạnh hoặc axit yếu theo phương pháp đo độ dẫn điện. Ví dụ có thể định phân dung dịch etanolamin bằng axit axetic.

Điều đặc biệt là với phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện người ta có thể phân tích hỗn hợp nhiều cấu tử khi định phân trong môi trường dung môi hữu cơ. Các hỗn hợp dung môi thường dùng là hỗn hợp nước – đioxan, nước – axeton, nước – rượu... Trong các hỗn hợp dung môi này người ta có thể xác định hỗn hợp có 3, 4, 5 cấu tử (ví dụ hỗn hợp $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; $\text{NaOH} + \text{NaBO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{COONa}$...)

Các loại phản ứng khác nhau như phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo complexonat cũng được ứng dụng rộng rãi trong phương pháp chuẩn độ độ dẫn điện để xác định các kim loại và một số anion. Ví dụ, định phân Cl^- bằng AgNO_3 trong dung dịch rượu 90% có thể xác định đến 10microgam Cl^- .

Việc dùng phản ứng tạo complexonat bằng dung dịch EDTA có thể xác định được nhiều ion kim loại như Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} và nhiều cation kim loại khác. Các cation tạo các complexonat rất bền như Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ... có thể được định phân từ môi trường trung tính hoặc axit yếu. Người ta có thể phân tích bằng cách chuẩn độ trực tiếp theo phương pháp đo độ dẫn điện một số ion trong hỗn hợp ion nhiều cấu tử mà không cần tách khi dùng phản ứng tạo complexonat: như có thể định phân ion Fe^{3+} với sự có mặt các ion Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} và nhiều ion khác.

Phương pháp trực tiếp đo độ dẫn điện có sai số phân tích khoảng 1-2% , trong điều kiện đặc biệt sai số phân tích có thể giảm đến $\pm 0,2\%$.

Sai số chuẩn độ độ dẫn điện thường khoảng $\pm 2-3\%$ khi không ổn nhiệt. Khi có ổn nhiệt có thể giảm sai số phân tích.

Trong phương pháp chuẩn với nguồn cao tần người ta cũng dùng các phản ứng axit – bazơ, phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo complexonat làm phản ứng định phân. Phương pháp định phân với nguồn cao tần cũng được thực hiện trong môi trường dung dịch nước lẫn không nước. Đường định phân trong phương pháp chuẩn độ với nguồn dòng cao tần cũng giống như các trường hợp tương ứng khi định phân với nguồn có tần số thấp. Một ưu điểm đặc biệt của phương pháp chuẩn với dòng cao tần là có thể phân tích các dung dịch có tính ăn mòn mạnh vì ở đây điện cực không cần phải tiếp xúc với dung dịch đo mà có thể đặt ở ngoài đường ống có chất lỏng chảy qua và có thể thu nhận thông tin về dòng chất lỏng chảy qua ống dẫn tại thời điểm bất kì. Dùng phương pháp chuẩn với dòng cao tần người ta có thể xác định được các loại dung dịch đục, các nhũ tương, dung dịch các chất màu mà không gặp khó khăn gì.

CHƯƠNG 2

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐO ĐIỆN THẾ

2.1. Đặc điểm chung của phương pháp phân tích đo điện thế

Phương pháp phân tích đo điện thế là phương pháp xác định nồng độ các ion dựa vào sự thay đổi thế điện cực khi nhúng vào dung dịch phân tích. Phương pháp ra đời vào cuối thế kỉ 10 sau khi Nernst đưa ra phương trình Nernst mô tả mối liên hệ giữa thế điện cực với hoạt độ các cấu tử (hay nồng độ các cấu tử) của một hệ oxi hóa – khử thuận nghịch:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Kh}}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}} [\text{Ox}]}{f_{\text{Kh}} [\text{Kh}]} \quad (2.1)$$

Trong đó: E_0 – điện thế oxi hóa – khử tiêu chuẩn của hệ;

R – hằng số khí lý tưởng;

T – nhiệt độ tuyệt đối;

F – số Faraday;

n – số điện tử tham gia trong phản ứng điện cực;

$a_{\text{Ox}}, a_{\text{Kh}}$ – hoạt độ các dạng oxi hóa và dạng khử;

$f_{\text{Ox}}, f_{\text{Kh}}$ – hệ số hoạt độ của các dạng oxi hóa và dạng khử;

$[\text{Ox}], [\text{Kh}]$ – nồng độ các dạng oxi hóa và dạng khử.

Với giả thiết các dung dịch loãng có hệ số hoạt độ của các dạng gần bằng 1 và hoạt độ của các dạng gần bằng nồng độ, ta có thể viết phương trình Nernst ở dạng nồng độ

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} \quad (2.2)$$

Thay các giá trị R, F và chọn $T = 298,15\text{K}$, đổi logarit Neper thành logarit thập phân, ta có thể viết

$$E_x = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} \quad (2.3)$$

Đối với các hệ oxi hóa khử là thanh kim loại (như Ag, Zn, Cd, Hg, Pb...) nhúng vào dung dịch muối có nồng độ C_{Me} thì

$$E_x = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg C_{\text{Me}} \quad (2.4)$$

Nhưng nếu phép đo tiến hành với các dung dịch chứa các ion của cùng một kim loại nhưng ở các mức độ oxi hóa khử khác nhau ví dụ Me^{+m} và Me^{+n} và $m > n$ ta

có thể viết phương trình Nernst dưới dạng

$$E_x = E_0 + \frac{0,059}{m - n} \lg \left[\frac{Me^{m+}}{Me^{n+}} \right] \quad (2.5)$$

Trong trường hợp đầu, người ta dùng điện cực là các thanh kim loại cùng tên với các ion kim loại trong dung dịch; còn trong trường hợp sau người ta dùng điện cực trơ, thường là một thanh kim loại quý như platin (hoặc vàng) nhúng vào dung dịch các ion kim loại. Điện thế của điện cực platin sẽ phụ thuộc tỉ lệ nồng độ của các dạng oxi hóa và dạng khử trong dung dịch.

Các phương trình (2.4), (2.5) là cơ sở cho các phương pháp phân tích đo điện thế. Có hai cách ứng dụng các phương trình này trong hóa phân tích.

Cách thứ nhất là đo thế điện cực nhúng vào dung dịch nghiên cứu. Thế điện cực này phải thay đổi phụ thuộc thành phần của chất phân tích trong dung dịch. Từ điện thế đo được, người ta sẽ tính nồng độ chất nghiên cứu theo các phương trình thích hợp đã dẫn.

Cách thứ hai là phương pháp chuẩn độ điện thế. Nội dung của phương pháp là nhúng một điện cực có thế điện cực thay đổi theo thành phần dung dịch nghiên cứu, rồi tiến hành định phân chất nghiên cứu trong dung dịch bằng một dung dịch chuẩn nào đó. Trong quá trình định phân nồng độ ion nghiên cứu sẽ thay đổi, đưa đến sự thay đổi điện thế trong dung dịch theo một trong các phương trình (2.4) hoặc (2.5). Lúc đầu, sự thay đổi điện thế không lớn, chỉ cần tại gần điểm tương đương, điện thế đo được E_x mới thay đổi đột ngột. Sự thay đổi E_x trong quá trình định phân được biểu diễn ở dạng đồ thị $E - V$ gọi là đường định phân theo phương pháp đo điện thế.

2.2. Thế điện cực

Việc đo thế điện cực trong quá trình phân tích đo điện thế được thực hiện bằng cách đo sức điện động của một pin galvanic có hai điện cực:

- Điện cực chỉ thị là điện cực mà điện thế của nó trực tiếp hoặc gián tiếp phụ thuộc nồng độ chất nghiên cứu;

- Điện cực so sánh là điện cực thứ hai có điện thế ổn định thường là đã biết giá trị điện thế. Đây là điện cực dùng so sánh để đo thế điện cực của điện cực chỉ thị.

2.2.1. Điện cực chỉ thị

Điện thế điện cực chỉ thị phụ thuộc nồng độ nghiên cứu theo phương trình

(2.2). Điện cực chỉ thị đáp ứng một số yêu cầu sau đây: thế điện cực chỉ thị phải lặp lại và thiết lập đủ nhanh. Đối với điện cực chỉ thị thì thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của kim loại đó thì phải thuận nghịch. Điện cực phải có độ bền hóa học để điện cực không tác dụng với các cấu tử khác trong dung dịch nghiên cứu. Trong phương pháp đo điện thế người ta dùng điện cực kim loại và điện cực màng làm điện cực chỉ thị.

2.2.11. Điện cực kim loại loại một: là điện cực được chế tạo từ bản hoặc dây kim loại, nhúng vào dung dịch muối tan của kim loại đó. Các điện cực kim loại chế tạo từ bạc, thủy ngân, cadimi... là thuận nghịch và kết quả lặp lại. Tuy nhiên nhiều kim loại như crom, coban... không cho kết quả lặp lại, điện cực nhôm không thuận nghịch do có lớp oxyt mỏng trên bề mặt điện cực, các loại điện cực như vừa nêu không thích hợp cho phương pháp đo điện thế. Với nhiều điện cực, độ lặp lại sẽ tốt hơn khi dùng hỗn hống kim loại thay cho kim loại tinh khiết. Đó là điện cực hỗn hống. Trong các loại điện cực chỉ thị thì loại điện cực để đo điện thế oxi hóa – khử có vị trí đặc biệt. Người ta thường dùng các kim loại quý như Pt, Au, Ir hay graphite làm điện cực chỉ thị để đo điện thế oxi hóa khử. Thế điện cực của loại điện cực này phụ thuộc tỉ lệ nồng độ dạng oxi hóa và dạng khử của cặp oxi hóa – khử.

2.2.1.2. Điện cực kim loại loại hai: được chế tạo từ các bản hoặc dây kim loại có phủ bên ngoài một lớp muối ít tan của kim loại đó và được nhúng vào muối chứa anion cùng tên trong lớp phủ. Các điện cực calomel, điện cực bạc clorua là điện cực kim loại loại hai. Điện cực kim loại loại hai cũng thường được dùng làm điện cực so sánh.

2.2.1.3. Điện cực màng chọn lọc ion. Điện cực màng chọn lọc ion là một bán pin điện hóa. Trong loại điện cực này, hiệu số điện thế trên mặt ngăn cách của các pha của vật liệu chế tạo điện cực – chất điện li phụ thuộc nồng độ (hay chính xác hơn là hoạt độ) các ion xác định trong dung dịch. Vật liệu chế tạo điện cực là màng chất rắn hoặc là màng chất lỏng có chứa các ion xác định. Khi vật liệu màng tiếp xúc với dung dịch nước các ion có thể chuyển vào dung dịch, hoặc các ion cần xác định có thể chuyển từ dung dịch nước vào màng. Do đó trên bề mặt của màng có điện tích trái dấu với điện tích các ion có trong dung dịch và trên mặt ngăn cách các pha sẽ xuất hiện một hiệu điện thế mà giá trị của hiệu điện thế phụ thuộc hoạt độ các ion trong dung dịch. Như vậy điện cực màng làm việc không phải do phản ứng điện hóa vận chuyển ion mà là do hiệu số điện thế xuất hiện trên bề mặt ngăn cách các pha và sự trao đổi cân bằng dung dịch nghiên cứu với dung dịch phụ ở bên trong màng. Điện cực thủy tinh để đo pH các dung dịch là điển hình của loại điện cực này. Trong những năm gần đây đã xuất hiện nhiều loại điện cực màng chọn lọc ion để xác định hoạt độ (hoặc nồng độ) các ion hoặc để chuẩn độ điện thế. Ví dụ có các loại điện cực để xác định các ion natri, kali, canxi, magie, kẽm, chì, lantan, clo, brom, iot, florua, nitrat, sunfua...

2.2.2. Điện cực so sánh

Yêu cầu của loại điện cực so sánh là phải bền theo thời gian, điện thế phải lặp lại và không thay đổi khi có dòng điện nhỏ chạy qua. Các loại điện cực bạc clorua, điện cực calomel thường được dùng làm điện cực so sánh.

2.2.2.1. Điện cực bạc clorua

Điện cực bạc clorua được chế tạo bằng dây bạc hoặc một bản bạc kim loại có phủ lớp bạc clorua nhúng vào dung dịch KCl. Hoạt độ của ion Ag^+ trong dung dịch này sẽ bằng:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{T_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Trong đó: T_{AgCl} là tích số hòa tan của hợp chất khó tan AgCl

a_{Cl^-} là hoạt độ ion Cl^- trong dung dịch KCl.

Thay giá trị a_{Ag^+} vào phương trình Nernst áp dụng cho điện cực bạc clorua ta có:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{T_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \\ &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln T_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Hai số hạng đầu của (2.6) chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

$$\text{Đặt } E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln T_{\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} \quad (2.7)$$

Thay (2.7) vào (2.6) ta có:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.8)$$

Từ (2.8) ta thấy thế điện cực bạc clorua phụ thuộc hoạt độ ion Cl^- trong dung dịch. Thường người ta hay dùng dung dịch KCl bão hòa làm dung dịch phụ bên trong. Vậy điện thế điện cực loại hai phụ thuộc hoạt độ của anion của hợp chất khó tan phủ lên bề mặt điện cực.

2.2.2.2. Điện cực calomel

Điện cực calomel được chế tạo từ Hg kim loại, calomel (Hg_2Cl_2) và KCl. Điện thế của điện cực này cũng phụ thuộc hoạt độ ion clorua

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.9)$$

$$\text{Với } E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln T_{\text{AgCl}} \quad (2.10)$$

Từ các phương trình (2.8) và (2.10) ta thấy thế điện cực của điện cực bạc clorua và calomel chỉ phụ thuộc hoạt độ của ion Cl⁻ và nhiệt độ.

Sự phụ thuộc thế điện cực của các điện cực vào nhiệt độ thường thông qua sự phụ thuộc các điện thế $E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0$ và $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$ với nhiệt độ. Ví dụ sự phụ thuộc của $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ theo nhiệt độ được mô tả bằng phương trình:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2$$

Còn sự phụ thuộc của $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0$ theo nhiệt độ được biểu diễn theo phương trình:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4}(t - 25)$$

Trong phương pháp phân tích đo điện thế thường người ta không cần biết giá trị của điện thế điện cực so sánh mà điều quan trọng là điện thế của chúng phải không thay đổi. Khi cần biết giá trị chính xác thế điện cực của điện cực so sánh, người ta có thể đo chúng khi so sánh với điện cực hydro tiêu chuẩn ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$). Thông thường để giữ thế điện cực của điện cực bạc clorua và calomel không thay đổi người ta thường chuẩn bị các điện cực này ở điều kiện trong dung dịch KCl bão hòa hay dung dịch KCl 2 mol.l⁻¹.

2.3. Phương pháp đo điện thế

2.3.1. Nguyên tắc

Trong thực tế để đo thế điện cực một điện cực chỉ thị nào đó, người ta ghép nó với một điện cực so sánh chọn trước thành một pin galvanic và đo sức điện động của pin galvanic tạo thành

$$E_X = E_{ss} - E_{ct} + E_{kt} \quad (2.11)$$

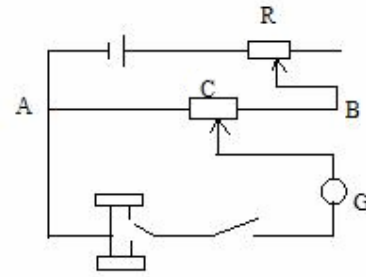
Trong đó: E_X là sức điện động của pin cần đo

E_{ss} là điện thế điện cực so sánh

E_{kt} là điện thế khuếch tán hay còn gọi là điện thế của hợp chất lỏng

2.3.2. Thiết bị đo sức điện động của pin galvanic

Về nguyên tắc, việc đo sức điện động của pin galvanic được đo theo nguyên lí cầu dòng một chiều. Sơ đồ cầu dòng một chiều được cho trên hình 2.1. Theo hình 2.1 nhờ biến trở R, người ta có thể cung cấp cho điện trở dây (chia áp tuyến tính) một điện áp cần thiết. Nhờ con chạy C, ta có thể giáng một điện áp cần thiết để bù sức điện động của điện thế tiêu chuẩn E_{tc} hoặc sức điện động cần đo E_x . Việc đóng E_{tc} hoặc E_x vào mạch đo được thực hiện nhờ bộ chuyển mạch K_1 , còn việc đóng từng thời gian ngắn (bấm nút) được thực hiện nhờ nút bấm K_2 . Khi sức điện động cần đo được bù thì sẽ không có dòng điện chạy qua điện kế G.



Hình 2.1. Sơ đồ thiết bị đo điện thế

Điện áp giáng trên hai đầu dây điện trở dây AB (E_{AB}) theo định luật Ohm sẽ bằng

$$E_{AB} = IR_{AB} \quad (2.12)$$

Trong đó: - I là cường độ dòng điện chạy qua mạch

- R_{AB} là điện trở của đoạn dây AB

Giữa các điểm AC sẽ có điện áp giáng bằng

$$E_{AC} = IR_{AC} \quad (2.13)$$

Vì điện trở dây AB phụ thuộc tuyến tính theo độ dài nên các điện trở của từng đoạn AB, AC sẽ tỉ lệ với độ dài:

$$R_{AB} = Kl_{AB}, R_{AC} = Kl_{AC}$$

K là hệ số tỉ lệ

Theo (2.12) và (2.13) ta có

$$E_{AB} = KI l_{AB}, \quad (2.14)$$

$$E_{AC} = KI l_{AC} \quad (2.15)$$

Từ các phương trình (2.14) và (2.15) ta có

$$E_{AC} = E_{AB} \frac{l_{AC}}{l_{AB}} \quad (2.16)$$

Đề đo điện thế E_x theo sơ đồ trên thì E_x và E_{tc} phải lắp xung đối so với nguồn ngoài. Theo đó khi chuyển mạch K_1 đóng cho E_x thì theo (2.16) ta có

$$E_x = E_{AB} \frac{I_{ACx}}{I_{AB}} \quad (2.17)$$

Còn khi K_1 đóng cho E_{tc} thì:

$$E_{tc} = E_{AB} \frac{I_{ACTc}}{I_{AB}} \quad (2.18)$$

Khi không có dòng điện chạy qua điện kế G thì từ (2.17) và (2.18) ta tìm thấy

$$E_x = E_{tc} \frac{I_{ACx}}{I_{ACTc}}$$

Thiết bị đo điện thế làm việc theo nguyên lí trên đây được gọi là làm việc theo nguyên lí bù trừ. Nhờ các điện thế kế này người ta có thể đo sức điện động có độ chính xác đến 0,1mV. Ngày nay đã có các điện thế kế điện tử làm việc theo cùng nguyên lí nhưng với cầu cân bằng điện tử và bộ chỉ thị hiện số cho kết quả chính xác và phép đo được tiến hành tiện lợi hơn nhiều.

2.3.3. Điện thế khuếch tán

Điện thế khuếch tán E_{kt} là điện thế xuất hiện ở mặt ranh giới của hai dung dịch chất điện li khác nhau hoặc hai dung dịch của cùng một chất điện li nhưng có nồng độ khác nhau. Điện thế khuếch tán xuất hiện do sự phân bố không đều nồng độ cation và anion dọc theo bề mặt ngăn cách của hai dung dịch, do vận tốc khuếch tán của các ion qua mặt ngăn cách khác nhau, hay do gradien nồng độ. Ta thử xét trường hợp các dung dịch của cùng chất điện li nhưng có nồng độ khác nhau. Trong trường hợp đơn giản này, người ta có thể tính gần đúng E_{kt} khi biết độ linh động và nồng độ của các ion. Tuy nhiên trong trường hợp phân tích vật chất thì nồng độ của các ion chưa biết nên không thể tính E_{kt} theo lí thuyết.

Tùy thuộc điện tích của ion, độ linh động của chúng, nồng độ của dung dịch, bản chất của dung môi.. điện thế khuếch tán có thể thay đổi trong giới hạn rộng, từ một phần milivon đến hàng chục milivon hay hơn nữa. Trong thực tế, người ta có thể loại trừ ảnh hưởng của điện thế khuếch tán đến phép đo sức điện động bằng biện pháp dùng cầu muối. Trong biện pháp này việc “tiếp xúc điện” giữa điện cực so sánh và điện cực chỉ thị trong pin galvanic không thực hiện trực tiếp mà qua trung gian nhờ cột dung dịch có nồng độ lớn của một chất điện li có độ linh động gần bằng độ linh động các cation, anion có trong hệ đo, được gọi là cầu muối. Cầu muối hay được dùng là dung dịch KCl bão hòa, đôi khi người ta cũng dùng dung dịch muối NH_4NO_3 hoặc KNO_3 làm cầu muối. Khi làm việc với dung môi không nước người ta dùng cầu muối là dung dịch NaI hay KSCN trong rượu.

2.4. Phương pháp đo điện thế trực tiếp

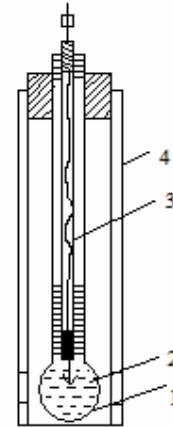
Phương pháp đo điện thế trực tiếp dựa vào việc ứng dụng trực tiếp phương trình Nernst để tính hoạt độ hay nồng độ của ion tham gia phản ứng theo sức điện động của pin galvanic của mạch đo (hay thế điện cực). Trước kia phương pháp được dùng để đo pH dung dịch. Ngày nay với việc xuất hiện phổ biến các điện cực chọn lọc ion, phương pháp đo điện thế trực tiếp đã trở nên phổ biến hơn với tên gọi: phương pháp đo ion hay phương pháp ionometric.

2.4.1. Đo pH

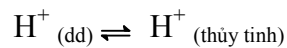
Một số loại điện cực như điện cực hidro, điện cực quinonhidro, điện cực antimon, điện cực thủy tinh... có thể điện cực thay đổi theo nồng độ ion H^+ . Điện cực hidro có cấu trúc công kênh để điện cực làm việc ổn định lại khá phức tạp nên ít có ý nghĩa trong thực tiễn phân tích. Điện cực quinhidron, do nhiều lý do chỉ được sử dụng trong phương pháp chuẩn điện thế các axit bằng bazơ. Để đo pH của các dung dịch, người ta thường sử dụng điện cực thủy tinh.

Điện cực thủy tinh thường có dạng một bình cầu nhỏ có thành mỏng (1). Trong bình cầu chứa dung dịch HCl (hoặc một dung dịch đệm nào đó) (2). Bên trong bình cầu có đặt điện cực bạc clorua (3). Toàn bộ được đặt trong ống bảo vệ (4).

Trước khi làm việc người ta phải ngâm rửa điện cực bằng dung dịch HCl 0,1M. Khi đó ion H^+ của dung dịch HCl sẽ trao đổi với ion Na^+ của màng thủy tinh của điện cực và thiết lập một cân bằng nào đó. Với công việc chuẩn bị này, các proton trên mặt điện cực đã thiết lập một cân bằng xác định với dung dịch và có thể dùng điện cực này làm điện cực chỉ thị để đo pH của các dung dịch. Vậy phản ứng điện cực trên điện cực thủy tinh chính là sự trao đổi các ion H^+ giữa bề mặt điện cực và dung dịch.



Hình 2.2. Điện cực thủy tinh



Nghĩa là ở đây không có sự dịch chuyển điện tử mà là sự dịch chuyển ion. Các ion H^+ trên mặt ngoài của màng sẽ cân bằng với ion H^+ của dung dịch nghiên cứu và trên mặt phân cách sẽ xuất hiện điện thế:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(1)}}{a_{H^+(2)}}$$

Trong đó: - $a_{H^+(1)}$ là hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch nghiên cứu;

- $a'_{H^{(1)}}$ là hoạt độ ion H^+ ở mặt ngoài của màng.

Tương tự, ở mặt ngăn cách phía trong cũng xuất hiện điện thế E_2 :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^{(2)}}}{a'_{H^{(2)}}}$$

với: $a_{H^{(2)}}$, $a'_{H^{(2)}}$ là hoạt độ ion H^+ ở dung dịch bên trong và bề mặt ngoài của màng thủy tinh.

Vậy điện thế tổng cộng trên bề mặt điện cực thủy tinh sẽ bằng:

$$E_M = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^{(1)}} \cdot a'_{H^{(2)}}}{a'_{H^{(1)}} \cdot a_{H^{(2)}}} \quad (2.19)$$

Vì các giá trị $a'_{H^{(1)}}$, $a'_{H^{(2)}}$, $a_{H^{(2)}}$ không đổi nên (2.19) sẽ có dạng:

$$E_M = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^{(1)}} \quad (2.20)$$

Vậy điện thế của màng thủy tinh E_M đặc trưng cho pH của dung dịch nghiên cứu.

Việc đo pH của dung dịch khi dùng điện cực thủy tinh có thể được thực hiện với việc đo sức điện động của hệ.

Hg.Hg₂Cl₂ / KCl/C_{H⁽¹⁾} / thủy tinh / HCl / AgCl.Ag

tức là đo sức điện động của pin galvanic gồm điện cực calomel và điện cực thủy tinh. Sức điện động của pin này bằng

$$E = E_1 - E_2 \quad (2.21)$$

$$\text{Với } E_1 = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^- (1)} \quad (2.22)$$

$$E_2 = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^- (2)} - \ln a_{H^+ (tt)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^{(1)}} \quad (2.23)$$

Thay (2.22) và (2.23) vào (2.21) ta sẽ có:

$$\begin{aligned} E &= [E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 - E_{AgCl/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^- (2)}}{a_{Cl^- (1)}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+ (tt)}] - \frac{RT}{F} \ln a_{H^{(1)}} \\ &= E_{tt}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^{(1)}} \end{aligned}$$

$$\text{hay } E = E_{\text{tt}}^0 + 2,302 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (2.24)$$

$$\text{Với } E_{\text{tt}}^0 = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}(\text{s})}{a_{\text{Cl}^-}(\text{l})} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}(\text{tt})$$

$a_{\text{H}^+}(\text{tt})$ là hoạt độ của ion H^+ trong thủy tinh.

Giá trị E_{tt}^0 được gọi là điện thế không đối xứng (điện thế bất đối), chính hiệu số điện thế giữa hai màng thủy tinh, E_{tt}^0 xuất hiện do tính chất của hai mặt của màng thủy tinh không giống nhau. Người ta có thể đo được E_{tt}^0 bằng thực nghiệm nếu cả hai phía màng đều tiếp xúc với cùng một loại dung dịch. Giá trị E_{tt}^0 cũng phụ thuộc hằng số cân bằng đặc trưng cho loại thủy tinh. Thường người ta không cần xác định giá trị E_{tt}^0 . Thông thường khi sử dụng một máy pH-met (máy đo pH) được sản xuất ở nhà máy, việc loại trừ E_{tt}^0 được thực hiện nhờ chuẩn máy với dung dịch đệm vì thanh pH- met được chia độ trực tiếp theo đơn vị pH.

Một ưu điểm của điện cực thủy tinh là có thể dùng để đo pH trong một phạm vi rộng, cân bằng thiết lập nhanh, có thể xác định pH của cả hệ thống không có tính oxi hóa – khử. Nhược điểm cơ bản của điện cực thủy tinh là dễ bị vỡ.

Vì cân bằng của điện cực thủy tinh thiết lập nhanh, nên điện cực có tốc độ phản hồi đủ lớn. Vì vậy, ngoài việc dùng để đo pH của các dung dịch, người ta có thể dùng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị cho quá trình định phân theo phương pháp đo điện thế các dung dịch axit bazơ.

2.4.2. Điện cực chọn lọc ion và phương pháp đo trực tiếp nồng độ ion

Ưu điểm lớn của loại điện cực thủy tinh là xác định nhanh và chọn lọc hoạt độ của ion H^+ trong dung dịch đã kích thích việc nghiên cứu chế tạo các loại điện cực màng khác có độ nhạy, độ chọn lọc tốt với các ion khác trong dung dịch. Đó là điện cực chọn lọc ion.

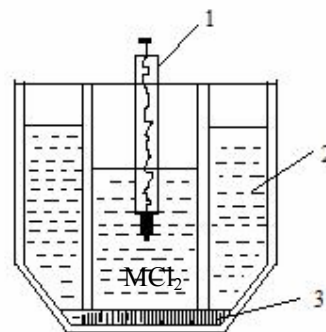
Thế hệ điện cực đầu tiên thuộc loại này cũng là loại điện cực màng thủy tinh có thành phần đặc biệt, loại màng được chế tạo từ các loại thủy tinh chỉ trao đổi với một số ion xác định như Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ ... trong đó chủ yếu người ta dùng loại điện cực nhạy với các ion Na^+ , Li^+ và Ag^+ . Trong loại thủy tinh này có các cation có liên kết không bền và có thể thay thế bằng các ion có trong dung dịch. Ví dụ người ta đưa Al_2O_3 vào thủy tinh với hàm lượng thích hợp, thủy tinh sẽ trao đổi chọn lọc với một số kim loại mà không trao đổi với ion H^+ .

Ví dụ với loại điện cực nhạy với ion Na^+ , ion kim loại Na^+ trong dung dịch sẽ cân bằng với ion natri trong thủy tinh

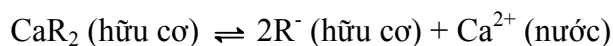
Bên cạnh loại điện cực màng chọn lọc vừa nêu trên, người ta còn dùng một loại màng chế tạo từ các đa tinh thể của các muối xác định (ví dụ LaL_3) hay từ dạng bột nén của các muối (ví dụ Ag_2S). Các loại màng này có độ chọn lọc cao do các nút của mạng lưới chỉ được sắp xếp các ion có điện tích và kích thước xác định. Các loại màng vừa nêu có độ chọn lọc cao với ion F^- và S^{2-} .

Ngày nay người ta còn chế tạo các loại màng là các cấu tử có khả năng trao đổi ion được gắn vào một nền trợ là các polime như cao su silicon, polyetilen, polystyrol, colodiông... Nền polime tạo cho màng có độ bền cơ thích hợp. Tính chọn lọc của màng dựa vào các nhựa trao đổi ion gắn vào nền trợ tương ứng. Loại màng chế tạo theo kiểu này có độ chọn lọc với nhiều loại ion khác nhau tùy thuộc các yếu tố có hoạt tính trao đổi trong màng. Người ta cũng dùng biện pháp khuếch tán các bột mịn của muối ít tan, các chelat (các hợp chất nội phức) vào nền trợ để làm yếu tố hoạt tính trong màng chọn lọc ion. Ví dụ người ta có thể cho khuếch tán AgCl , AgBr vào nền trợ để chế tạo các màng trao đổi ion chọn lọc cho các ion Cl^- , Br^- ...

Ngoài loại màng rắn, trong thực tế người ta còn dùng loại màng lỏng là một hợp chất hữu cơ lỏng không hòa lẫn trong nước. Trong các loại điện cực này dung dịch so sánh phân cách với dung dịch phân tích bằng một lớp ionit lỏng không hòa lẫn với nước nhưng có phản ứng trao đổi chọn lọc với một ion xác định. Ionit lỏng cũng có thể được tẩm vào một màng xốp chế tạo bằng một loại chất dẻo ưa dung môi. Trên hình 2.3 là sơ đồ một điện cực chọn lọc ion dạng màng lỏng. Ở bên trong người ta đặt một điện cực AgCl 1 nhúng vào dung dịch MCl_2 , M là cation cần xác định. Màng xốp 3 một phía tiếp xúc với dung dịch so sánh của điện cực AgCl , phía kia tiếp xúc với dung dịch phân tích. Chất lỏng chứa trong bình 2 gồm có ionit lỏng hữu cơ có nhóm chức axit, bazơ hoặc tạo phức hòa tan trong dung môi không trộn lẫn với nước. Loại điện cực kiểu này thường được dùng để xác định ion Ca^{2+} trong các đối tượng sinh vật (thử chức năng canxi). Trong điện cực này, ionit lỏng là muối canxi của axit ankylphotphoric hòa tan trong điankylphotphat. Dung dịch so sánh ở bên trong tiếp xúc với điện cực là CaCl_2 . Ở một phía của màng trao đổi ion chọn lọc có cân bằng



Hình 2.3. Điện cực chọn lọc ion có màng lỏng



Vì nồng độ ion Ca^{2+} trong dung dịch so sánh không đổi nên thế điện cực sẽ chỉ phụ thuộc nồng độ ion Ca^{2+} trong dung dịch nghiên cứu. Sự phụ thuộc này được

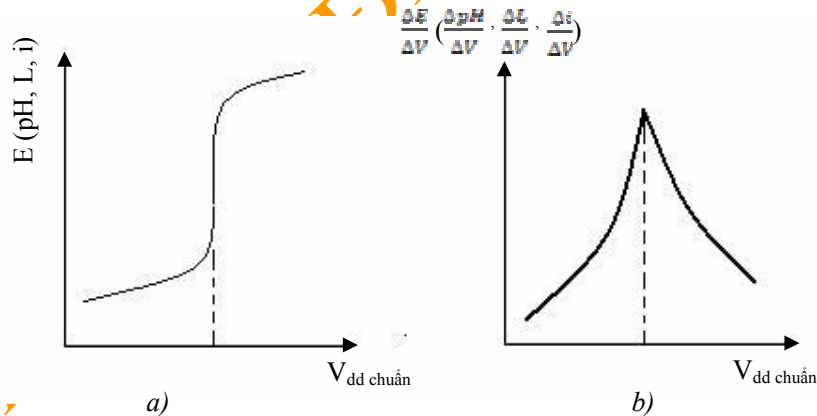
biểu diễn bằng phương trình

$$E = E^0_{\text{màng}} - 0,029 \log a_{\text{Ca}^{++}} \quad (2.25)$$

Dựa vào điện cực chọn lọc ion, người ta đã chế tạo được các loại máy đo trực tiếp ion (ionometer) như kiểu pH – met để đo pH. Điện cực chọn lọc ion thường có vận tốc phản hồi đủ nhanh nên có thể dùng vào mục đích chuẩn độ điện thế.

2.5. Phương pháp chuẩn độ điện thế

Chuẩn độ điện thế là một phương pháp phân tích mà việc xác định điểm tương đương của quá trình định phân được thực hiện bằng cách đo điện thế của dung dịch phân tích trong quá trình định phân. Tại gần điểm tương đương xảy ra sự thay đổi đột ngột của thế điện cực chỉ thị nhờ đó xác định được điểm tương đương. Đương nhiên việc xác định điểm tương đương theo phương pháp chuẩn độ điện thế chỉ được thực hiện khi có ít nhất một cấu tử tham gia phản ứng định phân có tham gia quá trình điện cực. Ví dụ để xác định điểm tương đương của quá trình định phân theo phương pháp axit – bazơ ta dùng điện cực thủy tinh làm điện cực chỉ thị. Để xác định các halogenua ta dùng điện cực bạc clorua. Các phản ứng dùng cho phương pháp chuẩn độ điện thế phải có vận tốc đủ lớn, xảy ra cho đến cùng...



Hình 2.4. a - Đường định phân dạng tích phân; b - Đường định phân dạng vi phân

Để tiến hành phương pháp chuẩn độ điện thế người ta lắp một mạch đo gồm điện cực chỉ thị, dung dịch phân tích – điện cực so sánh. Điện cực so sánh thường dùng là điện cực calomen, điện cực bạc clorua. Để xác định điểm tương đương trong phương pháp chuẩn độ điện thế, người ta thường dựa vào các số liệu thực nghiệm đo điện thế của dung dịch trong quá trình định phân rồi xây dựng trên đồ thị theo hệ trục tọa độ E/V hoặc $\Delta E/\Delta V - V$. Trường hợp đầu người ta gọi là đường tích phân, còn trong trường hợp hai người ta gọi là đường vi phân. V là thể tích dung dịch chuẩn.

Trên hình 2.4 trình bày các kiểu đường định phân trong phương pháp chuẩn độ điện thế. Trong phương pháp chuẩn độ điện thế người ta cũng dùng các phản ứng phân tích thông thường là: phản ứng axit – bazơ, phản ứng oxi hóa – khử, phản ứng tạo phức và complexonate, phản ứng tạo kết tủa.

2.5.1. Trường hợp định phân theo phương pháp axit – bazơ

Trong phương pháp chuẩn độ điện thế dùng phản ứng axit – bazơ, điện cực chỉ thị thường dùng là điện cực thủy tinh.

Khi định phân các axit bằng dung dịch NaOH người ta có thể dùng điện cực quinhidron làm điện cực chỉ thị. Điện cực quinhidron là điện cực bản platin nhúng vào dung dịch quinhidron là hợp chất gồm hai hợp chất quinon và hidroquinon $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. Trong dung dịch quinhidron phân hủy thành cặp oxi hóa khử theo phương trình tạo thành điện cực có điện thế: $Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons QH_2$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg(a_Q \cdot a_{H^+}^2 / a_{QH_2}) \quad (2.26)$$

a_Q và a_{QH_2} là hoạt độ của dạng quinon và hidroquinon tương ứng.

Vì quinhidron có lượng quinon và hidroquinon tương đương nên có thể xem $a_Q = a_{QH_2}$, và phương trình có dạng

$$E = E_0 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

Hay $E = E_0 - 0,059 \text{pH} \quad (2.27)$

Vì vậy thế điện cực quinhidron là hàm tuyến tính theo pH. Thế điện cực của điện cực quinhidron không ổn định khi $\text{pH} > 8$ vì khi $\text{pH} > 8$ hidroquinon dễ bị oxi hóa thành quinon gây sự sai lệch cho chỉ số điện thế điện cực. Vì vậy điện cực quinhidron chỉ được sử dụng khi chuẩn axit bằng NaOH mà không được dùng trong trường hợp ngược lại.

Trong quá trình định phân theo phản ứng axit – bazơ điện cực so sánh thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Với phương pháp chuẩn độ điện thế, người ta có thể xác định các axit trong một hỗn hợp khi hằng số phân li của chúng không khác nhau ít hơn ba bậc. Ví dụ khi định phân hỗn hợp HCl + CH₃COOH. Đường định phân hỗn hợp axit này có hai bước nhảy: bước nhảy thứ nhất ứng với quá trình định phân HCl, bước nhảy thứ hai ứng với quá trình định phân CH₃COOH. Tương tự người ta có thể định phân các axit phân li nhiều nấc khi chúng có các hằng số phân li khác nhau đủ lớn (ví dụ axit cromic, axit photphoric...). Đặc biệt phương pháp này cũng được sử dụng để xác định các hỗn hợp nhiều cấu tử khi dùng dung môi không nước. Ví dụ hỗn hợp axit clohidric và

axit monocloaxetic. Với hỗn hợp hai axit này ta khó thực hiện việc định phân chúng trong môi trường nước nhưng trong môi trường axeton thì đường định phân của chúng có bước nhảy khác nhau đủ rõ cho phép tính được hàm lượng của mỗi axit trong hỗn hợp.

2.5.2. Trường hợp định phân bằng phản ứng oxi hóa – khử

Quá trình định phân có thể được thực hiện với điện cực chỉ thị là kim loại quý nhúng vào dung dịch oxi hóa – khử. Ví dụ điện cực dây Pt. Điện cực chỉ thị cũng có thể là điện cực kim loại loại một thuận nghịch, bền và có tốc độ phản hồi đủ lớn. Điện cực so sánh thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Đường định phân được xây dựng theo hệ tọa độ E/V, $\Delta E/\Delta V - V$ hoặc $pM - V$. V là thể tích dung dịch định phân, E điện thế đo được, $pM = \log[M]$ ([M] nồng độ ion kim loại nghiên cứu).

2.5.3. Trường hợp định phân dùng phản ứng tạo kết tủa

Trong phương pháp này người ta dùng điện cực kim loại, điện cực chọn lọc ion làm điện cực chỉ thị. Điện cực so sánh là điện cực calomel hoặc điện cực bạc clorua. Các điện cực này phải nhạy với ion cần xác định hoặc với thuốc kết tủa. Dùng phản ứng kết tủa người ta có thể xác định các cation Ag^+ , Hg_2^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ... các anion clorua, bromua, iodua, và vài ion khác, có thể xác định các halogenua trong hỗn hợp không cần tách chúng ra khỏi nhau.

2.5.4. Trường hợp định phân theo phản ứng tạo complexon

Trong phương pháp chuẩn độ điện thế dùng phản ứng complexon với complexon III, người ta có thể dùng điện cực kim loại tương ứng làm điện cực chỉ thị. Như khi định phân dung dịch muối đồng người ta dùng điện cực kim loại Cu, khi định phân muối kẽm, người ta dùng điện cực Zn làm điện cực chỉ thị. Người ta cũng có thể dùng các điện cực chọn lọc làm điện cực chỉ thị.

Để định phân theo phương pháp complexon người ta có thể dùng loại điện cực chỉ thị vạn năng Hg/HgY²⁻ hay Au(Hg)/HgY²⁻, trong đó Au(Hg) là hỗn hống vàng. HgY²⁻ là ion thủy ngân complexon. Ví dụ khi định phân ion Ca²⁺ ta có thể lắp mạch đo kiểu: Hg/Hg₂Cl₂, KCl/Ca²⁺, HgY²⁻ (10⁻⁴)/Hg

Ion phức bền thủy ngân complexon HgY²⁻ có $\lg \beta_{HgY^{2-}} = 21,8$; (β là hằng số bền của ion phức HgY²⁻): $HgY^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Y^{4-}$

Thế điện cực Hg được xác định theo

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E_{Hg^{2+}/Hg}^0 + 0,029 \lg[Hg^{2+}] \quad (2.28)$$

hay tính phụ thuộc vào hằng số bền của ion thủy ngân complexon ta có:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,029 \lg \frac{[\text{HgY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] \cdot \beta_{\text{HgY}^{2-}}} \quad (2.29)$$

$\beta_{\text{HgY}^{2-}}$ là hằng số cân bằng bền của ion HgY^{2-} .

Khi định phân ion Ca^{2+} theo phương pháp chuẩn complexon sẽ tạo thành ion complexonat CaY^{2-} với hằng số bền

$$\beta_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]} \quad (2.30)$$

Từ (2.29) ta tính $[\text{Y}^{4-}]$ và thay vào phương trình (2.28) ta có:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,029 \lg \frac{[\text{HgY}^{2-}] \cdot \beta_{\text{CaY}^{2-}}}{[\text{Y}^{4-}] \cdot \beta_{\text{HgY}^{2-}}} + 0,029 \lg [\text{Ca}^{2+}] \quad (2.31)$$

Nồng độ các ion HgY^{2-} và CaY^{2-} tại điểm tương đương thay đổi không đáng kể do đó tổng số hai số hạng đầu có thể xem như không thay đổi và ta có thể viết:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = \text{const} + 0,029 \lg [\text{Ca}^{2+}] \quad (2.32)$$

Từ phương trình ta thấy thế điện cực $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}$ phụ thuộc nồng độ ion Ca^{2+} nghĩa là điện cực nhạy với ion Ca^{2+} do đó đưa đến sự thay đổi đột ngột của điện thế và sẽ có bước nhảy trên đường định phân E – V. Nhờ loại điện cực này, người ta có thể xác định bất kì ion kim loại nào có thể tạo complexonat bền với ion Y^{4-} có hằng số bền bé hơn hằng số bền của HgY^{2-} . Ví dụ các ion Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ... có hằng số bền bé hơn $10^{21,8}$ nên có thể xác định bằng điện cực này theo phương pháp chuẩn độ điện thế.

2.6. Ứng dụng của phương pháp đo điện thế

Cả hai phương pháp đo điện thế trực tiếp và chuẩn độ điện thế đều có ứng dụng rộng rãi trong thực tế phân tích.

Phương pháp đo điện thế trực tiếp quan trọng nhất trong thực tế là việc xác định pH của các dung dịch bằng điện cực thủy tinh cũng như việc xác định một số ion khác nhờ điện cực chọn lọc ion. Dựa vào các điện cực chọn lọc ion, người ta đã chế tạo các máy đo nồng độ ion (ionometer) để đo nồng độ các ion trong dung dịch với độ chọn lọc cao. Người ta đã chế tạo được các loại điện cực chọn lọc ion để xác định các ion Cu^{2+} , Ag^+ , Ag^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , F^{2-} , S^{2-} , O_3^- ... và đã ứng dụng thành công các điện cực này trong các đối tượng công nghiệp và sản phẩm môi trường. Người ta cũng đã thiết kế nhiều bộ cảm biến thích hợp cho việc theo dõi, kiểm tra, điều khiển một số quá trình sản xuất công nghiệp.

Một loại điện cực chọn lọc ion có ý nghĩa thực tiễn quan trọng là điện cực chọn lọc ion canxi, vì ion canxi là ion đóng vai trò quan trọng trong các nghiên cứu về y – sinh lí học, y học điều trị, giúp cho việc bảo vệ sức khỏe, đấu tranh chống lại bệnh tật. Ion canxi có ảnh hưởng đến nhiều hoạt động sống và các quá trình sinh lí (hoạt động của hệ thần kinh, chức năng của men trong cơ thể...) nên việc xác định nhanh và chính xác hàm lượng ion canxi trong các sản phẩm sinh học là hết sức quan trọng và cần thiết.

Việc ứng dụng đo điện thế của dung dịch phân tích để xác định điểm tương đương trong phân tích thể tích (chuẩn độ điện thế) được ứng dụng hết sức rộng rãi trong các quá trình định phân các axit, bazơ, và các muối theo các phương pháp trung hòa, oxi hóa – khử, tạo kết tủa, chuẩn độ phức chất. Phương pháp chuẩn độ điện thế sử dụng các điện cực màng chọn lọc ion: từ điện cực thủy tinh cho đến các loại màng chọn lọc ion đặc thù đã làm tăng độ nhạy, độ chính xác của các phương pháp phân tích thể tích. Đặc biệt, dùng phương pháp chuẩn độ điện thế người ta có thể xác định điểm tương đương của các quá trình định phân các dung dịch đục, dung dịch có màu thẫm. Dùng phương pháp chuẩn độ điện thế người ta còn có thể xác định điểm tương đương các quá trình định phân trong dung môi không nước, là công việc nói chung không thể thực hiện được bằng mắt thường.

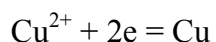
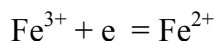
Một thành tựu quan trọng của phương pháp chuẩn độ điện thế là nhờ có độ nhạy và độ chọn lọc cao nên có thể định phân được các dung dịch loãng, có thể xác định được các hỗn hợp phức tạp. Cũng nhờ phương pháp chuẩn độ điện thế, người ta có thể tự động hóa được quá trình phân tích.

CHƯƠNG 3

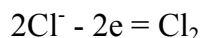
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN VÀ ĐO ĐIỆN LƯỢNG

3.1. Định luật về sự điện phân

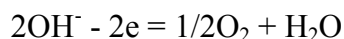
Điện phân là quá trình oxyhoá-khử xảy ra trên bề mặt điện cực dưới tác dụng của dòng điện một chiều. Trên catot (nối với cực âm của nguồn điện) sẽ xảy ra sự khử, thí dụ:



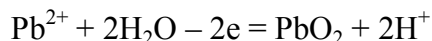
Trên anot (nối với cực dương của nguồn điện) sẽ có sự oxy hóa, thí dụ:



Khi điện phân các muối sunfat, photphat và vài muối khác, trên anot thường không xảy ra sự oxy hóa sunfat hay photphat mà là sự oxy hóa ion OH^-



Trên anot không chỉ xảy ra sự oxy hóa anion mà có thể có sự oxy hóa cation kim loại như ion Pb^{2+} để thành chì đioxit



Định luật cơ bản về sự điện phân mang tên Faraday:

1- Khối lượng các chất thoát ra trên điện cực tỉ lệ với lượng điện chạy qua dung dịch.

2- Khi lượng điện chạy qua dung dịch như nhau thì trên điện cực sẽ thoát ra lượng vật chất tương đương.

Có thể biểu diễn định luật bằng công thức:

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{ItM}{96500} \quad (3.1)$$

trong đó:

m – khối lượng vật chất thoát ra trên điện cực

Q – lượng điện chạy qua dung dịch

M – khối lượng mol đương lượng của các chất

96500 là số Faraday, là lượng điện cần thiết để có thể làm thoát ra một mol đương lượng

I – cường độ dòng điện

t – thời gian điện phân

Đặc trưng quan trọng của quá trình điện phân là hiệu suất dòng bằng tỉ lệ giữa lượng chất thực tế thoát ra trên điện cực và lượng chất cần phải thoát ra trên điện cực tính theo định luật Faraday với phương trình (1.1). Hiệu suất dòng điện θ theo định nghĩa được tính theo hệ thức:

$$\theta = \frac{q_t}{\sum q_i}$$

Trong đó: θ – hiệu suất dòng của phản ứng điện cực

q_i là lượng điện tiêu thụ cho một phản ứng điện cực đã xét

$\sum q_i$ là lượng điện chung chạy qua mạch

Thường thì $\theta < 1$. Muốn có θ càng gần 1 ta phải chọn điều kiện để không xảy ra các phản ứng phụ cũng như hạn chế đến mức thấp nhất hiệu ứng nhiệt của dòng điện (theo định luật Ohm)

3.2. Điện thế phân hủy và quá thế

Theo định nghĩa, điện thế phân hủy là sức điện động bé nhất của nguồn ngoài cần đặt vào hai điện cực của bình điện phân để sự điện phân xảy ra liên tục trong một số điều kiện nào đó.

Điện thế phân hủy phải lớn hơn suất điện động của pin galvanic thuận nghịch do hệ thống cực bình điện phân tạo ra. Điện thế dư này gây ra do nhiều nguyên nhân. Một trong các nguyên nhân là do điện trở R của bình điện phân

Theo định luật Ohm ta có:

$$I = \frac{E'_{ch} - E_N}{R}$$

Hay $E'_{ch} = IR + E_N$

Trong đó: I – cường độ dòng , A

E'_{ch} - điện thế chung đặt vào hai cực bình điện phân, V

E_N – sức điện động của pin Galvanic tính theo phương trình Nernst, V

Tuy nhiên để sự điện phân xảy ra liên tục thì ta cần đặt vào điện cực của bình điện phân điện thế $E_{ch} > E'_{ch}$ vừa tính. Sự gia tăng thế đặt vào 2 điện cực để quá trình điện phân xảy ra liên tục được gọi là quá thế:

$$E_{ch} = E_N + IR + \eta \quad (3.2)$$

Trong đó: E_{ch} – giá trị thực của suất điện động của nguồn ngoài đặt vào hai cực để sự điện phân xảy ra liên tục,

η – quá thế

Quá thế phụ thuộc bản chất của điện cực, các thành phần của phản ứng điện cực, trạng thái bề mặt của điện cực, điều kiện tiến hành điện phân (mật độ dòng, nhiệt độ). Người ta tìm thấy rằng điện cực có bề mặt nhẵn bóng có quá thế lớn hơn các điện cực có bề mặt nhám, ráp; quá thế khi thoát kim loại bé hơn khi thoát khí. Mật độ dòng điện tăng quá thế tăng, nhiệt độ tăng thì quá thế giảm...

Nguyên nhân cơ bản của quá thế là tính không thuận nghịch của quá trình trên các điện cực khi tiến hành điện phân. Trong trường hợp sản phẩm điện phân là chất khí, có hiệu ứng phụ là sự làm chậm do tạo phân tử khí. Điện thế đặt vào hai cực khi tiến hành điện phân bằng hiệu số điện thế anot và catot.

$$E_{ch} = E'_a - E'_k + IR$$

hay $E_{ch} = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) + IR \quad (3.3)$

Trong đó: E_a – điện thế anot

E_k – điện thế catot

η_a, η_k – quá thế anot và quá thế catot

Các điện thế E_a, E_k là thế điện cực catot và thế điện cực anot. Ta có thể tính E_a theo phương trình Nernst. Dựa vào (3) ta có thể tính E_{ch} của một quá trình điện phân. Thí dụ ta tính E_{ch} khi điện phân dung dịch $CdSO_4$ $10^{-6}M$ ở nồng độ $[H^+] = 1$ mol.ion/l

Biết $E_{0Cd^{2+}/Cd} = -0,4V$, $E_{0O_2/H_2O} = 1,23V$. Các quá thế $\eta_a = 0,4V$, $\eta_k = 0$. Ta có E_{ch} của quá trình được tính như sau:

$$E_k = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cd}^{2+}]$$

$$= -0,4 + 0,059 \lg 10^{-6} = -0,57\text{V}$$

$$E_a = 1,23\text{V}$$

$$\text{Vậy } E_{\text{ch}} = (E_a + \eta_a) - (E_k + \eta_k) = (1,23 + 0,4) - (-0,57 + 0) = 2,20\text{V}$$

Vậy để thực hiện quá trình điện phân CdSO_4 trong điều kiện đã nêu, ta phải đặt vào hai cực bình điện phân một điện thế lớn hơn 2,20V.

Trên đây chúng ta vừa trình bày phương pháp tính điện thế phân hủy để các sản phẩm phản ứng bắt đầu thoát ra trên điện cực nói chung. Khi sản phẩm thoát ra trên điện cực là các kim loại người ta gọi đó là thế thoát kim loại. Trong quá trình điện phân, một tham số mà người ta hết sức chú ý là thế thoát hydro trên các điện cực trong quá trình điện phân. Thế thoát Hydro rõ ràng phụ thuộc thế điện cực hydro và quá thế hydro trên điện cực kim loại đó.

Thế điện cực hydro được tính theo hệ thức:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_0 + 0,059 \lg[\text{H}^+]$$

Còn quá thế hydro có phụ thuộc pH của dung dịch phân tích trên từng loại điện cực.

Thí dụ ta có thể tính thế điện cực hydro ở môi trường trung tính (pH = 7)

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + 0,059 \lg 10^{-7} = -0,413\text{V}$$

ở môi trường 1M NaOH sẽ là:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + 0,059 \lg 10^{-14} = -0,862\text{V}$$

Quá thế hydro trên các điện cực cũng phụ thuộc pH của dung dịch.

Bảng 3.1 trình bày sự phụ thuộc quá thế hydro trên một số điện cực theo vài giá trị pH của dung dịch

Bảng 3.1. Sự phụ thuộc quá thế hidro theo pH của dung dịch

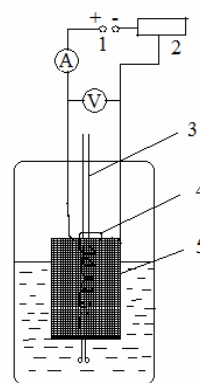
Điện cực	Quá thế hidro, V		
	Dung dịch axit	pH = 7	pH = 14
Pt	0,0	0,4	0,8
Ni	0,21	0,61	1,01
Cu	0,25	0,65	1,05
Bi	0,388	0,788	1,188
Pd	0,48	0,88	1,28
Sn	0,54	0,94	1,34
Pb	0,65	1,05	1,45
Zn	0,70	1,10	1,50
Hg	0,78	1,10	1,58

3.3. Phương pháp phân tích bằng quá trình điện phân:

3.3.1. Sơ đồ thiết bị điện phân:

Việc tạo các kết tủa bằng các quá trình xảy ra trên các điện cực của thiết bị điện phân thường được sử dụng vào việc tách và phân tích các chất theo phương pháp đo khối lượng. Trong quá trình phân tích, chất phân tích được tách định lượng từ dung dịch phân tích nhờ phản ứng điện kết tủa trên các điện cực. Theo khối lượng của kim loại hoặc oxit kim loại tách ra ta xác định được hàm lượng nguyên tố cần phân tích có trong mẫu nghiên cứu. Sơ đồ thiết bị điện phân được trình bày trên hình 1.

Để có được nguồn điện một chiều cung cấp cho bình điện phân, người ta có thể dùng bộ nắn dòng xoay chiều hay một ắc quy 1 có điện dung đủ lớn. Điện trở con chạy 2 cho phép ta giảm điện thế cần thiết cho bình điện phân, điện áp giảm vào bình điện phân được đo bằng von kế V, cường độ dòng chạy qua mạch được đo bằng đồng hồ đo dòng A. Kim loại được thoát ra ở catot 4 (nếu là sản phẩm phân cực catot). Catot 5 là điện cực lưới platin,



Hình 3.1. Sơ đồ bình điện phân

còn anot là điện cực dây xoắn hoặc điện cực bản platin. Khi cho thoát oxit kim loại thì cần phải thay đổi vị trí của điện cực: điện cực lưới sẽ là anot còn điện cực xoắn là catot. Trong quá trình điện phân, phải khuấy dung dịch bằng máy khuấy cơ học hoặc máy khuấy từ 3.

Phân tích điện khối lượng có thể xem là một trong các dạng phân tích khối lượng. ở dạng phân tích này các điện trở đóng vai trò như thuốc thử. Kết tủa kim loại hoặc oxit kim loại thu được bằng phương pháp điện kết tủa là dạng kết tủa và dạng cân.

Yêu cầu quan trọng nhất đối với dạng kết tủa là phải có độ hòa tan bé và tinh khiết. Đối với phương pháp phân tích điện khối lượng các yêu cầu này được thực hiện một cách lí tưởng, bởi vì đa số các kim loại và oxit kim loại thực tế không tan trong nước, còn khi tách kim loại hay oxit kim loại bằng phương pháp điện phân hầu như không có hiện tượng cộng kết hoặc có thể ngăn ngừa cộng kết bằng cách chọn điều kiện điện phân. Kết tủa kim loại hay oxit kim loại thu được rất dễ rửa và dễ cân.

3.3.2. Tách bằng phương pháp điện phân

Nếu cần phải phân tích dung dịch có chứa hỗn hợp nhiều ion mà không muốn tách chúng ra khỏi nhau bằng một quá trình tách khác, ta có thể tách chúng bằng quá trình điện phân với sự khống chế chặt chẽ điện thế giáng vào hai cực của bình điện phân. Để làm được việc đó ta cần đưa vào sơ đồ một điện cực phụ có điện thế không đổi (thí dụ điện cực calomel) và sơ đồ được điều khiển nhờ một cấu trúc điện tử, cấu trúc này liên quan đến trạng thái làm việc của điện cực phụ. Để làm được việc đó ngày nay người ta dùng một thiết bị là potentionstat.

Để đi đến kết luận có thể tách được hay không tách được hai kim loại ra khỏi nhau bằng phương pháp điện phân, ta có thể dựa vào cách tính sau đây,

Giả sử cần tách hai kim loại Cu và Zn ra khỏi nhau từ dung dịch các muối sunfat nồng độ 0,1M. Điện thế tiêu chuẩn $E_{0Cu^{2+}/Cu} = 0,345V$, $E_{0Zn^{2+}/Zn} = - 0,764V$. Để biết các điện thế cần khống chế nhằm đạt được yêu cầu tách hai kim loại, ta có thể tính toán dựa vào phương trình Nernst.

Để có thể tách Cu khỏi dung dịch bằng phương pháp điện kết tủa ta cần có thể catot:

$$E_{0Cu^{2+}/Cu} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,316V$$

Và để tách Zn ta cần có thể catot:

$$E_{\text{OZn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,764 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,793\text{V}$$

Việc tách Cu được xem là hoàn toàn nếu nồng độ ion Cu^{2+} còn lại trong dung dịch là 10^{-6}M hoặc bé hơn. Dựa vào đó ta có thể tính điện thế catot cần thiết để tách hoàn toàn Cu sẽ là:

$$E_{\text{OCu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = 0,171\text{ V}$$

Tức lúc điện thế catot chưa đủ để Zn kết tủa lên điện cực. Vậy vấn đề có thể dùng phương pháp điện phân để tách Cu khỏi dung dịch có Zn^{2+} đã được khẳng định.

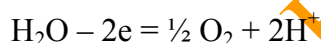
Ta có thể thử tìm nồng độ ion Cu^{2+} còn lại khi bắt đầu kết tủa Zn kim loại trên catot:

$$-0,793 = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{Từ đó } \lg [\text{Cu}^{2+}] = \frac{-0,793 - 0,345}{0,029} = -39 \rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-39}\text{M}$$

Điều đó khẳng định đã tách được hai kim loại ra khỏi nhau.

Mặt khác trên anot sẽ thoát ra khí oxi theo phản ứng



Thế điện cực anot ở $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ có thể tính theo phương trình Nernst

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,059 \lg 1 = 1,23$$

Quá thế oxi trên điện cực platin trơn với mật độ dòng $0,001\text{A}/\text{cm}^2$ là $0,78\text{V}$ và quá thế sẽ tăng khi mật độ dòng tăng. Điện thế anot có tính cả quá thế sẽ là:

$$1,23 + 0,78 = 2,01\text{ V}$$

Hiệu số điện thế để có thể tách hoàn toàn Cu có thể tính phương trình 3:

$$E_{\text{ch}} = 2,010 - 0,171 = 1,840\text{ V}$$

Ta cũng có thể tính điện thế bắt đầu thoát hidro trên catot. Vì sau quá trình điện phân trên điện cực platin sẽ có Cu kim loại bám vào, theo số tay hóa lí ta có thể

tìm thấy quá thế hidro trên điện cực Cu ở $[H^+] = 1M$ là $-0,94 V$. Ta có thể tính điện thế thoát hidro theo 3 sẽ là:

$$E_{ch} = 2,01 - (-0,94) = 2,95 V$$

Do đó trong điều kiện kết tủa định lượng Cu ($E \approx 1,8 - 2,0V$) việc thoát hidro sẽ không xảy ra.

Để ngăn ngừa việc thoát hidro trên catot do sự thay đổi ngẫu nhiên điện thế, đặc biệt ở cuối quá trình điện phân hay do nguyên nhân nào đó, người ta đưa vào dung dịch phân tích khi điện phân tách Cu, một ít axit nitric. Trên catot NO_3^- có thể bị khử đến NO_2^- ($E_{0NO_3^-/NO_2^-} = 0,94V$) hay NH_4^+ ($E_{0NO_3^-/NH_4^+} = 0,87V$). Sự khử ion NO_3^- sẽ xảy ra ở điện thế:

$$E_{ch} = 2,01 - 0,90 = 1,1V$$

Do đó khi trong dung dịch có NO_3^- , trên catot sẽ không thoát ra hidro. Các chất đưa vào dung dịch để ngăn ngừa các quá trình điện cực không mong muốn, được gọi là chất khử cực. trong trường hợp xác định Cu, ion NO_3^- là chất khử cực chống thoát hidro trên catot.

Các kết quả tính toán tương tự cũng chứng minh rằng việc tách các kim loại bằng phương pháp điện phân có thể thực hiện được nếu hiệu các điện thế tiêu chuẩn khác nhau cỡ $0,2 - 0,3 V$ trở lên. Tiêu chuẩn này cho phép dựa vào điện thế tiêu chuẩn để phán đoán khả năng tách các kim loại khỏi nhau với một cặp kim loại bất kì nào đó. Thí dụ, ta có thể tách Ag ($E_{0Ag^+/Ag} = 0,794 V$) khi có mặt Bi ($E_{0Bi^{3+}/Bi} = -0,76 V$); Cu ($E_{0Cu^{2+}/Cu} = 0,345 V$) và nhiều kim loại khác. Nhưng không thể thực hiện việc tách Ag khỏi Hg ($E_{0Hg^{2+}/Hg} = 0,850 V$). Ta có thể tách Cu khi có mặt Zn ($E_{0Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$), Cd ($E_{0Cd^{2+}/Cd} = -0,403 V$) và Pb ($E_{0Pb^{2+}/Pb} = -0,126 V$). nhưng nếu để tách Cu khỏi Bi, ta phải kiểm tra chặt chẽ thế catot khi điện phân.

Sự thay đổi pH hay việc đưa vào dung dịch chất tạo phức sẽ gây ảnh hưởng lớn đến thế điện cực. Việc ứng dụng các yếu tố này sẽ giúp ta mở rộng khả năng tách và phân li các chất bằng phương pháp điện phân. Thí dụ khi điện phân Co và các kim loại có $E_0 < 0$, việc thoát hidro từ môi trường axit sẽ cản trở việc tách. Khi giảm độ axit của dung dịch khả năng thoát hidro trên catot sẽ giảm đi và về nguyên tắc có thể thực hiện điện phân tách được nhiều kim loại. Ta thử tìm với giá trị nào

của pH, ta có thể điện phân tách Niken. Việc kết tủa hoàn toàn niken sẽ đạt được khi

$$E = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{z} \lg 10^{-6} = -0,288 + 0,029 \lg 10^{-6} = -0,402\text{V}$$

Để với điện thế này không thoát hydro trên catot thì pH của dung dịch phải là:

$$-0,402 = 0 + 0,059 \lg[\text{H}^+]$$

$$\rightarrow \lg[\text{H}^+] = -7$$

Nghĩa là với pH > 7 thì hydro không thoát ra trên điện cực và ta có thể thực hiện việc tách định lượng niken bằng phương pháp điện phân. Tuy nhiên thực tế việc điện phân niken được thực hiện trong dung dịch phức amoniac. Nhưng việc tạo phức amoniac lại làm thế điện của của niken chuyển về phía âm hơn. Để ngăn ngừa việc thoát hydro, ta lại phải tiếp tục tăng pH của dung dịch. Điện thế tiêu chuẩn niken trong dung dịch amoniac sẽ bằng:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Ni}} &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - 0,029 \lg \beta_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}}, \lg \beta_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 10^{8,01} \\ &= -0,228 - 0,029 \cdot 8,01 = -0,460 \text{ V} \end{aligned}$$

Điện thế để tách hoàn toàn niken từ dung dịch amoniac sẽ dịch chuyển về miền âm hơn và: $E_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Ni}} = -0,460 + 0,029 \lg 10^{-6} = -0,634 \text{ V}$

Từ đó ta tìm được nồng độ ion hydro tại đó không thoát hydro ở catot khi điện phân sẽ là:

$$\lg[\text{H}^+] = \frac{-0,634}{0,059} = -11 \text{ hay pH} \approx 11$$

Trong dung dịch NH₄OH 1M pH sẽ là 11,5. Do đó với dung dịch phân tích có nồng độ NH₄OH 1M thì việc điện phân niken sẽ không có hydro thoát ra và sẽ thực hiện tốt việc tách niken bằng phương pháp điện phân.

Vậy sự thay đổi thế điện cực khi có chất tạo phức là một biện pháp để điều khiển phản ứng điện cực có hiệu quả. Việc điều chỉnh cẩn thận pH của dung dịch cũng như chọn chất tạo phức, nồng độ chất tạo phức thích hợp sẽ cho phép tạo điều kiện để tách các kim loại có điện thế tiêu chuẩn tương đối gần nhau. Thí dụ với hỗn hợp có 4 ion Cu²⁺, Bi³⁺, Pb²⁺, Sn²⁺ trong dung dịch tactrat trung tính với điện thế -

0,20V, - 0,40V, và -0,60V ta có thể cho thoát ra liên tiếp trên catot và cân các kim loại Cu, Bi, Pb. Sau đó axit hóa dung dịch để phá hủy phức của Sn rồi mới điện phân Sn.

Khi tiến hành tách một kim loại từ dung dịch, thường người ta có thể dùng loại thiết bị đơn giản, không cần phải duy trì điện thế một cách chặt chẽ. Khi cần người ta có thể dùng chất tạo phức để liên kết với ion cản trở thành phức bền, phức không bị khử điện hóa trong điều kiện phân tích. Phương pháp điện phân khối lượng thường dùng để xác định Cu từ dung dịch axit sunfuric có mặt lượng nhỏ axit nitric, xác định Ag và Cd từ dung dịch xianua, niken từ dung dịch amoniac...

3.3.3. Điện phân với catot thủy ngân

Nét đặc biệt của quá trình điện phân với catot thủy ngân là có quá thế hydro lớn và có thể tạo hỗn hống với nhiều kim loại. Quá thế trên điện cực thủy ngân vượt quá 1V, vì vậy khi điện phân với catot có thể làm thoát ra nhiều kim loại mà khi điện phân với điện cực platin hoặc điện cực khác không thể thực hiện được.

Khi điện phân trên catot thủy ngân sẽ cho thoát ra các kim loại Bi, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt và nhiều kim loại khác, tất cả 20 nguyên tố. Các kim loại như Al, V, U, Ti và vài kim loại khác không thoát ra trên điện cực thủy ngân. Vậy khi điện phân với catot thủy ngân, ta có thể tách lượng lớn Fe, Cr, Cu khỏi V, Ti và một số nguyên tố khác. Điều đó cho phép làm đơn giản và phân tích nhanh một số đối tượng khoáng vật, quặng hợp kim...

3.3.4. Phương pháp nội điện phân

Trong phương pháp nội điện phân không cần dùng nguồn điện bên ngoài. Ở đây người ta dùng cách cho kim loại có thế điện cực dương thoát ra từ dung dịch muối của nó bằng kim loại có thế điện cực âm hơn. Một bản kim loại ít quý dùng làm anot được nối với catot platin. Kim loại quý hơn (có thế điện cực dương hơn) so với kim loại làm anot sẽ bám vào điện cực platin. Khi hàm lượng kim loại phân tích bé, việc kết tủa kim loại trên với catot platin không có gì phức tạp. Nhưng khi nồng độ chất nghiên cứu lớn, bên cạnh việc kết tủa trên catot, cũng có thể kim loại thoát ra trên anot. Để loại trừ hiện tượng này người ta có thể phủ anot bằng một màng mỏng colodiông hoặc ngăn cách anot và catot bằng một màng xốp.

Một thành tựu quan trọng của phương pháp nội điện phân là có thể thực hiện việc tách rất tinh vi, vì trên catot platin chỉ cho thoát ra kim loại “quý hơn” kim loại làm anot.

Thí dụ nếu dùng Pb làm anot thì trên catot platin chỉ thoát ra các kim loại có điện thế tiêu chuẩn âm hơn điện thế tiêu chuẩn cặp Pb^{2+}/Pb ($E_{0Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$).

Bằng cách thay đổi anot, người ta có thể tách các kim loại có điện thế tiêu chuẩn gần nhau. Một ưu điểm khác của phương pháp là thiết bị dùng cho việc tách hết sức đơn giản, có thể thực hiện ở bất kỳ phòng thí nghiệm nào.

Sau khi tách được kim loại, người ta có thể cân catot platin để tính hàm lượng kim loại nghiên cứu. Nếu khối lượng kết tủa quá bé, việc cân kết tủa không đủ chính xác ta có thể hòa tan kim loại trong dung môi thích hợp, sau đó phân tích kim loại trong dung dịch bằng các phương pháp thích hợp. Vậy ta có thể dùng phương pháp nội điện phân như một biện pháp vừa để tách vừa để làm giàu. Vì sau khi tách trên catot platin ta có thể hòa tan kim loại đã tách bằng một thể tích nhỏ dung môi

3.4. Phương pháp đo điện lượng

Phân tích đo điện lượng là phương pháp phân tích dựa vào việc đo lượng điện tiêu tốn cho phản ứng điện hóa (khử hay oxi hóa) với điều kiện để hiệu suất dòng đạt 100%.

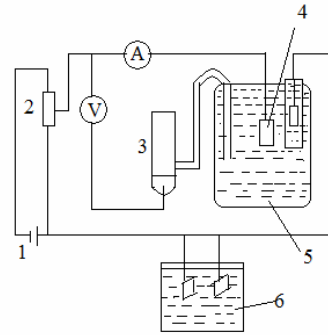
Có hai phương pháp phân tích đo điện lượng: phương pháp trực tiếp và phương pháp chuẩn đo điện lượng. Trong phương pháp phân tích đo điện lượng trực tiếp chất phân tích trực tiếp bị biến đổi điện hóa trong bình phân tích đo điện lượng. Trong phương pháp chuẩn đo điện lượng, chất phân tích tác dụng trực tiếp với thuốc thử định phân, thuốc thử định phân lại được sản sinh ra từ bình đo điện lượng khi điện phân một dung dịch đặc biệt đã chọn.

3.4.1. Phân tích đo điện lượng với việc kiểm tra điện thế

Phương pháp đo điện lượng kiểm tra điện thế hay phương pháp potentiationstat được sử dụng rộng rãi trong phương pháp đo điện lượng trực tiếp. Sơ đồ thiết bị phương pháp đo điện lượng với việc kiểm tra điện thế được trình bày trên hình 3.2.

Điện thế từ bình ắc quy 1 được đặt vào điện cực 4 của bình điện phân qua phân áp 2. Điện thế điện cực được đo bằng milivonmet hay điện thế kế. Cường độ dòng điện được đo bằng đồng hồ đo ampe. Lượng điện tiêu tốn cho quá trình được đo bằng máy đo culong 6. Trong các loại thiết bị hiện đại, nguồn điện được cung cấp từ nguồn ổn áp bằng thiết bị điện tử, đó là các potentiationstat là một loại thiết bị chuyên dụng, có thể đặt các điện thế chính xác đến $\pm 10mV$ trong phạm vi $-2,5V$ đến $+2,5V$. Điện thế của các điện cực làm việc được giáng nhờ đường cong phân cực $I - V$ trong miền đạt được dòng giới hạn.

Điện cực làm việc trong bình phân tích đo điện lượng thường là điện cực bằng platin hoặc thủy ngân. Đôi khi người ta cũng dùng cực vàng, cực bạc, cực graphite làm cực làm việc. Điện cực phụ được chế tạo bằng cùng loại chất liệu. Điện cực làm việc và điện cực phụ phải cách biệt nhau, chúng được tiếp xúc điện với nhau qua màng xốp. Điện cực so sánh 3 thường là điện cực calomel hay điện cực bạc clorua. Lượng điện tiêu tốn cho các phản ứng điện hóa có thể được đo bằng bộ phân tích dòng, bằng máy đo culong hay bằng tính toán.



Hình 3.2. Sơ đồ thiết bị đo điện lượng khi kiểm tra điện thế

Máy đo culong được mắc nối tiếp vào hệ thống và cường độ dòng chạy qua máy đo cũng chính là cường độ dòng chạy qua dung dịch phân tích. Do đó trong một khoảng thời gian xác định, lượng điện chạy qua máy đo cũng chính là lượng điện qua dung dịch phân tích. Trong các máy đo điện lượng, người ta thường dùng một phản ứng điện hóa học đã biết và có hiệu suất dòng là 100%. Do đó việc đo điện lượng qua máy chính là đo sản phẩm của phản ứng điện hóa nói trên trong thời gian dòng chạy qua.

Có nhiều kiểu máy đo điện lượng. có máy đo điện lượng dựa vào đo thể tích khí thoát ra do phản ứng điện hóa trên điện cực gọi là máy đo điện lượng kiểu khí. Có loại máy đo điện lượng lại dùng cách đo khối lượng chất rắn thoát ra trên điện cực. Thí dụ có loại máy đo điện lượng dựa vào khối lượng Cu thoát ra khi điện phân dung dịch CuSO_4 , có loại dùng cách đo khối lượng Ag trong quá trình điện phân dung dịch AgNO_3 .

Đôi khi thao tác cân các kim loại thoát ra ở catot (thí dụ Cu hay Ag) được thay bằng quá trình hòa tan anot nhờ dòng một chiều. Khi biết thời gian hòa tan và cường độ dòng, theo công thức (3.1) người ta tính được kim loại thoát ra. Phương pháp vừa mới đề xuất tuy không hoàn toàn tốt, nhưng tiết kiệm được thời gian mà kết quả cũng không sai lệch.

Khi phân tích đo điện lượng trực tiếp, thí dụ Sn (IV) hay Fe(III), trong bình phân tích sẽ xảy ra phản ứng khử $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ và $\text{Sn(IV)} \rightarrow \text{Sn(II)}$. Khi nồng độ ion bị khử giảm thì cường độ dòng chạy qua mạch giảm. Sự giảm cường độ dòng tuân theo quy luật:

$$I_t = I_0 e^{-Kt} \quad (3.4)$$

Trong đó: I_t – cường độ dòng tại thời điểm t ,

I_0 – cường độ dòng ban đầu

K – hằng số phụ thuộc hệ số khuếch tán, diện tích bề mặt của cực và một số yếu tố khác

Dựa vào phương trình (3.4) ta có thể tính lượng điện Q tiêu tốn cho quá trình biến đổi điện hóa chất nghiên cứu và:

$$Q = \int_0^{\infty} I_t dt \quad (3.5)$$

Theo (3.4) ta có:

$$Q = \int_0^{\infty} I_t dt = I_0 \int_0^{\infty} e^{-Kt} dt = \frac{I_0}{K} \quad (3.6)$$

Ta có thể xác định K bằng đồ thị.

Lấy logarit (3.4) ta có:

$$\ln I_t = \ln I_0 - Kt$$

$$\text{hay } \lg I_t = \lg I_0 - \frac{Kt}{2,303} \quad (3.7)$$

Đồ thị chính là đường thẳng có hệ số góc $K/2,303$.

Đường thẳng này sẽ cắt trục tung tại điểm $\lg I_0$. Trong thực tế ít khi quá trình kéo dài quá 30 phút.

Khối lượng chất chính xác được tính theo công thức:

$$m = \frac{Q}{96500} \cdot M \quad (3.8)$$

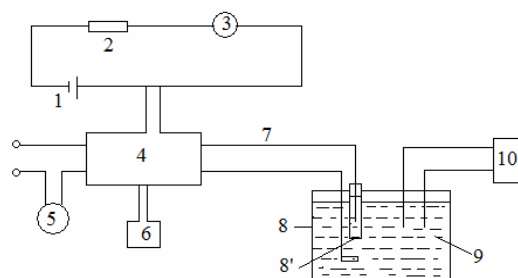
Trong vài trường hợp, ta có thể gặp khó khăn nếu quá trình có dòng dư lớn. Trường hợp này ta phải hiệu chỉnh dòng dư dựa vào cường độ và thời gian điện phân.

Như vậy lượng chất phân tích được tính theo (3.8) dựa vào đại lượng Q đã tính được bằng ngoại suy I_0 và K theo (3.7)

3.4.2. Phân tích đo điện lượng khi kiểm tra dòng

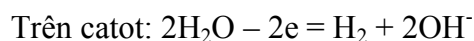
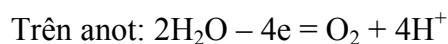
Trong phương pháp đo điện lượng khi kiểm tra dòng (phương pháp chuẩn độ điện lượng), người ta dùng thiết bị để duy trì cường độ dòng không đổi. Trong phương pháp này, do thuốc thử định phân được sinh ra một dư lượng chính xác tương đương với lượng chất nghiên cứu, nên nếu biết chính xác lượng điện tiêu tốn để sản sinh ra thuốc thử định phân, ta có thể tính hàm lượng chất nghiên cứu.

Sơ đồ khối của thiết bị chuẩn đo điện lượng được trình bày ở hình 3.3. Nhờ bộ điều khiển 4 người ta cung cấp dòng có nguồn điện áp ổn định 1 (là ắc quy hay bộ nắn dòng) qua điện trở 2 và đồng hồ đo ampe 3. Cường độ dòng không thay đổi chạy qua mạch sản sinh thuốc thử định phân được kiểm tra bằng điện thế kế 6 khi cho giảm áp trên bộ điện trở mẫu. Việc bấm đồng hồ đo giây 5 cũng đồng thời đóng mạch bộ sản sinh thuốc thử định phân nhờ bộ điều khiển (đóng các cực 8, 8' của bộ sinh thuốc thử định phân). Điểm kết thúc phản ứng được xác định nhờ điện cực chỉ thị 9 và máy đo điện thế 10. Thuốc thử định phân được sinh ra do kết quả điện phân trên điện cực 8 (điện cực làm việc của bộ sinh thuốc thử). Điện cực phụ 2 của sơ đồ máy sinh thuốc thử định phân được gọi là điện cực phụ 8'. Điện cực phụ thường được cách li với dung dịch phân tích bằng cách đặt trong một ống có đáy thủy tinh bằng xốp vì sản phẩm sinh ra trên điện cực phụ thường cản trở quá trình phân tích đo điện lượng. Điện cực chỉ thị có thể là hai điện cực bạch kim, nếu ta dùng phương pháp chỉ thị là đo ampe, hoặc điện cực bạch kim – calomel nếu ta dùng phương pháp chỉ thị điện thế ... người ta cũng có thể dùng phản ứng màu để nhận biết điểm tương đương. Khi đó việc nhận biết điểm tương đương có thể bằng phương pháp phổ đo quang, hoặc phương pháp nhìn bằng mắt,



Hình 3.3. Sơ đồ khối của thiết bị chuẩn đo điện lượng

Ngoài kiểu thiết bị vừa mô tả, đôi khi người ta còn dùng loại thiết bị có bộ phân sinh thuốc thử định phân riêng ở bên ngoài. Trong loại máy này, thuốc thử định phân được sinh ra ở một ngăn riêng bên ngoài, sau đó được đưa vào bình phân tích để đo tác dụng với chất phân tích. Kiểu thiết bị này hiếm được sử dụng nhưng đôi khi rất cần. thí dụ, khi cần xác định axit nhờ lượng ion OH^- sinh ra khi điện phân H_2O :



Để tránh việc đưa sản phẩm H^+ sinh ra trên anot của bình điện phân vào dung dịch phân tích, người ta dùng thiết bị sinh OH^- từ ngăn riêng ở bên ngoài.

Phương pháp chuẩn đo điện lượng có ưu điểm so với các phương pháp chuẩn khác. Ưu điểm rõ nhất là không cần pha chế sẵn các dung dịch chuẩn có nồng độ biết trước. Ở đây thuốc thử định phân được sinh ra trực tiếp bằng phương pháp điện hóa có mặt chất cần phân tích với lượng vừa đủ cho phép định phân đã chọn. Điều đó cho phép ta có thể định phân các chất ít bền hoặc dễ bay hơi như Cl_2 , Br_2 hay các hợp chất $Cu(I)$, $Cr(II)$ và có thể phân tích các chất có lượng cân bé, do ta có thể điều khiển dòng chỉ đủ để sinh ra những lượng nhỏ thuốc thử định phân. Với phương pháp chuẩn đo điện lượng, ta có thể xác định hầu hết các nguyên tố và có thể dễ dàng tự động hóa quá trình định phân.

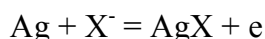
3.5. Ứng dụng của phương pháp điện phân và đo điện lượng

Phương pháp điện phân là phương pháp phân tích có độ chính xác cao: sai số của phép phân tích không quá 0,1 – 0,28%. Một ưu điểm quan trọng của phương pháp là trong nhiều trường hợp, có thể tiến hành định phân nhiều nguyên tố trong cùng một hỗn hợp mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Thiết bị phân tích lại khá đơn giản. hạn chế của phương pháp là số nguyên tố phân tích bằng điện phân không nhiều, hàm lượng chất nghiên cứu phải đủ lớn, thời gian phân tích thường kéo dài.

Hướng phát triển của phương pháp điện phân khối lượng là tìm điều kiện để có thể tách và xác định các nguyên tố trong hỗn hợp phức tạp mà không cần tách. Tìm cách hoàn thiện phương pháp nội điện phân cũng là hướng để mở rộng phạm vi ứng dụng phương pháp điện phân vào các mục đích thực tế.

Phương pháp đo điện lượng được sử dụng khá rộng rãi. Đã có nhiều phương pháp phân tích các nguyên tố Sb , As , Bi , Cd , Cu ... theo phương pháp đo điện lượng trực tiếp. Đã có các phương pháp xác định vài nguyên tố khi chúng có mặt đồng thời thí dụ phương pháp phân tích lượng nhỏ Cd khi có mặt đồng, đây vốn là một vấn đề phân tích khá phức tạp.

Phân tích các ion halogenua là một điển hình về xác định những chất vốn không tham gia phản ứng điện cực bằng phương pháp đo điện lượng. Các ion halogenua X^- được kết tủa bằng ion Ag^+ được sản sinh ra ngay trên điện cực bạc:



Phương pháp đo điện lượng cũng được sử dụng để xác định có kết quả một loạt các hợp chất hữu cơ (axit picric, quinon, clobenzen các phenol, các chất màu

azo, các hợp chất nitro). Thí dụ axit picric bị khử trên catot thủy ngân thành triphenol

Phương pháp đo điện lượng cũng được ứng dụng để phân tích pha, phân tích các hợp chất cơ kim, nghiên cứu sự ăn mòn và nhiều vấn đề khác.

Trong phương pháp chuẩn đo điện lượng người ta có thể dùng nhiều loại phản ứng khác nhau: phản ứng axit – bazơ, phản ứng oxi hóa khử, phản ứng tạo phức chất... người ta có thể định phân chính xác các axit mạnh cũng như yếu bằng ion hydroxyl được sinh ra từ sự khử nước trên catot platin. Các ion khử như Fe(II), Sn(II), Sb(III), As(III)... có thể được chuẩn thí dụ bằng ion pemanganat được sản sinh ra do sự oxi hóa MnSO₄ trên anot platin. Khi hòa tan crom trên anot trong môi trường axit sunfurix sẽ sinh ra ion bicromat, ion bicromat vừa mới sinh ra có thể dùng để định phân các chất khử. Brom tự do sinh ra trên anot platin trong môi trường axit clohidric do sự oxi hóa KBr có thể dùng để định phân các hợp chất như hidrazin, tiioxianat, phenol, các hợp chất cơ kim, Fe(II), Sb(III), As(III), Tl(I) và nhiều chất khử khác. Ở đây lượng Br₂ sinh ra sẽ tác dụng ngay với các chất cần phân tích nên không bị thất thoát như phương pháp chuẩn thường, khiến cho kết quả phân tích có độ chính xác cao.

Nhiều cation có thể chuẩn trực tiếp bằng etilendiamintetraaxetic được sinh ra từ sự khử complexonat thủy ngân hay cadimi theo phản ứng



Phương pháp phân tích đo điện lượng cho phép xác định lượng nhỏ các chất cần phân tích với độ chính xác cao (sai số 0,05 – 0,1%). Phương pháp đo điện lượng, cũng có độ chọn lọc tốt. tính chọn lọc của phương pháp có được do sự chọn lọc điện thế điện cực làm việc, việc duy trì điện thế không đổi trong thời gian điện phân. Trong phương pháp này ta không cần chuẩn máy đo, cũng không cần xây dựng đồ thị chuẩn theo nồng độ dung dịch chuẩn. với ý nghĩa đó có thể xem phương pháp đo điện lượng trực tiếp là phương pháp tuyệt vời.

Với phương pháp phân tích chuẩn đo điện lượng người ta có thể phân tích các chất đến nồng độ 10⁻⁶M, độ nhạy này vượt xa độ nhạy của nhiều phương pháp chuẩn độ khác với độ chính xác cao (0,1 – 0,05%).

CHƯƠNG 4

PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ CỔ ĐIỂN

4.1. Cơ sở của phương pháp

4.1.1. Đặc điểm chung

Phương pháp cực phổ cổ điển là nhóm các phương pháp phân tích dựa vào việc nghiên cứu đường cong von – ampe hay còn gọi là đường cong phân cực, sóng cực phổ là đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ dòng điện vào điện thế khi tiến hành điện phân dung dịch phân tích. Quá trình điện phân được thực hiện trong một bình điện phân đặc biệt, trong đó có một điện cực có diện tích bề mặt bé hơn diện tích bề mặt của điện cực kia nhiều lần. Điện cực có diện tích bé được gọi là vi điện cực. Quá trình khử (hay oxi hóa) các ion chủ yếu xảy ra trên vi điện cực. Để vẽ nên đường cong phân cực, người ta liên tục theo dõi và đo cường độ dòng điện chạy qua mạch khi tăng dần điện thế vào hai cực của bình điện phân và xây dựng đồ thị theo hệ tọa độ $I - E$, I là cường độ dòng điện chạy qua mạch, E là điện thế đặt vào hai cực của bình điện phân. Đường cong mang tên đường cong von – ampe.

Việc ứng dụng đường cong điện phân cực vào mục đích phân tích đã được nhà bác học người Tiệp Khắc Heyrovsky tìm ra vào năm 1922. Do phát minh về phương pháp phân tích dựa vào đường cong điện phân cực, năm 1959 Heyrovsky được tặng giải thưởng Nobel về hóa học. Phương pháp von – ampe dựa trên quá trình điện phân với điện cực giọt Hg ngày nay được gọi là phương pháp cực phổ.

Dùng phương pháp von – ampe người ta có thể xác định được nhiều ion vô cơ, hữu cơ. Quá trình phân tích có thể được thực hiện trong môi trường nước và cả trong môi trường không nước. Phép phân tích có thể được thực hiện với độ nhạy, độ chọn lọc và độ chính xác rất cao.

4.1.2. Quá trình xảy ra trên điện cực giọt thủy ngân

Ta nghiên cứu quá trình điện phân trên catot là điện cực giọt Hg, còn anot là điện cực có diện tích bề mặt lớn ví dụ điện cực calomel. Vì điện cực calomel có diện tích bề mặt lớn hơn diện tích điện cực giọt Hg rất nhiều nên quá trình điện cực chủ yếu xảy ra trên điện cực giọt Hg. Vì điện cực giọt Hg là catot nên người ta gọi đây là phân cực catot. Nếu trong dung dịch không có các chất có khả năng bị khử dưới tác dụng của dòng điện, cường độ dòng điện I sẽ tỉ lệ với điện thế E đặt vào 2 cực (định luật Ohm).

$$I = \frac{E}{R} \quad (4.1)$$

Trong đó: I là cường độ dòng chạy qua bình điện phân

E là điện thế giáng vào hai cực

R là điện trở của bình điện phân

Từ (4.1) ta thấy cường độ I phụ thuộc tuyến tính với điện thế đặt vào hai cực bình điện phân.

Khi có các chất tham gia phản ứng khử trên điện cực catot Hg trong miền điện thế nghiên cứu, dạng đường cong $I - E$ sẽ thay đổi. Khi điện thế giáng vào hai cực của bình điện phân đạt đến thế thoát của ion nghiên cứu trên điện cực giọt Hg, trên điện cực giọt Hg có thể tạo thành hỗn hống.



Điện thế của điện cực giọt Hg khi xảy ra quá trình thuận nghịch (3.2) được tính theo phương trình Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \cdot C_M \cdot f_M}{C_a \cdot f_a} \quad (4.3)$$

Trong đó: C_a – nồng độ hỗn hống

f_a – hệ số hoạt độ của hỗn hống

C_M – nồng độ của ion kim loại bị khử tại lớp dung dịch sát bề mặt của điện cực (ở đây không ghi điện tích của ion kim loại để cách viết đơn giản)

f_M – hệ số hoạt độ của ion M trong dung dịch

a_{Hg} – hoạt độ của thủy ngân trong hỗn hống

E_0 – thế điện cực tiêu chuẩn của điện cực

Do kết quả của phản ứng (4.2) mà khi cường độ dòng điện bắt đầu tăng thì nồng độ ion kim loại của lớp dung dịch sát bề mặt điện cực giảm. Tuy nhiên do hiện tượng khuếch tán, các ion kim loại ở sâu bên trong dung dịch sẽ tiến đến lớp dung dịch ở sát bề mặt điện cực. Vì vậy cường độ dòng điện sẽ phụ thuộc tốc độ khuếch tán, mà tốc độ khuếch tán ion lại phụ thuộc hiệu số nồng độ C_M^0 ở sâu bên trong dung dịch và nồng độ C_M ở lớp sát bề mặt điện cực.

$$I = K_M(C_M^0 - C_M) \quad (4.4)$$

Trong thành phần dòng điện chạy qua bình điện phân ngoài dòng điện sinh ra do sự khuếch tán ion kim loại đến sát bề mặt điện cực và gây phản ứng điện cực – người ta gọi đó là dòng khuếch tán – còn có thành phần dòng điện sinh ra do sự dịch chuyển các ion đến các điện cực do tác dụng của điện trường dù các ion này không hề tham gia phản ứng điện cực- người ta gọi dòng điện sinh ra đơn thuần do sự dịch chuyển các ion không tham gia quá trình điện cực là dòng dịch chuyển.

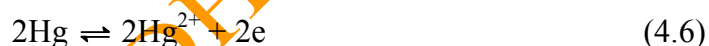
Dòng dịch chuyển cản trở việc đo thành phần dòng khuếch tán (đặc trưng cho ion nghiên cứu) nên người ta phải tìm cách loại bỏ dòng dịch chuyển khi phân tích theo phương pháp von – ampe. Để làm giảm và đi đến loại bỏ dòng dịch chuyển, người ta có thể đưa vào dung dịch phân tích một lượng chất điện li trơ (không tham gia phản ứng điện cực) có nồng độ lớn hơn nồng độ ion nghiên cứu nhiều lần. Người ta gọi đây là chất điện li nền. Cation của chất điện li do điện trường và dòng dịch chuyển thực tế bằng không.

Điện thế để bắt đầu xảy ra quá trình điện phân trước hết phụ thuộc bản chất ion bị khử cũng như thành phần dung dịch nghiên cứu như: nồng độ các ion có mặt trong dung dịch, nồng độ ion H^+ , sự có mặt các chất tạo phức...

Điện thế phân hủy của chất điện li thực tế bằng hiệu đại số của điện thế anot và catot

$$E = E_a - E_k \quad (4.5)$$

Khi dùng điện cực calomel làm anot thì thế anot E_a thực tế không thay đổi khi có dòng điện nhỏ chạy qua bình điện phân. Thực vậy quá trình anot trên cực calomel chính là sự oxi hóa thủy ngân kim loại thành ion Hg^{2+} và chuyển ion Hg^{2+} vào dung dịch



Nhưng dung dịch của điện cực calomel lại có ion Cl^- với nồng độ không thay đổi (thường là dung dịch KCl bão hòa hoặc dung dịch KCl 3M) nên lập tức xuất hiện kết tủa calomel



Nồng độ ion Cl^- trong dung dịch KCl bão hòa luôn không thay đổi và do đó nồng độ Hg^+ không thay đổi và thế điện cực E_a trong suốt quá trình điện phân không đổi, $E_a = \text{const}$. Nếu trong những trường hợp này ta chấp nhận $E_a = 0$ (vì diện tích bề mặt của anot quá lớn so với diện tích catot nên phân cực anot không đáng kể) thì điện thế để bắt đầu sự điện phân là:

$$E = -E_k \text{ hay } E_k = -E$$

Điện thế này gọi là thế thoát kim loại (hay điện thế khử) của ion kim loại trong điều kiện đang xét. Điện thế thoát kim loại phụ thuộc nồng độ ion kim loại bị khử. Nồng độ ion kim loại càng bé thì ion kim loại càng khó bị khử, và điện áp đặt vào bình điện phân để có thể bắt đầu quá trình điện phân phải càng lớn.

Khi tăng điện thế đặt vào catot (điện thế đặt vào bình điện phân) thì nồng độ C_M (phương trình 4.4) sẽ giảm dần, dù rằng trong quá trình điện phân luôn có các ion kim loại mới ở lớp sâu bên trong dung dịch bổ sung đến lớp sát bề mặt điện cực do hiện tượng khuếch tán. Nhưng sẽ đến lúc ứng với điện thế E nào đó, vận tốc khử ion kim loại sẽ bằng vận tốc khuếch tán và nồng độ C_M ở lớp dung dịch sát bề mặt điện cực bằng không, $C_M = 0$.

Quá trình điện phân ở đây thường xảy ra với cường độ dòng bé (thường bé hơn $10^{-5}M$), nên nồng độ dung dịch ở sâu bên trong của khối dung dịch thực tế không đổi và bằng C_M^0 . Và cường độ dòng chạy qua bình điện phân lúc bấy giờ đạt giá trị không đổi I_d cho dù tiếp tục tăng điện thế đặt vào bình điện phân. Ứng dụng (4.4) với $C_M = 0$ ta có

$$I_d = K_M \cdot C_M^0 \quad (4.8)$$

Dòng I_d tính theo (4.8) được gọi là dòng giới hạn.

Dòng điện này được gọi là dòng khuếch tán. Thay I_d vào (4.4) ta có:

$$I = I_d - K_M \cdot C_M$$

Và
$$C_M = \frac{I_d - I}{K_M} \quad (4.9)$$

Tương tự, nồng độ ion kim loại trong hỗn hống được tạo thành theo quá trình (4.2) cũng tỉ lệ với cường độ dòng:

$$C_a = K_a \cdot I = \frac{I}{K_a} \quad (4.10)$$

Thay (4.9), (4.10) vào (4.3) ta có:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Hg} \frac{(I_d - I) \cdot f_M \cdot K}{K_M \cdot I \cdot f_a} \quad (4.11)$$

Trong quá trình điện phân xảy ra trong bình phân tích cực phổ, ngoài thành phần I_d (dòng khuếch tán) liên quan đến quá trình khử ion kim loại, còn có các thành phần khác không liên quan đến quá trình điện cực gọi là dòng không Faraday.

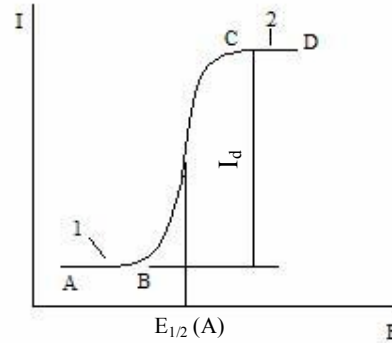
Việc tạo thành dòng không Faraday có thể có mấy nguyên nhân sau:

Khi nhúng điện cực vào dung dịch, trên bề mặt điện cực sẽ xuất hiện lớp điện kép. Lớp điện kép có thể xem như một tụ điện, khi tụ này phóng điện, sẽ tiêu thụ một lượng điện nào đó. Khi tăng điện thế đặt vào hai điện cực, điện dung của tụ này

sẽ tăng lên. Dòng phóng điện của tụ tạo nên một thành phần của dòng không Faraday gọi là dòng không Faraday. Trong thực tế phân tích cực phổ, dòng dịch chuyển có thể được loại bỏ nhờ tác dụng của nền cực phổ là dung dịch các chất điện li mạnh, trơ, có nồng độ đủ lớn.

Tất cả các vấn đề vừa mô tả trên đây giải thích dạng đặc biệt của đường cong I – E (hình 4.1).

Trên hình 4.1, phần AB là phần đầu của đường cong, cường độ dòng ứng với phần này tuy không bằng không nhưng cũng rất bé. Đó là do tác dụng của dòng không Faraday. Người ta gọi đó là dòng dư. Thông thường dòng dư vào cỡ $10^{-7}A$. Trong thành phần của dòng dư cũng còn có nguyên nhân là do dung dịch không đủ sạch, tạo nên quá trình khử tạp chất. Tuy nhiên trong thực tế phân tích người ta phải tìm mọi cách giảm bớt ảnh hưởng tạp chất bằng các quá trình làm sạch thích hợp, bằng các biện pháp che với các chất tạo phức...



➤ **Hình 4.1.** Sóng cực phổ:
1- dòng dư; 2- dòng khuếch tán

Phần BC của đường cong dâng lên đột ngột ứng với quá trình xảy ra trên điện cực (khử ion kim loại trên catot) và cường độ dòng sẽ tăng nhanh. Phần CD của đường cong gần như nằm ngang ứng với lúc đạt dòng giới hạn I_d .

Đường cong I – E có dạng sóng nên người ta gọi đó là sóng cực phổ.

4.1.3. Điện thế nửa sóng và phương trình sóng cực phổ

Từ phương trình (4.11): $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Hg} \frac{(I_d - I).f_M.K}{K_M.I.f_a}$ ta thấy có một số

đại lượng không phụ thuộc các điều kiện thí nghiệm khác trừ nhiệt độ.

Bởi vì hỗn hồng tạo thành khi điện phân trên điện cực giọt Hg có nồng độ rất bé nên hoạt độ của thủy ngân trong hỗn hồng a_{Hg} thực tế hoạt độ của thủy ngân tinh khiết và là một giá trị không đổi. Hệ số hoạt độ γ_M trong dung dịch có lực ion không đổi (lực ion của nền cực phổ) cũng không thay đổi. Các đại lượng như hệ số hoạt độ γ_a , các hệ số K_M , K_a cũng không thay đổi với cùng lí do tương tự. Vậy (4.11) có thể viết dưới dạng:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(I_d - I) \cdot a_{Hg} \cdot f_M \cdot K}{K_M \cdot I \cdot f_a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (4.12)$$

Hay
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (4.13)$$

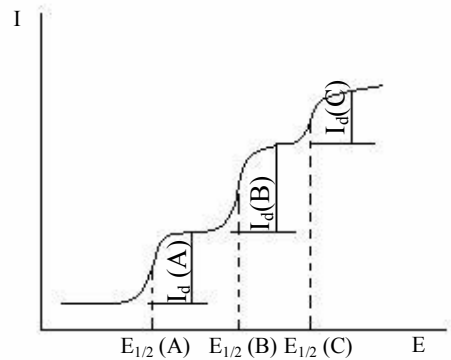
Với
$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(I_d - I) \cdot a_{Hg} \cdot f_M \cdot K}{K_M \cdot I \cdot f_a} \quad (4.14)$$

Phương trình (4.13) mô tả mối quan hệ giữa điện thế đặt vào hai cực bình điện phân và cường độ dòng điện chạy qua bình điện phân, người ta gọi đó là phương trình sóng cực phổ. Đại lượng $E_{1/2}$ được gọi là điện thế nửa sóng vì nó là hiệu điện thế ứng với lúc cường độ dòng đo được bằng một nửa dòng giới hạn.

Ví dụ $I = I_d$ thì phương trình (4.13) sẽ cho ta: $E = E_{1/2}$

Theo (4.14) rõ ràng $E_{1/2}$ chỉ phụ thuộc nhiệt độ không phụ thuộc cường độ dòng điện, do đó $E_{1/2}$ không phụ thuộc nồng độ ion bị khử.

Vậy điện thế nửa sóng chỉ phụ thuộc bản chất ion kim loại bị khử và là đặc trưng định tính cho ion kim loại với nền cực phổ đã chọn. Việc xác định điện thế nửa sóng là cơ sở của phương pháp phân tích cực phổ định tính.



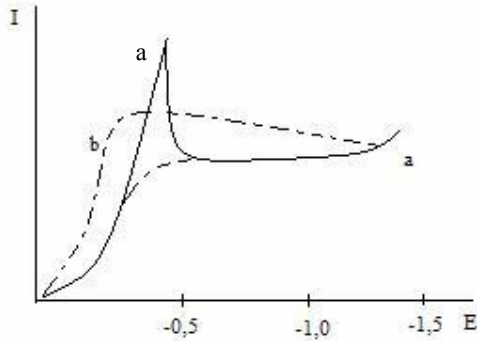
Hình 4.2. Sóng cực phổ của ba chất A, B, C

Trên hình 4.2 biểu diễn dạng đường cong I- E của hỗn hợp ba chất A, B, C có điện thế nửa sóng đủ khác nhau (với cực phổ cổ điển thì các $E_{1/2}$ phải khác nhau hơn 100mV).

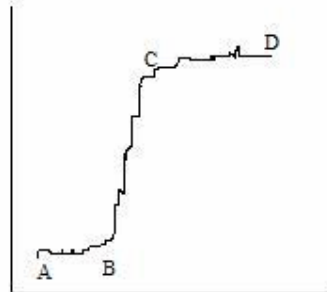
4.1.4. Các cực đại trên sóng cực phổ

Đôi khi dạng đường cong sóng cực phổ bị biến dạng khác với dạng lí tưởng ở hình 4.1, 4.2. Đó là việc xuất hiện các cực đại. Người ta phân biệt hai loại cực đại: cực đại loại một và cực đại loại hai. Việc xuất hiện các cực đại liên quan đến các hiện tượng động lực học khi tạo giọt thủy ngân do hiện tượng hấp phụ của các ion trên bề mặt điện cực. Để giảm các cực đại trên sóng cực phổ, người ta thường đưa vào dung dịch phân tích các chất hoạt động bề mặt như gielatin, aga – aga... Hình 4.3a biểu diễn các sóng cực phổ khi xuất hiện các cực đại. Ngoài ra trên đường cong sóng cực phổ người ta còn thấy xuất hiện hiện tượng mấp mô trên đường cong ở phần đầu (AB) và đặc biệt ở phần cuối (CD) của sóng cực phổ. Hiện tượng này có

liên quan đến chu kỳ tạo giọt thủy ngân. Hiện tượng mấp mô này có gây khó khăn cho việc phân tích các chất ở nồng độ bé (hình 4.3b).



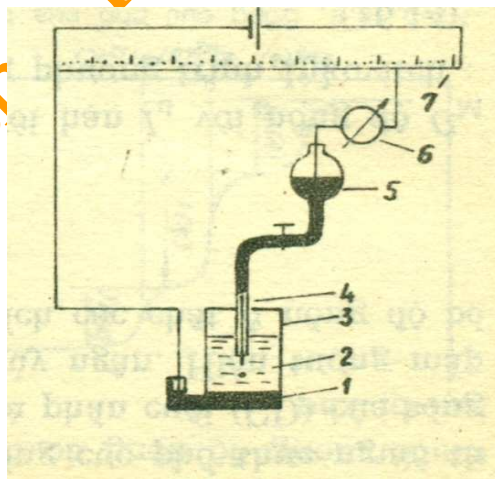
Hình 4.3a. Các cực trị trên sóng cực phổ: a- cực đại loại 1; b- cực đại loại 2.



Hình 4.3b. Dạng sóng cực phổ thực có mấp mô

4.2. Sơ đồ thiết bị phân tích cực phổ

Sơ đồ nguyên lí của thiết bị phân tích cực phổ được trình bày trên hình 4.4. Dung dịch phân tích 2 chứa trong bình điện phân 3 có lớp thủy ngân 1 dùng làm anot. Tuy nhiên, thông thường người ta hay dùng điện cực callomel bão hòa làm anot (điện cực so sánh). Catot thường dùng là điện cực giọt thủy ngân 4 (điện cực chỉ thị) được nối với bình chứa thủy ngân 5. Điện áp của nguồn ngoài đặt vào các điện cực có thể điều chỉnh liên tục nhờ điện trở dây hay nhờ bộ chia áp 7. Cường độ dòng chạy qua mạch được đo bằng điện kế 6.



Hình 4.4. Thiết bị phân tích cực phổ

Như đã trình bày ở trên kia, điện thế giáng vào bình điện phân thực tế xác định điện thế catốt (trên điện cực giọt thủy ngân).

Trong phương pháp von – ampe người ta còn dùng các loại vi điện cực rắn chế tạo từ các kim loại quý (Pt, Au...) hay graphit. Ưu điểm của điện cực rắn là có thể làm việc với điện thế dương hơn điện cực giọt thủy ngân (đến 1,3V). (Điện cực giọt thủy ngân thường chỉ làm việc trong miền từ +0,3V đến -2V). Làm việc với điện cực rắn không độc như với điện cực giọt thủy ngân. (Hơi thủy ngân rất độc, khi làm việc với điện cực thủy ngân phải tuân theo các quy tắc an toàn riêng).

Tuy nhiên làm việc với điện cực rắn cũng khó khăn do khó “ làm mới” bề mặt điện cực. Điện cực tinh ít được dùng do dòng giới hạn thiết lập chậm.

Loại điện cực rắn kiểu vi điện cực Pt quay hoặc rung được dùng phổ biến hơn do cường độ dòng ổn định và thiết lập nhanh (vận tốc phản hồi nhanh). Khi làm việc với điện cực này dung dịch được khuấy trộn liên tục, vì vậy các ion được chuyển vận đến bề mặt điện cực không chỉ do hiện tượng khuếch tán mà còn do sự khuấy trộn cơ học. Điều đó làm tăng cường độ dòng giới hạn (10-20 lần) so với dòng khuếch tán. Độ chính xác của các phương pháp phân tích dùng điện cực rắn kém hơn khi dùng điện cực giọt thủy ngân. Tuy nhiên việc dùng điện cực rắn cho phép mở rộng miền điện thế làm việc đến 1,4V so với 0,3V trong phân tích khi dùng điện cực giọt thủy ngân.

Trong phân tích Von –ampe điện cực giọt Hg có giá trị thực tế lớn vì có nhiều ưu điểm hơn các loại điện cực rắn. Ví dụ với loại điện cực rắn Pt, quá trình catot xảy ra với quá thế hydro không lớn. Với điện cực Pt, trong dung dịch axit, ở điện thế -0,1V đã thoát ra hydro, trong khi ở điện cực giọt thủy ngân, hiện tượng thoát hydro chỉ xảy ra ở điện thế -2,0V.

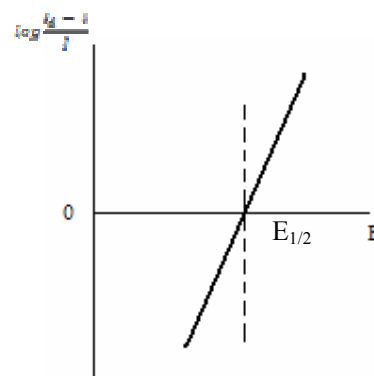
Ngày nay đã có nhiều hãng trên thế giới sản xuất các máy cực phổ đa chức năng cho phép thực hiện nhiều công tác nghiên cứu phức tạp, công việc phân tích lại được thực hiện tự động.

4.3. Các phương pháp phân tích trực tiếp

4.3.1. Điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ và phân tích cực phổ định tính

Điện thế nửa sóng $E_{1/2}$ là đặc trưng định tính của chất nghiên cứu, nên để phân tích định tính người ta cần xác định điện thế nửa sóng $E_{1/2}$. Thường người ta xác định điện thế nửa sóng bằng phương pháp đồ thị.

Theo phương trình (4.13) ta thấy $\lg \frac{i_d - i}{i}$



Hình 4.5. Xác định thế nửa sóng bằng đồ thị

phụ thuộc tuyến tính vào E. Do đó dựa vào số liệu thực nghiệm thiết lập $\lg \frac{I_d - I}{I}$ phụ thuộc điện thế E, ta sẽ có đường thẳng cắt trục hoành tại điểm $E = E_{1/2}$, nghĩa là khi $\lg \frac{I_d - I}{I} = 0$. Dựa vào thế nửa sóng vừa tìm được, ta có thể dựa vào số tay thế nửa sóng (hoặc theo cực phổ đồ chuẩn) ta phán đoán nguyên tố hoặc hợp chất nghiên cứu. Thường thì người ta dùng kết quả này để chọn nền cực phổ cho việc tiến hành phân tích định lượng, tránh được các nguyên tố, hợp chất cản trở. Trong các máy cực phổ hiện đại có phần mềm dành cho việc tính toán điện thế $E_{1/2}$ theo các số liệu thực nghiệm của cực phổ đồ ghi được, nhờ đó người phân tích tránh được các thao tác tính toán như vừa trình bày ở trên.

4.3.2. Phân tích định lượng

4.3.2.1. Phương trình Inkovich

Người ta đã tìm thấy mối liên quan giữa cường độ dòng giới hạn I_d với nồng độ ion kim loại C_M và các đại lượng khác. Mối quan hệ được mô tả bằng phương trình Inkovich

$$I_d = 605ZD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_M \quad (4.15)$$

trong đó: Z là điện tích ion kim loại

D là hệ số khuếch tán có thứ nguyên $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

m là khối lượng giọt thủy ngân chảy ra từ mao quản, g/s

t là thời gian tạo giọt thủy ngân, s

Trong các đại lượng có trong biểu thức (4.15), hệ số khuếch tán D khó xác định được bằng thực nghiệm và cũng ít khi tìm thấy trong các sổ tay.

Trong phân tích cực phổ m và t thường được gọi là đặc trưng mao quản, có thể xác định được bằng quan sát thực nghiệm.

Trong thực tế vì D, m, t có thể được duy trì không thay đổi trong điều kiện thực nghiệm nên (4.15) có thể viết dưới dạng

$$I_d = K \cdot C_M \quad (4.16)$$

Từ phương trình 4.16 ta thấy cường độ dòng giới hạn I_d phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ dung dịch chất nghiên cứu và (4.16) là cơ sở cho phân tích cực phổ định

4.3.2.2. Phương pháp cực phổ dòng một chiều

Phương pháp cực phổ dòng một chiều hay cực phổ cổ điển, được ứng dụng khá rộng rãi trong thực tế phân tích định lượng. Cơ sở của phương pháp là phương trình (4.16), dựa vào đó ta xây dựng đồ thị $I = KC$ theo một số dung dịch chuẩn có nồng độ biết chính xác. Trên trục tung ghi chiều cao của sóng phân tích (tỉ lệ với dòng giới hạn), trục hoành ghi nồng độ của dung dịch chuẩn.

Theo phương trình (4.16) đồ thị chuẩn phải là đường thẳng qua gốc tọa độ. Phương trình này cho kết quả chính xác nếu điều kiện ghi cực phổ chuẩn và mẫu phân tích đồng nhất với nhau. Các điều kiện ghi phổ ở đây là điều kiện làm việc của mao quản, nhiệt độ và môi trường (nền cực phổ). Phân tích theo phương pháp đồ thị chuẩn tuy có hơi phức tạp nhưng cho kết quả chính xác.

Đối với hệ thống đã nghiên cứu kĩ, các điều kiện ghi phổ có thể thực hiện đồng nhất giữa dung dịch chuẩn và dung dịch nghiên cứu, ta có thể dùng phương trình (4.16) để tính nồng độ dung dịch nghiên cứu chỉ cần một dung dịch chuẩn:

$$C_x = C_{ch} \frac{h_x}{h_{ch}} \quad (4.17)$$

trong đó: C_{ch} là nồng độ dung dịch chuẩn

h_x và h_{ch} là chiều cao sóng cực phổ của dung dịch phân tích và dung dịch chuẩn

C_x là nồng độ cần xác định

Trong phân tích cực phổ người ta hay dùng phương pháp thêm. Giả sử dung dịch phân tích có cường độ dòng I_x , ta có:

$$I_x = KC_x \quad (4.18)$$

Ta thêm vào dung dịch nghiên cứu một lượng dư dung dịch chuẩn có nồng độ C_{ch} , ta ghi lại dòng cực phổ I_{x+ch}

$$I_{x+ch} = K(C_x + C_{ch}) \quad (4.19)$$

Từ (4.18) và (4.19) ta có:

$$C_x = C_{ch} \frac{I_x}{I_{x+ch} - I_x} \quad (4.20)$$

Ngày nay, với các máy hiện đại người ta có các chương trình thực hiện phân tích theo các phương pháp đường chuẩn, phương pháp tính và phương pháp thêm. Các phương pháp được thực hiện theo một thủ tục thống nhất và được tự động hóa ở nhiều khâu.

4.2.2.3. Phương pháp đo vi phân

Đây là một cải tiến phương pháp đo trong cực phổ dòng một chiều nhằm tăng độ chọn lọc của phương pháp phân tích cực phổ. Trong phương pháp đo này thay cho việc đo theo đường cong $I - E$ người ta dùng đường cong $\frac{dI}{dE} - E$.

Từ phương trình (4.13) ta có:

$$E - E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \quad (4.21)$$

Giải (4.21) đối với I:

$$I = \frac{I_d}{1 + e^{K(E - E_{1/2})}} \quad \text{với } K = \frac{nF}{RT} \quad (4.22)$$

Lấy vi phân (4.22) theo E ta có

$$\frac{dI}{dE} = \frac{-I_d K e^{K(E - E_{1/2})}}{[1 + e^{K(E - E_{1/2})}]^2} \quad (4.23)$$

Sự phụ thuộc của $\frac{dI}{dE}$ theo E được biểu diễn như ở hình 4.6. Để tìm vị trí của cực đại trên đồ thị ta lấy vi phân $\frac{dI}{dE}$ một lần nữa theo dE ta có:

$$\frac{d^2I}{dE^2} = \frac{I_d K^2 e^{K(E - E_{1/2})}}{[1 + e^{K(E - E_{1/2})}]^3} [e^{K(E - E_{1/2})} - 1] \quad (4.24)$$

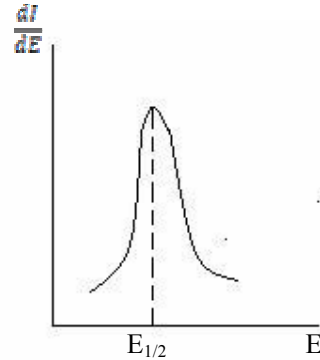
Cực trị xảy ra khi $\frac{d^2I}{dE^2} = 0$, tức tại lúc $E = E_{\max} = E_{1/2}$.

Vậy điện thế tương ứng với cực trị của đường cong ở hình là điện thế nửa sóng. Thay giá trị $E_{\max} = E_{1/2}$ vào (4.23) ta có:

$$\frac{dI}{dE(E = E_{1/2})} = \frac{KI_d}{(1+1)^2} = \frac{nF}{4RT} I_d \quad (4.25)$$

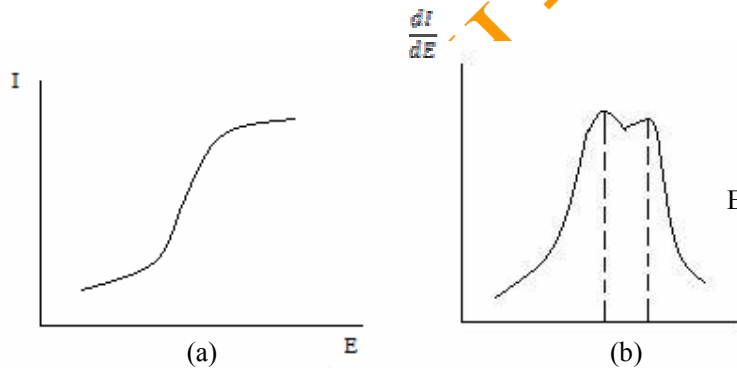
Từ (4.25) ta thấy cực trị của đường cong trên hình (4.6) cũng tỉ lệ với cường độ dòng giới hạn I_d và vì vậy đo $\max dI/dE$ cũng cho phép ta tính ra nồng độ chất nghiên cứu. Vậy giá trị tung độ của cực trị trên đường cong dI/dE có thể dùng để xây dựng đồ thị chuẩn xác định nồng độ chất nghiên cứu.

Ngày nay người ta đã thiết kế các máy cực phổ có bộ phận ghi cực phổ theo dạng dI/dE dựa trên sơ đồ mạch lọc R – C hay mạch logic theo sơ đồ điện tử.



Hình 4.6. Cực phổ đồ của phương pháp cực phổ vi phân

Với phương pháp cực phổ vi phân, ta có thể xác định các hợp chất có điện thế nửa sóng khá gần nhau trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Người ta nói phương pháp cực phổ vi phân có năng suất phân giải cao hơn phương pháp cực phổ thường. Ví dụ hai ion Pb^{2+} và Tl^+ trong nền KNO_3 2N có các điện thế nửa sóng khác nhau 0,06V.



Hình 4.7. Cực phổ đồ của dung dịch $Pb(NO_3)_2$ và $TlNO_3$ trong nền KNO_3 2M: a-đường tích phân; b-đường vi phân

Trên cực phổ vi phân cũng cho kết quả chính xác hơn cực phổ thường vì trong phương pháp này ta có thể xác định chính xác vị trí các cực trị, cũng như đo chiều cao cực đại chính xác hơn khi đo giá trị I_d trong cực phổ thường.

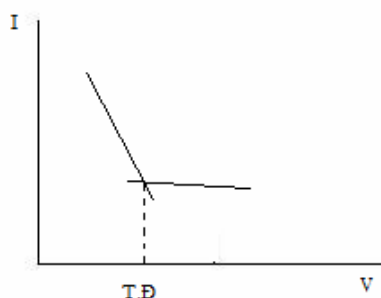
4.4. Phương pháp phân tích gián tiếp – Chuẩn độ ampe

Phương pháp chuẩn độ ampe là phương pháp phân tích thể tích mà việc xác định điểm tương đương dựa vào việc kiểm tra dòng giới hạn của một cấu tử có tham gia phản ứng điện cực trên thiết bị của phương pháp phân tích cực phổ. Trong quá trình chuẩn ampe, sau khi thêm từng phần dung dịch chuẩn ta đo cường độ ở điện thế ứng với điện thế dòng giới hạn của ion tương ứng. Theo số liệu thu được ta lập đồ thị hệ tọa độ: cường độ dòng – thể tích dung dịch chuẩn, việc xác định điểm

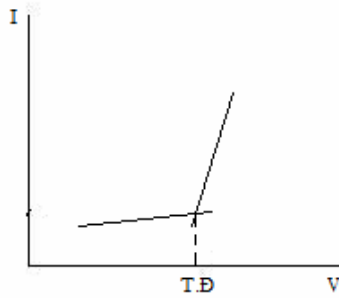
tương đương của quá trình định phân thực hiện bằng phương pháp đồ thị. Trong phương pháp này người ta thường dùng điện cực Pt quay, điện cực graphite và các loại điện cực rắn làm điện cực chỉ thị.

4.4.1. Đường định phân chuẩn độ ampe

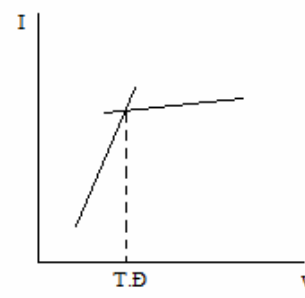
Dạng đường định phân chuẩn độ ampe phụ thuộc vào thành phần của phản ứng tham gia phản ứng điện cực như chất xác định, dung dịch chuẩn và sản phẩm phản ứng. Ví dụ nếu khi định phân bạc iodua, ta dùng quá trình khử bạc trên điện cực quay platin, đường định phân sẽ có dạng như hình 3.8. Nếu trong quá trình định phân ta lại dùng quá trình oxi hóa ion I^- trên anot, đường định phân sẽ có dạng như ở hình 3.9. Trong trường hợp đầu, khi định phân thì cường độ dòng giảm vì nồng độ ion Ag^+ bị giảm do tạo kết tủa AgI , sau khi đạt điểm tương đương thì cường độ dòng không thay đổi. Trong các trường hợp sau, khi ta dùng quá trình oxi hóa ion iodua trên anot, nồng độ ion iodua sau khi đạt điểm tương đương sẽ tăng lên nên cường độ dòng sẽ tăng lên sau điểm tương đương.



Hình 4.8. Chuẩn ampe khi khử Ag^+ trên catốt



Hình 4.9. Chuẩn ampe Ag^+ khi oxi hóa I^- trên anot



Hình 4.10. Chuẩn ampe axít asenic bằng kali iodua

4.4.2. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn ampe

Trong phương pháp chuẩn ampe người ta hay dùng các phản ứng tạo kết tủa, phản ứng tạo phức chất và phản ứng oxi hóa khử làm phản ứng định phân. Các phản ứng dùng trong phương pháp chuẩn ampe cũng phải đáp ứng các yêu cầu: phản ứng phải thực tế hoàn toàn, vận tốc phản ứng phải đủ nhanh.. như đối với mọi phương pháp phân tích thể tích khác. Nhiều ion như Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} ... có thể định phân bằng dung dịch muối chì ở điện thế $-0,4V$ dựa vào quá trình khử ion Pb^{2+} trên cực giọt thủy ngân. Sự oxi hóa ion ferroxianua $Fe(CN)_6^{4-}$ trên điện cực quay Pt ở điện thế $0,7 - 1V$ được dùng để xác định các cation Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} theo phương pháp chuẩn ampe. Trong phương pháp chuẩn ampe người ta cũng dùng phản ứng tạo kết tủa với các thuốc thử hữu cơ như: 8- oxiquinolin, cuferon, đimetylglioxim... theo dòng khử các cation kim loại hoặc theo dòng khử (oxi hóa) các hợp chất hữu cơ.

Nếu trong dung dịch có hai ion có khả năng tạo hợp chất khó tan với chất định phân mà nếu tích số hòa tan của chúng đủ khác nhau, tính chất điện hóa của hệ thống cho phép thu được các đường định phân có hai điểm uốn; thì ta có thể chuẩn ampe mỗi thành phần mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Ví dụ ta có thể chuẩn ampe hỗn hợp Cu^{2+} và Ni^{2+} bằng axit rubeanic.

Người ta cũng dùng phản ứng tạo complexonat kim loại bằng axit etilen điamintetraaxetic (EDTA) để chuẩn các ion kim loại khác nhau. Nhờ phản ứng này, ta có thể xác định hàng chục ion kim loại như: Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} .. là những ion có khả năng khử điện hóa trong điều kiện phân tích. Nhờ phản ứng tạo các complexonat, khi thay đổi pH của dung dịch có thể tạo điều kiện xác định từng ion trong hỗn hợp mà không cần tách chúng ra khỏi nhau theo phương pháp chuẩn ampe. Ví dụ, khi xác định các ion Pb^{2+} và Zn^{2+} trong hỗn hợp theo phương pháp chuẩn ampe ở pH = 1,0 – 2V ta xác định được Pb^{2+} ; ở pH = 4,7 – 5V ta xác định được ion Zn^{2+} . Người ta cũng tìm được các phương pháp chuẩn ampe các ion kim loại dựa vào quá trình oxi hóa anion EDTA trên anot là vi điện cực platin.

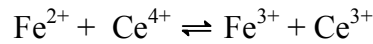
Người ta cũng dùng các phản ứng oxi hóa – khử trong phương pháp chuẩn ampe. Người ta có thể dùng các chất oxi hóa như $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, KBrO_3 , I_2 ... làm chất chuẩn để xác định các chất khử. Các chất khử như FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cũng được dùng để pha chế các dung dịch chuẩn khi định phân các chất oxi hóa. Một vài chất hữu cơ như cloramin B, axit ascobic cũng được dùng vào mục đích chuẩn ampe.

Nếu trong dung dịch có hai chất oxi hóa hay hai chất khử có điện thế oxi hóa khử khác nhau không đủ lớn, ta có thể xác định chúng trong hỗn hợp theo phương pháp chuẩn ampe mà không cần tách.

4.4.3. Định phân với hai điện cực chỉ thị

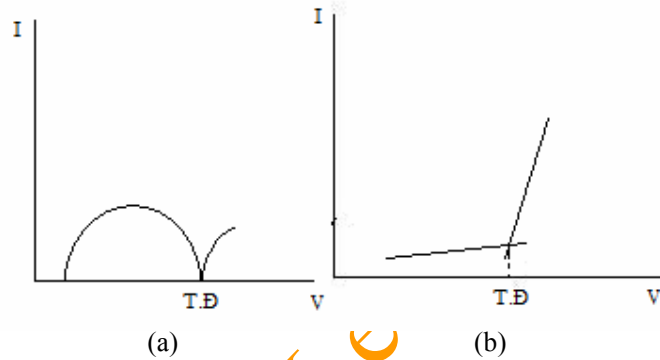
Trong những năm gần đây, người ta thường dùng phương pháp chuẩn ampe với hai điện cực chỉ thị. Đôi khi người ta gọi phương pháp này là phương pháp định phân đến “điểm chết”. Trong phương pháp này người ta đưa vào dung dịch phân tích hai điện cực platin (hoặc hai điện cực trơ khác) và đặt vào hai cực một điện thế một chiều không lớn (khoảng 10^{-2}V), người ta đo cường độ dòng trong quá trình định phân. Trước khi bắt đầu định phân, giữa các cực có một dòng rất bé hoặc không có dòng vì không có cặp oxi hóa – khử khi điện thế giữa các cực quá bé. Khi ta nhò dung dịch chuẩn vào dung dịch phân tích sẽ làm xuất hiện trong dung dịch hai cặp oxi hóa – khử. Ở trước điểm tương đương, trong dung dịch có một lượng đáng kể các cấu tử của cặp oxi hóa – khử tạo thành từ chất cần phân tích. Còn sau điểm tương đương, trong dung dịch lại giàu các cấu tử của cặp do chất chuẩn tạo thành. Dạng của đường định phân phụ thuộc chủ yếu vào các cặp oxi hóa – khử

thuận nghịch này. Nếu cả hai cặp oxi hóa – khử thuận nghịch, ví dụ định phân Fe(II) bằng muối Ce(IV).



thì đường định phân sẽ có dạng như ở hình 4.11a

Khi ta thêm vào dung dịch phân tích một lượng dung dịch Ce^{4+} đầu tiên trong dịch sẽ xuất hiện cặp oxi hóa khử $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, trong mạch sẽ xuất hiện dòng do sự khử Fe^{3+} trên catot và sự oxi hóa Fe^{2+} trên anot. Do tính thuận nghịch cao của hệ thống mà phản ứng điện cực có thể xảy ra ngay khi có điện thế nhỏ nhất giáng trên điện cực. Cường độ dòng sẽ tăng cho đến khi gần nửa lượng chất nghiên cứu là Fe^{2+} đã tham gia phản ứng, sau đó cường độ dòng lại giảm đến gần bằng không tại điểm tương đương. Sau điểm tương đương, trên catot lại xảy ra quá trình khử ion Ce^{4+} , còn trên anot lại xảy ra quá trình oxi hóa ion Ce^{3+} và dòng điện chạy qua mạch lại xuất hiện.



Hình 4.11. Chuẩn ampe với hai điện cực chỉ thị:
a-cả hai cặp oxi hóa / khử thuận nghịch; b-chất phân tích không thuận nghịch, chất chuẩn thuận nghịch

Nếu hệ thống được tạo thành từ chất phân tích là cặp oxi hóa khử thuận nghịch ví dụ Fe^{2+} , còn chất nghiên cứu là bất thuận nghịch, ví dụ KMnO_4 thì đường định phân ở trước điểm tương đương sẽ có dạng như ở hình 4-11a vì cả hai trường hợp ở trước điểm tương đương đều là hệ thống thuận nghịch. Tuy nhiên sau điểm tương đương thì dòng sẽ không tăng vì không có sự oxi hóa ion Mn^{2+} trên anot.

Nếu ta tiến hành định phân chất phân tích không phải là cặp oxi hóa khử thuận nghịch bằng dung dịch chuẩn là cặp oxi hóa khử thuận nghịch, thì trước điểm tương đương sẽ không có dòng, sau điểm tương đương cường độ dòng sẽ tăng nhanh. Đường định phân có dạng như hình 4-11b.

Ví dụ trường hợp định phân dung dịch KMnO_4 bằng muối Mohr hoặc định phân dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch Iot.

Phương pháp định phân với hai điện cực chỉ thị đủ nhạy và đủ chính xác. Phương pháp được sử dụng để phân tích các dung dịch có nồng độ đến $10^{-5}M$ hoặc bé hơn một cách thuận lợi. Về mặt thiết bị phương pháp chuẩn ampe có hai điện cực chỉ thị đơn giản hơn phương pháp dùng một điện cực chỉ thị. Khi định phân theo phương pháp hai điện cực chỉ thị, ta không cần xây dựng đường định phân vì điểm tương đương được xác định theo sự dừng đột ngột hoặc xuất hiện dòng điện.

4.5. Ứng dụng của phương pháp Von –ampe

Ngày nay phương pháp von – ampe đã được sử dụng rộng rãi trong quá trình phân tích nhiều hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ. Phương pháp thích hợp cho việc phân tích nhiều ion kim loại như Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Sn, Zn, Fe, Bi, U, V và nhiều kim loại khác trong các đối tượng: đất, đá, quặng, kim loại, hợp kim là các đối tượng tự nhiên và sản phẩm công nghiệp. Đây là phương pháp có độ chính xác, độ nhạy, độ chọn lọc và độ tin cậy cao. Khi các hợp chất có điện thế nửa sóng khác nhau đủ lớn (thường thì khi $\Delta E_{1/2} \geq 100mV$) ta có thể đồng thời xác định nhiều hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Ngày nay người ta đã thiết kế và chế tạo các máy phân tích Von –ampe nhiều chức năng có thể xác định đồng thời 8 hợp chất trong cùng một dung dịch mà không cần tách chúng ra khỏi nhau. Việc xuất hiện các máy tính cá nhân có vận tốc tính toán đủ lớn đã cho phép tự động hóa được quá trình phân tích các chất theo phương pháp von –ampe quét thế nhanh, thực hiện được dễ dàng, tin cậy. Phương pháp von –ampe cũng được ứng dụng để xác định các hợp chất vô cơ, hữu cơ trong các sản phẩm sinh học quan trọng như máu, mỡ, các sản phẩm sữa, nước uống...

Phương pháp chuẩn ampe được ứng dụng để xác định các ion kim loại, các anion, các hợp chất hữu cơ trong nhiều sản phẩm tự nhiên, trong các sản phẩm công nghiệp như sản phẩm của các ngành luyện kim, hóa chất. Dùng phương pháp chuẩn ampe ta có thể xác định đa số các chất có trong bảng tuần hoàn khi dùng các phản ứng định phân khác nhau (phản ứng kết tủa, tạo phức chất, oxi hóa khử). Việc dùng các thuốc thử hữu cơ trong phương pháp chuẩn ampe cho những thành tựu rất đáng chú ý về tính chọn lọc, độ nhạy. Dùng phương pháp chuẩn ampe có thể xác định nhanh các chất ở nồng độ bé ($10^{-5}M$ hoặc bé hơn).

Phương pháp cực phổ cô điển bình thường có sai số phân tích khoảng $\pm 2\%$ ở các dung dịch nồng độ $10^{-3} - 10^{-4}M$ và có sai số khoảng $\pm 5\%$ ở các dung dịch có nồng độ loãng hơn.

Phương pháp chuẩn ampe cho kết quả có độ chính xác và độ nhạy khá cao, thiết bị lại không phức tạp, đặc biệt khi định phân với hai điện cực chỉ thị.

CHƯƠNG 5

PHƯƠNG PHÁP CỰC PHỔ XUNG

5.1. Mở đầu

Phương pháp cực phổ dòng một chiều (d.c.polarographite) hay còn gọi là cực phổ cổ điển do Heyrovsky phát minh từ đầu những năm 20 của thế kỷ này (năm 1922) đã có một đóng góp đáng kể vào phân tích lượng nhỏ các kim loại, đã có sự phát triển mạnh nhất là sau chiến tranh thế giới thứ hai cùng với sự phục hưng của nền kinh tế. Nếu ta so sánh từ 1922 – 1955 có khoảng 9000 công trình, chủ yếu là áp dụng phân tích và đỉnh cao của nó là đại hội cực phổ thế giới họp ở Praha năm 1951. Nhưng từ những năm cuối thập kỷ 50, phương pháp phân tích cực phổ chững lại và hình như đi vào sự lãng quên bởi độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp cổ điển không cho phép phân tích trực tiếp những đối tượng phức tạp và những lượng vết. Trong kỹ thuật cổ điển độ nhạy của phương pháp là khoảng $10^{-5}M$ và độ chọn lọc trong trường hợp tối ưu ($\Delta E_{1/2}$ khoảng 200mV) là 100:1. Trong bối cảnh đó đã xuất hiện nhiều phương pháp nhằm tăng độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp, nhiều giải pháp lý tưởng, nhưng do hạn chế của kỹ thuật đo và kỹ thuật điện tử, cho nên những phương pháp này mãi đến những năm 70 mới có ý nghĩa phổ cập. Một trong những giải pháp đó là phương pháp cực phổ xung.

5.2. Phương pháp cổ điển và những hạn chế của nó

Như chúng ta đã biết, việc phân tích định lượng theo phương pháp cực phổ cổ điển dựa theo phương trình Inkovic

$$I_d = 605ZD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_M \quad (5.1)$$

trong đó: I_d là cường độ dòng khuếch tán giới hạn (microampe); n là số electron tham gia phản ứng điện cực; Z là điện tích ion kim loại; D là hệ số khuếch tán có thứ nguyên $cm^2.s^{-1}$; m là khối lượng giọt thủy ngân chảy ra từ mao quản (g/s); t là thời gian tạo giọt thủy ngân (s); C là nồng độ chất phân tích

Giả sử với một điện cực giọt có t_1 là 4s, $m = 2mg/s$ và chất điện hoạt có $D = 1.10^{-5} cm^2/s$ thì tỉ số

$$\frac{I_d}{nC} = 3.82 \text{ microampe/mili đương lượng/lít}$$

Trong phương trình ta thấy hình như có thể xác định được một nồng độ C thấp tùy ý miễn là có thể đo được cường độ dòng khuếch tán I_d nhỏ tương ứng. Ví dụ nếu ta đo được I_d cỡ $10^{-12}A$ thì có thể xác định được nồng độ cỡ $10^{-9}M$. Kỹ thuật này cho phép đo được những dòng điện cỡ như thế hoặc hơn. Nhưng bằng cực phổ

cổ điển thì không thể xác định được nồng độ nhỏ hơn $10^{-5}M$. Tại sao lại có sự mâu thuẫn đó:

Thực tế khi ta đo những dung dịch ngay cả khi không chứa chất điện hoạt, bao giờ ta cũng ghi được một dòng điện, dòng điện đó có tên gọi là dòng tụ điện (hay dòng tích điện, dòng dung tích). Bản chất của dòng điện này không có liên quan đến phản ứng trao đổi điện tích (phản ứng điện cực) mà chỉ có quan hệ đến sự tích điện cho lớp điện kép, có thể hình dung như một tụ điện hình thành bởi một phía là bề mặt kim loại của điện cực và phía kia là tập hợp những ion tích điện ngược dấu. Bằng một mô hình đơn giản hóa, ta có thể tính toán sự phụ thuộc cường độ dòng tụ điện vào một số thông số đặc trưng cho điện cực giọt thủy ngân

$$I_{td} = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} [S \cdot C' (E - E_{max})] \quad (5.2)$$

Trong đó: Q – điện lượng (micro culong) cần nạp cho lớp điện kép để có điện thế E

S – diện tích bề mặt điện cực (cm^2)

C' – dung tích vi phân lớp kép ($\mu F/cm^2$)

E – thế của điện cực

E_{max} – thế cực đại điện mao dẫn (tại đó sức căng bề mặt cực đại, bề mặt điện cực không tích điện)

Để đơn giản hóa, ta cho rằng dung tích vi phân không thay đổi theo thế điện cực, khi đó

$$I_{td} = E^* \cdot C' \cdot \frac{dS}{dt} + SC' \cdot \frac{dE}{dt} \quad (5.3)$$

trong đó: $E^* = E - E_{max}$

Vì trong phương pháp cổ điển tốc độ quét thế thường nhỏ ($2mV/s$) nên hợp phần thứ hai trong phương trình (5.3) không đáng kể. Khi đó

$$I_{td} = E^* \cdot C' \cdot \frac{dS}{dt}$$

Với điện cực giọt Hg, $S = 0,85m^{2/3}t^{2/3}$

Nên $\bar{I}_{td} = \frac{1}{t_n} \int_0^{t_1} E_{td} dt = 0,85 E^0$

Thông thường $m = 2mg/s$; $t_1 = 4s$; $C' = 20\mu F/cm^2$ thì dòng tụ điện có thể đạt tới giá trị $0,17\mu A$ tại $E^* = 1V$. Trong trường hợp tốt nhất khi ta đo ở $E^* = 0,2V$ và bằng biện pháp thích hợp loại trừ được 90% cường độ dòng tụ điện, thì giá trị đó vẫn còn $0,17 \cdot 0,2 \cdot 0,1 = 0,0034\mu A$, tương đương với dòng điện phân (dòng Faraday)

của dung dịch khoảng $10^{-6}M$. Qua tính toán đó ta thấy rằng bằng phương pháp cực phổ cô điển không có khả năng vượt qua giới hạn nồng độ $10^{-5}M$, bởi vì ở nồng độ này và nhỏ hơn, tỷ số $I_d/I_{td} \leq 1$ hay nói cách khác tỷ số tín hiệu đo (dòng Faraday) và tín hiệu nhiễu (dòng tụ điện) đã nhỏ hơn 1.

Mặt khác trong phương pháp cô điển, các đường cực phổ của các hợp phần có mặt trong dung dịch cộng lên nhau như những bậc thang, do đó khó có khả năng xác định được hai sóng cực phổ khi thể của nửa sóng của chúng khác nhau ít hơn 200mV, và nhất là khi chúng có mặt với tỉ lệ lớn hơn 10:1. Vì vậy trong những đối tượng phức tạp thường phải tách ra để làm giàu và tăng độ chọn lọc; điều đó thường gây thêm nhiều phức tạp và tốn nhiều thời gian. Vì vậy trong nhiều thập kỉ vừa qua, người ta đã đề ra nhiều con đường khác nhau để tăng độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp. Các con đường này tập trung vào 3 hướng chính sau:

- Làm giàu chất phân tích trên bề mặt điện cực bằng phản ứng khử hoặc oxi hóa kết tủa chất, sau đó hòa tan sản phẩm kết tủa và ghi tín hiệu hòa tan – đó là phương pháp cực phổ (von ampe) hòa tan.

- Làm tăng nồng độ chất điện hoạt trong lớp phản ứng điện cực bằng phản ứng xúc tá (hoặc hấp phụ, hoặc cả hai) – đó là phương pháp cực phổ dòng xúc tác.

- Tận dụng triệt để những thành tựu của kỹ thuật điện tử và tự động hóa, tìm mọi cách loại trừ giá trị dòng tụ điện, như vậy nâng cao được tỉ số tín hiệu đo so với tín hiệu nhiễu, cách này vừa có thể tăng được độ nhạy (khoảng 100 lần) và tăng độ chọn lọc (tỉ số có thể đạt được 50000) và kết hợp với một trong các phương pháp của hai nhóm 1 và 2 trong nhiều trường hợp có thể đạt độ nhạy đến $10^{-10}M$ và độ chọn lọc 50000.

5.3. Các con đường triệt tiêu dòng tụ điện

Như phần trên đã nói dòng cực phổ là một tổng số của ít nhất 2 dòng hợp phần: dòng điện phân chất điện hoạt (dòng Faraday) và dòng tụ điện. Muốn cho dòng cực phổ chỉ phụ thuộc vào nồng độ chất điện hoạt thì phải tìm cách triệt tiêu dòng tụ điện. Có thể tóm tắt các phương pháp đó như sau:

5.3.1. Bù trừ tuyến tính dòng tụ điện

Dựa vào đặc tính dòng tụ điện gần như tăng tuyến tính với sự tăng thế điện cực giọt Hg, nên từ những năm 30 Ilkovic và Semerano đã sử dụng một bộ phận bù trừ bằng cách cho đi qua bình điện phân một dòng điện có chiều ngược với chiều của dòng Faraday và độ lớn của dòng này có thể thay đổi được theo kinh nghiệm của người sử dụng. Thiết bị này đơn giản, tất nhiên kém hiệu lực. Tuy vậy kiểu bù trừ này vẫn tồn tại đến thập kỉ 70, thí dụ trong máy cực phổ OH – 105 rất phổ biến ở nước ta từ đầu những năm 80.

5.3.2. Phương pháp chọn thời gian ghi (TAST, DC Sample)

Dựa vào đặc điểm dòng Faraday một chiều tỉ lệ với $t^{1/6}$, trong khi đó dòng tụ điện tỉ lệ với $t^{-1/3}$, vào cuối mỗi chu kì giọt dòng Faraday sẽ cực đại, dòng tụ điện cực tiểu, nhờ một thiết bị đồng bộ người ta chỉ ghi cường độ dòng điện phân trong một khoảng thời gian ngắn (khoảng 100ms) ngay trước khi giọt rơi. Bằng phương pháp này có thể đạt tới độ nhạy khoảng 10^{-6} M, tuy nhiên độ chọn lọc không thay đổi. Các thiết bị này đến nay vẫn thông dụng, ngay cả những máy thuộc thế hệ mới như PAR – 364, PA – 4.

5.3.3. Phương pháp cực phổ dòng xoay chiều chỉnh lưu pha (còn gọi là phương pháp xoay chiều chọn pha).

Trong phương pháp này cực giọt được phân cực bằng điện áp một chiều biến đổi tuyến tính với thời gian có cộng thêm một phần điện áp xoay chiều biên độ có thể thay đổi thường từ 1 đến 50mV và tần số khoảng 50 đến 300 hz (tùy hãng sản xuất). Phương pháp này dựa vào đặc điểm dưới tác dụng của dòng xoay chiều tụ điện xoay chiều lệch pha 90^0 so với dòng Faraday xoay chiều trong trường hợp quá trình thuận nghịch. Bằng một thiết bị chỉnh lưu chọn pha thích hợp có thể ghi riêng được từng hợp phần dòng Faraday. Bằng kỹ thuật này có thể xác định đến 10^{-7} M, nhưng độ nhạy giảm nhanh cùng với sự tăng mức độ không thuận nghịch của quá trình điện cực ở nước ta các máy loại P.P.T của Liên Xô trước đây và loại P.Y gần đây có lắp các bộ phận này.

5.3.4. Phương pháp cực phổ sóng vuông

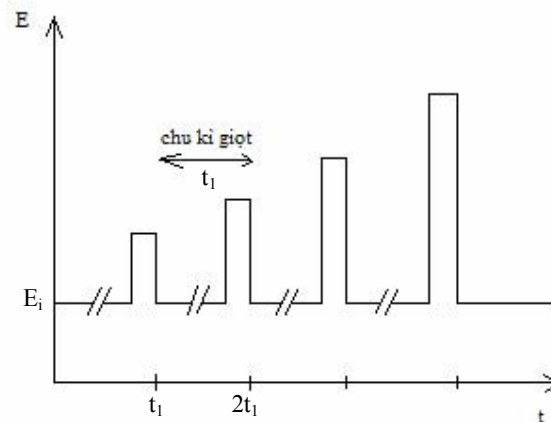
Ngay từ những năm cuối thập kỉ 50, Barker đã đề ra phương pháp cực phổ sóng vuông. Theo phương pháp này điện cực giọt Hg được phân cực bởi một điện áp một chiều biến thiên đều theo thời gian có cộng thêm một điện áp xoay chiều dạng vuông góc (vì thế có tên gọi là cực phổ sóng vuông) có tần số khoảng 20hz và biên độ có thể thay đổi từ 1 đến 50 mV. Mặc dù điện cực được phân cực thường xuyên bằng điện áp xoay chiều cộng thêm vào điện áp một chiều, nhưng nhờ một thiết bị đồng bộ người ta chỉ ghi cường độ dòng điện vào khoảng thời gian hẹp gần cuối mỗi giọt (thí dụ 2s sau khi tạo thành giọt) trong một khoảng thời gian rất ngắn 100 – 200 s ứng với nửa cuối chu kỳ (nửa dương). Trong điều kiện đó dòng tụ điện thực tế bằng không, và dòng điện ghi được có dạng một cực đại. Bằng phương pháp này ta có thể đạt được độ nhạy 10^{-7} M và độ chọn lọc khoảng 10000, nhưng nhược điểm chủ yếu của phương pháp này là độ nhạy giảm khi tăng tính không thuận nghịch của các quá trình điện cực. Ở nước ta có một thời kì khá phổ biến các máy OH – 104 hoạt động theo nguyên tắc trên. Chi tiết hơn bạn đọc có thể thấy trong phần cực phổ xung.

5.4. Phương pháp cực phổ xung

Dưới thuật ngữ này ta gộp các phương pháp phân cực điện cực hoạt động bằng những xung điện áp gián đoạn có biên độ và bề rộng (thời gian tồn tại) xác

định. Ngày nay có rất nhiều loại xung, nhưng ở đây chúng ta đề cập đến hai loại xung cơ bản đã được mô tả từ hơn 30 năm nay và cho đến nay vẫn được sử dụng phổ biến trong hầu hết các máy cực phổ.

5.4.1. Phương pháp cực phổ xung biến đổi đều (normal pulse polarography - NPP)



Hình 5.1. Dạng điện áp phân cực trong phương pháp NPP

Trong phương pháp NPP như trên hình ta thấy điện cực giọt thủy ngân (hoặc điện cực hoạt động nói chung) được phân cực bằng một điện áp 1 chiều chọn trước và được giữ không đổi trong suốt quá trình đo, điện áp này được gọi là điện áp khởi điểm (initial potential), tương ứng với chân sóng cực phổ trong phương pháp cổ điển, trong mỗi một chu kỳ giọt điện cực được phân cực bổ sung bằng một xung vuông góc có khoảng tồn tại rất ngắn (40 đến 100 ms tùy theo tiêu chuẩn từng nước) được đưa vào sát nút trước khi giọt rơi (hoặc chu kỳ kết thúc). Sau thời gian đó xung bị ngắt và thế điện cực trở về điện áp khởi điểm. Biên độ của xung tăng dần theo thời gian với một tốc độ đều (tất nhiên từng bước một) giống như tốc độ quét thế tuyến tính trong cực phổ cổ điển. Cường độ dòng cực phổ được ghi theo 1 trong 2 cách sau:

- Ghi cường độ dòng cực phổ tại một thời điểm xác định sau khi đặt xung (thường 17ms trước khi ngắt xung), phần lớn các máy hiện có thực hiện theo cách này, và trong những phần mô tả tiếp theo, các hệ thức chủ yếu cũng trình bày theo cách này.
- Cường độ dòng cực phổ được ghi 2 lần, lần thứ nhất trước khi đặt xung và lần thứ 2 sau khi ngắt xung (trong 2 khoảng thời gian giống nhau, thí dụ 17ms trước khi nạp và 17ms trước khi ngắt xung). Cách này cho hiệu quả tốt hơn nhưng khá rắc rối.

Theo cách thứ nhất dạng đường cực phổ tương tự như khi ghi theo phương pháp TAST (mục 5.3.2) nhưng độ nhạy cao hơn nhiều. Nếu điện áp khởi điểm chọn tương ứng với chân sóng cực phổ cổ điển, nghĩa là tại đó dòng Faraday thực tế bằng không thì với quá trình điện cực thuận nghịch: $A + ne \rightleftharpoons B$

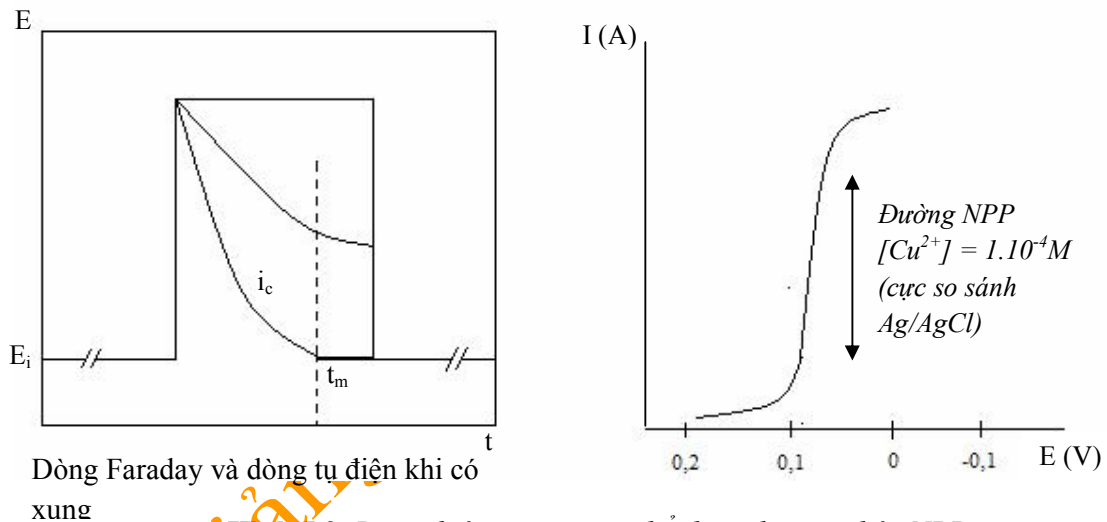
Giá trị dòng Faraday có thể biểu diễn bằng phương trình

$$I = nFCS \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left(\frac{1}{1+P}\right) \quad (5.4)$$

Trong đó: S – diện tích bề mặt điện cực tại thời điểm đo; C – nồng độ chất điện hoạt; D – hệ số khuếch tán; t_m – khoảng thời gian tính từ khi nạp xung đến khi đo dòng; P – tính theo công thức $P = \exp(nF/RT)(E - E_{1/2}^2)$, trong đó E là thế của xung (biên độ xung – điện áp khởi điểm), $E_{1/2}$ là thế nửa sóng (trong cô điển).

Nếu như E đủ âm so với $E_{1/2}$ thì P dẫn đến 0, cường độ dòng Faraday đạt đến giới hạn I_1 , khi đó phương trình chuyển về phương trình Cottrell

$$I_1 = nFCS \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad (5.5)$$



• Hình 5.2. Dạng đường cong cực phổ theo phương pháp NPP

Và tương tự như phương trình Heyrovsky – Ilkovic trong cực phổ cô điển ta có:

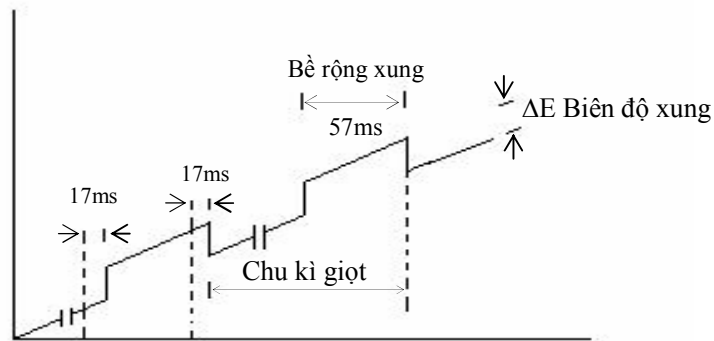
$$E = E_{1/2}^2 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{I_1 - I}{I} \quad (5.6)$$

Cũng giống như phương trình Ilkovic trong phương pháp cô điển, phương trình Cottrell cũng được áp dụng cho các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch trong phương pháp NPP. Đem chia phương trình Cottrell với phương trình Ilkovic ta thu được kết quả sau: $\frac{I_1(NPP)}{I_1(cô điển)} = \frac{t_1^{1/2}}{\sqrt{7/3} t_m^{1/2}}$. Bằng cách thay các giá trị t_1 và t_m tương ứng (thí dụ $t_1 = 4s$, $t_m = 40s$) ta thu được tỉ lệ đó trong khoảng 6-7, có nghĩa rằng phương pháp NPP nhạy hơn 6-7 lần. Để làm sáng tỏ ưu điểm của phương pháp cực phổ xung khi loại trừ dòng tụ điện, ta thử tính toán một thí dụ sau đây. Cần chú ý rằng dòng tụ điện có những nét khác nhau trong phương pháp xung

và phương pháp cổ điển. Trong phương pháp xung thời gian nạp xung và thời gian ghi dòng rất ngắn, nên trong thời gian đó điện tích điện cực xem như không thay đổi còn điện áp thì thay đổi đột ngột, nên dòng tụ điện được xác định bởi hằng số thời gian RC của mạch đo, trong đó R là điện trở của mạch điện phân và C là dung tích của lớp điện kép. Với một điện cực giọt cổ điển có diện tích $0,03\text{cm}^2$, giả sử dung tích vi phân của lớp kép $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ thì dung tích của lớp kép là $0,6\mu\text{F}$. Trong trường hợp tối ưu điện trở của hệ đo 1000 Ohm thì hằng số thời gian $RC = 6 \cdot 10^{-4}\text{s}$ (để tiện theo dõi ta có thể biểu diễn sự thay đổi dòng tụ điện theo thời gian $I_t = I_0 \cdot e^{-Kt}$, trong đó $K = RC$).

Nếu ta đo cường độ dòng cực phổ (tổng số dòng Faraday và tụ điện tại thời điểm 40ms sau khi nạp xung ($t_m = 40\text{ms}$) thì có nghĩa đã trải qua $4 \cdot 10^{-2} / 6 \cdot 10^{-4} = 67$ hằng số thời gian. Theo hệ thức sự phụ thuộc vào thời gian của dòng tụ điện như đoạn trên vừa nói, cứ sau 2,3 hằng số thời gian dòng giảm 10 lần, thì ở $t_m = 40\text{ms}$ dòng tụ điện chỉ còn 10^{-29} giá trị ban đầu. Phương pháp NPP có thể đạt được độ nhạy $2 \cdot 10^{-7}\text{M}$ cho cả quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch, nhiều dữ liệu thực tế cho thấy nó rất tiện lợi ngay cả khi phân tích các hợp chất hữu cơ và trong một số trường hợp ngay cả phương pháp cổ điển không cho được sóng cực phổ rõ ràng.

5.4.2. Phương pháp cực phổ xung vi phân (differential pulse polarography – DPP)



Hình 5.3. Dạng điện áp phân cực trong phương pháp DPP

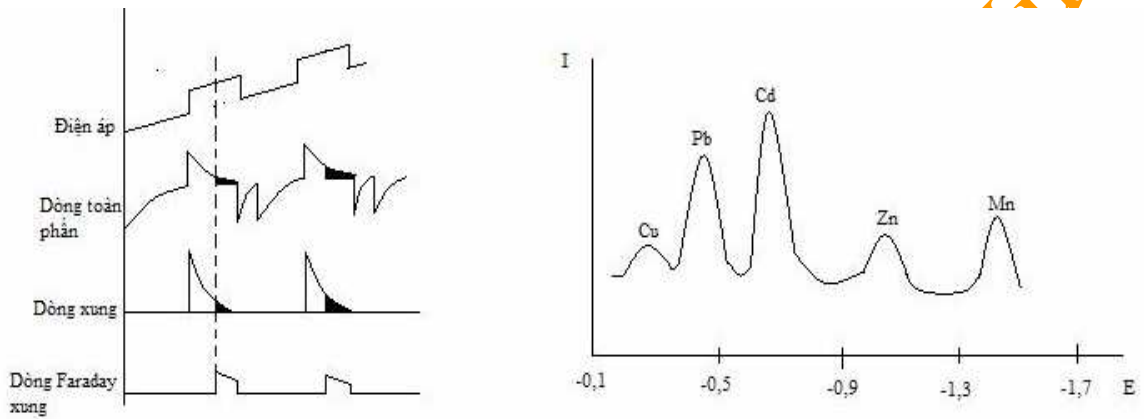
Trong phương pháp DPP điện cực được phân cực bằng một điện áp một chiều biến thiên tuyến tính với một tốc độ chậm (lúc mới phát minh 1 – 2 mv/s), nhưng vào cuối mỗi chu kì giọt (giọt rơi cưỡng bức nhờ một bộ gõ) trên khung điện áp biến đổi thay đổi trong khoảng 10 -100mV và độ dài xung từ 40 -100 ms (tùy theo tiêu chuẩn mỗi nước). Cường độ dòng cực phổ được ghi hai lần, lần một tại thời điểm τ_1 , thường là trong 17ms trước khi nạp xung, tại lúc này có thể xem là dòng Faraday và dòng tụ điện như trong phương pháp cổ điển. Và lần 2 tại thời điểm τ_2 , thường là 17ms trước khi ngắt xung, lúc này ghi dòng cực phổ dưới tác dụng của xung, hai giá trị này được gửi vào bộ so sánh và kết quả ra bộ ghi là hiệu

số của 2 giá trị đó. Dạng đường cực phổ có dạng một cực đại.

Những tính toán lý thuyết cho ta hệ quả của sự phụ thuộc dòng cực đại vào các thông số của các quá trình đo cực phổ. Nếu lấy vi phân phương trình (5.6) rồi thay vào phương trình Cottrell (5.5) ta có hệ thức:

$$\Delta I = \frac{n^2 F^2}{RT} \cdot S \cdot C \cdot \Delta E \sqrt{\frac{D}{t_m}} \cdot \frac{P}{(1+P)^2} \quad (5.7)$$

Trong đó: ΔI - dòng xung vi phân; ΔE – biên độ xung, còn các thành phần



Dạng đường DPP các tạp chất trong NaCl tinh khiết

Hình 5.4. Dòng điện trong phương pháp DPP

khác như những phần trước đã mô tả.

Phương trình (5.7) đúng trong trường hợp ΔE nhỏ. Trong trường hợp tổng quát Parry và Osteryoung đã chứng minh

$$\Delta i = nFSC \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \cdot \frac{P\sigma^2 - P}{\sigma + P\sigma^2 + P + P^2\sigma} \quad (5.8)$$

Trong đó: $P = \exp \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_1^m + E_2}{2} - E_{1/2}' \right]$; E_1 – thế tại đó đo lần thứ nhất khi chưa đặt xung; E_2 – thế tại đó đo lần thứ hai sau khi đặt xung

$$\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Delta E}{2} \quad \Delta E - \text{biên độ xung}$$

Ta thấy $\Delta i = \Delta i_{\max}$ khi $P = 1$. Khi đó $\Delta i_{\max} = nFSC \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \cdot \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad (5.9)$

Nếu $\Delta E/2$ nhỏ hơn RT/nF thì (5.9) sẽ giống (5.7), còn nếu $\Delta E/2$ lớn hơn so với RT/nF thì $\sigma - 1/\sigma + 1$ xấp xỉ bằng đơn vị, khi đó (5.9) sẽ có dạng phương trình Cottrell (5.5).

Từ phương trình (5.9) ta thấy rằng nếu ΔE càng lớn thì Δi_{\max} càng lớn. Tuy nhiên trong thực tế khi tăng biên độ thì đồng thời tăng bán chiều rộng và làm giảm độ phân giải của phương pháp. Trong trường hợp biên độ điện áp nhỏ bán chiều rộng $W_{1/2} = 3,52.RT/nF$ hay $90,4/m\text{ mV}$ ở 25°C . Khi tăng ΔE thì $W_{1/2} \rightarrow \Delta E$. Trong thực tế thường dùng giá trị dung hòa ΔE từ 10 đến 100mV để có được Δi_{\max} và $W_{1/2}$ thỏa đáng. Ngoài ra thế đỉnh cực đại của đường cực phổ có thể biểu diễn bởi phương trình: $E_p = E'_{1/2} - \Delta E/2$ điều đó có nghĩa trong quá trình khử thế đỉnh chuyển về phía dương khi tăng biên độ xung.

5.4.3. Ảnh hưởng của điện trở hệ đo

Điều cần chú ý là giới hạn cực tiểu xác định trong DPP thấp hơn rất nhiều so với phương pháp cổ điển, nên ảnh hưởng của điện trở hệ đo cần được xem xét một góc độ khác. Thông thường nồng độ chất điện ly nền thường lớn hơn chất phân tích từ 25 đến 50 lần để loại trừ ảnh hưởng của sự điện chuyển. Ở nồng độ khoảng 10^{-5}M , nghĩa là điều kiện rất dễ đo đối với DPP thì nồng độ nền điện ly là 10^{-3}M là quá đủ để triệt tiêu dòng điện chuyển, nhưng để loại trừ ảnh hưởng của độ dẫn điện thấp do nồng độ nền nhỏ, thường phải sử dụng hệ đo 3 điện cực (potentiostat). Khi dùng nồng độ nền nhỏ có thể có sự khác biệt không đáng kể về chiều cao của pic, chủ yếu là do sự khác nhau về hệ số khuếch tán, nhưng ngược lại không cần phải dùng nền điện ly nồng độ cao nghĩa là giảm được các tạp chất do nền gây ra.

5.4.4. Phương pháp xung khi dùng với các điện cực tĩnh

5.4.4.1. Phương pháp NPP. Phương pháp NPP khi dùng với các điện cực rắn tỏ ra có nhiều ưu điểm. Thí dụ xét hệ phản ứng $A + ne \rightleftharpoons B$

Nếu ta chọn thế khởi điểm E_i chưa đủ để khử A nhưng khi quét xung, ở một giá trị âm đủ lớn, xảy ra sự khử và sinh ra sản phẩm B trên bề mặt điện cực. Trong thời gian giữa các xung thế của điện cực trở về thế khởi điểm, nếu hệ phản ứng là thuận nghịch thì xảy ra phản ứng oxi hóa B thành A và như vậy bề mặt điện cực được đổi mới giống như với giọt thủy ngân. Tất nhiên nếu quá trình trên là không thuận nghịch thì ưu thế đó cũng không còn. Lần đầu tiên người ta nhận thấy hiện tượng này khi ghi hệ Ag^+/Ag trên điện cực Pt và nhận được đường $I - E$ rất rõ ràng.

5.4.4.2. Phương pháp DPP. Phương pháp DPP dùng với các điện cực rắn có một vài thuận lợi: diện tích bề mặt điện cực lớn, diện tích bề mặt điện cực không thay đổi theo thời gian, tuy nhiên vì phương pháp này ghi dòng ở hai thời điểm khác nhau nên tốc độ quét thế tuyến tính sẽ có ảnh hưởng đáng kể. Người ta nhận thấy rằng không cần phải kéo dài thời gian chờ đợi giữa các xung như trong điện cực giọt, như vậy sẽ cho phép quét thế nhanh hơn và nạp xung nhiều hơn. Trên cơ sở đó đã đề xuất phương pháp quét thế nhanh Fastscanning DPP (FSDPP). Thời gian

gián đoạn giữa các xung chỉ còn khoảng 10ms và tốc độ quét thế có thể đạt tới 100 mV/s (thay vì 2 mV/s khi mới thiết kế). Bằng cách đó đã có thể ghi được một phổ đồ với một giọt Hg, nâng cao độ nhạy và rút ngắn thời gian. Ngày nay phổ biến các loại điện cực giọt Hg chậm ($t = 40s$).

Kinh nghiệm của chúng tôi cho thấy rằng mặt hạn chế của phương pháp xung khi sử dụng các điện cực rắn từ vật liệu than (glassy cacbon graphite) là dưới tác dụng của xung bề mặt các điện cực này bị phá hủy nhanh chóng và bản chất của chúng bị thay đổi rõ rệt. Có hai loại điện cực tĩnh có thể sử dụng tốt là giọt Hg treo (kiểu Kemula) và điện cực paste bằng bột than mềm.

5.4.5. Độ nhạy và độ chọn lọc của cực phổ xung.

5.4.5.1. Phương pháp NPP. Christie và Osteryoung đã tính toán độ nhạy khi xác định Pb^{2+} trong các điều kiện khác nhau và cho thấy có thể xác định được Pb^{2+} trong nền KCl 0,1M đến $2,5 \cdot 10^{-7}M$. Nhưng kinh nghiệm thực tiễn cho thấy riêng đối với Pb^{2+} có thể định lượng đến $5 \cdot 10^{-7}M$ với phương pháp NPP. Tuy nhiên phương pháp này có nhiều hứa hẹn khi nghiên cứu các chất hữu cơ, nhiều khi ngay cả trong trường hợp phương pháp dòng một chiều không cho ta sóng cực phổ rõ rệt. Đối với các đối tượng vô cơ phức tạp, phương pháp NPP không có những ưu thế như phương pháp DPP sẽ được trình bày trong các phần tiếp theo bởi vì phương pháp NPP có độ phân giải kém.

5.4.5.2. Phương pháp DPP. Cũng chính các tác giả Christie và Osteryoung đã tính toán cho trường hợp xác định chì trong điều kiện tối ưu có thể đạt độ nhạy khoảng $1 \cdot 10^{-8}M$ khi dùng biên độ xung 100mV trong nền NaF 1M. Tuy nhiên trong thực tế đối với các kim loại màu có thể chờ đợi độ nhạy khoảng $n \cdot 10^{-8}M$. Cũng cần lưu ý rằng với những dung dịch loãng như vậy mọi thao tác sẽ trở nên hết sức khó khăn và đòi hỏi biện pháp nghiêm ngặt. Ưu điểm nổi bật của phương pháp DPP so với phương pháp khác là độ nhạy cao kể cả hợp chất vô cơ và hợp chất hữu cơ các quá trình điện cực là thuận nghịch và không thuận nghịch, và quan trọng hơn là đường I – E có dạng đỉnh cực đại, sau mỗi một đỉnh dòng điện lại trở về trạng thái đường nền, do đó phương pháp có độ phân giải rất cao, có thể đạt đến 50.000 (thí dụ có thể ghi $10^{-7}M Cd^{2+}$ khi có mặt $5 \cdot 10^{-3}M Cu^{2+}$ mà không cần tách). Điều này cho phép phân tích trực tiếp được nhiều chất trong cùng một dung dịch, thí dụ các tạp chất kim loại nặng trong NaCl tinh khiết.

Phương pháp DPP được sử dụng rất tốt để phân tích các chất hữu cơ, thí dụ hàng loạt các vitamin, các thuốc kháng sinh, các độc chất và gần đây ngay cả trong sinh học phân tử. Phương pháp này được sử dụng hiệu quả để làm detector cho sắc ký lỏng cao áp, thí dụ có thể xác định 5 picogram p-aminophenol.

Một hướng rất có triển vọng là sử dụng DPP kết hợp với von- ampe hòa tan, khi đó có thể xác định thí dụ $10^{-9}M Pb^{2+}$ với thời gian không quá 3 phút. Như vậy có thể nói DPP tại thời điểm này là phương pháp cực phổ hoàn chỉnh nhất, đạt được

các mục đích: độ nhạy cao, độ chọn lọc cao và có tính vạn năng đối với hầu hết các đối tượng phân tích.

5.5. Những hướng phát triển mới trong phương pháp DPP

Một trong những hướng của nghiên cứu máy đo nói chung trong đó có máy phân tích điện hóa là tự động hóa các quá trình đo và xử lý số liệu đo nhờ các máy tính chuyên dụng, nhờ đó người thao tác không cần phải có những hiểu biết thật sâu về kiến thức phân tích điện hóa. Nhiều quá trình phân tích phức tạp trước đây, ví dụ von- apme hòa tan, nay được chương trình hóa, ngay cả với việc lựa chọn chế độ tối ưu như độ nhạy, tốc độ quét thế... đã được chương trình hóa. Thiết bị đầu tiên có đầy đủ chức năng như vậy được đưa ra thị trường khoảng 7 năm về trước, đó là máy PAR – 374, toàn bộ hoạt động của nó do một chương trình điều khiển và có thể thực hiện 300 mẫu phân tích trong một ca làm việc (hoặc 200 mẫu nếu theo phương pháp von- ampe hòa tan). Ngày nay hầu như các máy đều hoạt động theo nguyên tắc đó, nhiệm vụ của người phân tích là lựa chọn các dữ kiện để đưa vào chương trình điều khiển.

Theo hướng thứ hai là hoàn thiện kỹ thuật để nâng cao tỷ số tín hiệu đo – nhiễu, trong đó tín hiệu nhiễu bao gồm cả nhiễu của tần số xoay chiều, nhiễu bất thường và dòng tụ điện dư, dòng tụ điện này có thể có mấy nguồn gốc sau đây: Trong quá trình đo dòng tại 2 thời điểm t_1 và t_2 (trước và sau nạp xung) bề mặt điện cực thay đổi (tuy không nhiều) làm thay đổi dòng tụ điện. Đo dòng tại 2 thời điểm, tương ứng với 2 thế điện cực (tuy không lớn) dung tích lớp điện kép khác nhau làm thay đổi dòng tụ điện. Cuối cùng do tính toán các hằng số thời gian và thành phần bộ lọc không hoàn toàn phù hợp với điều kiện đo, mặc dù trong các máy thế hệ mới, các giá trị này đã được thiết kế với một khoảng giới hạn rộng. Để khắc phục những thiếu sót người ta đã đề ra rất nhiều phương án như sử dụng bộ xử lý để giải chuỗi Fourier triệt tiêu những nhiễu bất thường, và nhiều giải pháp khác nhau như ghi riêng đường nền xem như tín hiệu nhiễu do nền, sau đó ghi tín hiệu của dung dịch điện phân, trong bộ nhớ của máy tính 2 tín hiệu này trừ cho nhau cho ta kết quả phân tích.

Một hướng thứ 3 là cố gắng nâng cao độ nhạy của phương pháp, thí dụ bằng các kỹ thuật đảo pha, chẳng hạn trong lần thứ nhất ghi tín hiệu ở pha dương, sau đó lần thứ hai cũng như vậy nhưng có pha ngược lại, hoặc bằng cách tăng nhanh tốc độ quét thế (đến 200 mV/s) như đã có trường hợp sử dụng xung có bề rộng 57ms, nhưng khoảng thời gian ngắt (gián đoạn) chỉ có 80ms, thời gian đo vẫn như trước (17ms), bằng cách đó toàn bộ đường cực phổ chỉ cần ghi trong 2 chu kỳ giọt, thí dụ máy Amel – 471 của Italia, độ nhạy tăng 5 lần và thời gian rút ngắn hơn cách thông thường. Có thể nói còn rất nhiều chỗ trống để có thể cải tiến các phương pháp đo cực phổ xung.

5.6. Vài lời kết luận

Phương pháp cực phổ xung, đặc biệt là phương pháp cực phổ xung vi phân hiện nay là một dạng cực phổ có ứng dụng rộng rãi nhất trong thực tế do độ nhạy cao, độ phân giải lớn và dễ dàng tự động hóa, thích hợp với nhiều đối tượng phân tích. Nhờ có tiến bộ to lớn trong điện tử học và tin học ngày càng có nhiều máy móc cực phổ xung hoàn thiện, rẻ tiền, có thể trở thành những trang bị thông thường trong các phòng thí nghiệm, ngay cả ở nước ta việc chế tạo các phần ghép nối với các computer cá nhân thành những máy cực phổ xung hoàn hảo cũng đã được bắt đầu.

CHƯƠNG 6

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA HÒA TAN

6.1. Mở đầu

Phương pháp cực phổ cổ điển do nhà bác học Tiệp Khắc J. Heyrovsky phát minh ra năm 1922 là một trong những phương pháp phân tích công cụ và phương pháp nghiên cứu hóa lý phổ biến nhất. Bằng phương pháp này có thể phân tích định tính và định lượng được hầu hết các ion vô cơ, hàng chục vạn chất hữu cơ một cách nhanh chóng, chính xác và rất rẻ tiền khi nồng độ của chúng trong dung dịch nằm trong khoảng $10^{-3} - 10^{-5}$ M. Trong nhiều trường hợp có thể tiến hành phân tích một lần 3 - 5 chất đồng thời có trong một dung dịch, đặc biệt có thể xác định được đồng thời nhiều loại đồng phân của nhiều chất hữu cơ. Bằng phương pháp cực phổ có thể xác định được nhiều đại lượng lý hóa quan trọng như hệ số khuếch tán, số vận chuyển, linh độ ion, thành phần phức chất, các hằng số bền của chúng, nghiên cứu các quá trình hấp phụ, động học của nhiều quá trình xúc tác v.v... Chính vì những ưu điểm nổi bật trên mà J. Heyrovský đã được tặng giải thưởng Noben về hóa học năm 1959.

Tuy nhiên vì sự tồn tại của dòng tụ điện mà giới hạn nồng độ có thể xác định được bằng dòng khuếch tán chỉ đạt tới cỡ 10^{-5} M. Các phương pháp cực phổ hiện đại như cực phổ sóng vuông, cực phổ xung vi phân loại trừ được dòng tụ điện khi đo dòng điện phân chất khử cực đã làm tăng một cách đáng kể độ nhạy của phương pháp đó, nhưng cũng chỉ đạt tới giá trị 10^{-6} đối với đa số các chất và $n.10^{-7}$ đối với một số chất là thành phần của các hệ điện hóa thuận nghịch.

Hiện nay các ngành khoa học và kỹ thuật hiện đại, việc nghiên cứu và bảo vệ môi trường đòi hỏi phải phân tích định lượng chính xác lượng cực nhỏ (cỡ ppb và nhỏ hơn nữa) các chất đặc biệt, các kim loại nặng, thì các phương pháp nói trên chưa đáp ứng được yêu cầu đó. Các phương pháp phân tích công cụ hiện đại như quang phổ hấp thụ nguyên tử mới, quang phổ phát xạ plasma, huỳnh quang tia X và phương pháp kích hoạt Neutron có độ nhạy cao nhưng đòi hỏi các máy và thiết bị rất đắt tiền.

Trong điện hóa, điện phân là một phương pháp làm giàu tốt, bằng cách này có thể tập trung được một lượng chất lên bề mặt cực và nếu điện phân một dung dịch rất loãng thí dụ dung dịch các muối các kim loại nặng nồng độ nhỏ hơn 10^{-6} M, thì nồng độ kim loại được kết tủa trên bề mặt cực trong tương rắn đó trở nên vô cùng lớn, lớn hơn nồng độ ion của nó trong dung dịch đến hàng trăm hàng nghìn lần. Sự kết hợp điện phân để làm giàu với cực phổ và các phương pháp điện hóa khác là nguyên tắc chủ đạo của nhóm các phương pháp điện hóa mới có độ nhạy rất cao: Các phương pháp điện hóa hòa tan (Electrochemical Stripping methods).

Chỉ bằng một máy cực phổ tự ghi thông thường và một cực giọt thủy ngân treo hoặc một cực rắn đĩa quay bằng than thủy tinh (glassy carbon) có thể xác định được gần 30 kim loại bằng phương pháp von – ampe hòa tan (Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, Ge, Hg, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, Zn) trong khoảng nồng độ $n.10^{-9}$ – $n.10^{-6}$ M với độ chính xác khá cao, trong khoảng thời gian khoảng 20 phút, chỉ cần dùng những lượng hóa chất tối thiểu và cũng như phương pháp cực phổ cổ điển, trong những điều kiện thích hợp có thể định lượng được đồng thời 3-4 ion kim loại cùng có trong dung dịch với độ chính xác như phương pháp cực phổ nhưng nồng độ của chúng nhỏ hơn đến 1000 lần.

6.2. Nguyên tắc của phương pháp điện hóa hòa tan

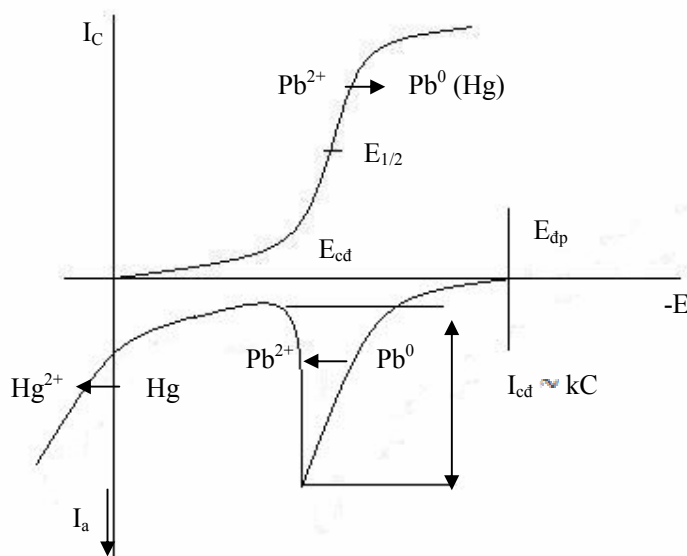
Quy trình chung của một phương pháp điện hóa hòa tan gồm 2 giai đoạn:

- Giai đoạn điện phân để làm giàu chất cần phân tích lên bề mặt cực đo dưới dạng một kết tủa (kim loại, hợp chất khó tan). Cực đo thường là cực thủy ngân treo có kích thước nhỏ như giọt thủy ngân trong cực phổ cổ điển, cực đĩa quay bằng vật liệu trơ (như than thủy tinh, than nhão tinh khiết, than ngâm tẩm, platin v.v...), cực màng thủy ngân trên bề mặt cực rắn trơ. Quá trình điện phân thường được tiến hành trên các máy cực phổ thông thường tại thể không đôi khi khuấy dung dịch với tốc

độ đều. Nếu dùng cực rắn dạng đĩa thì dùng các cực quay quanh trục của nó, nếu dùng cực thủy ngân tĩnh thì khuấy dung dịch bằng máy khuấy từ.

- Hòa tan kết tủa làm giàu và ghi đo đường hòa tan bằng một trong các phương pháp điện hóa như: von – ampe (cực phổ), điện thế – thời gian, dòng – thời gian, vi điện lượng v.v... Hai phương pháp hòa tan thường được dùng phổ biến nhất là von – ampe và điện thế – thời gian (chronopotentiometry). Khi hòa tan dung dịch có thể khuấy hoặc không khuấy. Quá trình điện hóa khi điện phân làm giàu (bước 1) và khi hòa tan (bước 2) luôn ngược nhau. Đại lượng điện hóa được ghi đo trong quá trình hòa tan trong những điều kiện thích hợp tỉ lệ thuận với lượng chất đã kết tủa trên bề mặt điện cực cũng như nồng độ chất cần xác định trong dung dịch.

Hình 6.1a là sóng cực phổ của ion $Pb^{2+} 2.10^{-4}M$ trong dung dịch KSCN 0,1M,



Hình 6.1 – Các đường cực phổ cô điển (a) và cực phổ hỗn hồng (b) của Pb (II) trong nền KSCN.

còn hình 6.1b là đường cực phổ hỗn hồng (von – ampe hòa tan) của dung dịch chứa ion Pb^{2+} nồng độ $10^{-6}M$, KSCN 0,1M khi điện phân làm giàu trong 5 phút tại thế $-0,7V$ dùng cực giọt thủy ngân treo có kích thước tương tự giọt thủy ngân khi đo cực phổ, tốc độ phân cực hòa tan anot là $25 mV/sec$, cả hai đường cong được ghi cùng một độ nhạy của điện kế.

Qua đó ta thấy phương pháp cực phổ hỗn hồng có độ nhạy cao hơn phương pháp cực phổ rất nhiều.

6.2.1. Các điện cực trong phương pháp phân tích điện hóa hòa tan

Trong các phương pháp phân tích điện hóa hòa tan người ta nhúng vào bình điện phân chứa dung dịch phân tích 3 điện cực:

- Cực làm việc là cực trên đó xảy ra phản ứng kết tủa chất cần phân tích dưới dạng kim loại hoặc hợp chất khó tan.
- Cực so sánh, thường là một cực loại II như cực calomen hoặc cực bạc clorua. Cực so sánh có thể không đổi và phải giữ được thế không đổi của nó suốt trong quá trình làm việc, đặc biệt khi tiến hành liên tiếp các thực nghiệm trong đó thời gian điện phân dài. Để đảm bảo được điều đó, người ta chế tạo cực so sánh có diện tích bề mặt đủ lớn để mật độ dòng qua cực đủ nhỏ.
- Cực phụ trợ, thường là một cực Pt dây.

6.2.2. Điện cực làm việc

Có 3 loại điện cực làm việc chính:

Cực giọt thủy ngân tĩnh dưới dạng giọt treo hoặc giọt ngồi. Đó là một giọt thủy ngân có kích thước nhỏ và bất động (đường kính giọt khoảng 1mm) được treo trên một mao quản bằng thủy tinh hoặc ngồi trên một mặt thủy tinh hơi lõm ở giữa có một mẫu nhỏ và ngắn Pt để dẫn điện. Để đảm bảo tính chính xác và độ lặp lại của các phép xác định, yêu cầu chủ yếu của cực giọt Hg tĩnh là phải có kích thước không đổi và có độ lặp lại cao, vì sau mỗi lần đo phải tạo một giọt khác có kích thước như giọt đã dùng trong lần đo trước. Thông thường người làm phân tích không thể chế tạo được cực giọt treo tĩnh có chất lượng tốt và vì vậy chỉ các hãng mới sản xuất được cực giọt treo tốt. Cực giọt thủy ngân tĩnh (Static Mercury Drop Electrode) của hãng PAR (Mỹ) và cực giọt thủy ngân treo kiểu Kemula của hãng Brinckmann Instruments Co., Woburn (Mỹ) là những cực tốt nhất.

Nếu có được một cực giọt Hg tĩnh có chất lượng tốt, thì việc phân tích sẽ rất thuận lợi vì 2 lí do:

- Khoảng thế cho phép dùng cực thủy ngân rất rộng, xác định được một số rất lớn kim loại. Trong môi trường axit khoảng thế dùng được tốt là: -0,15 đến -1,2 V, trong môi trường trung tính hoặc kiềm khoảng thế được mở rộng nhiều: từ -0,15 đến gần -2 V.

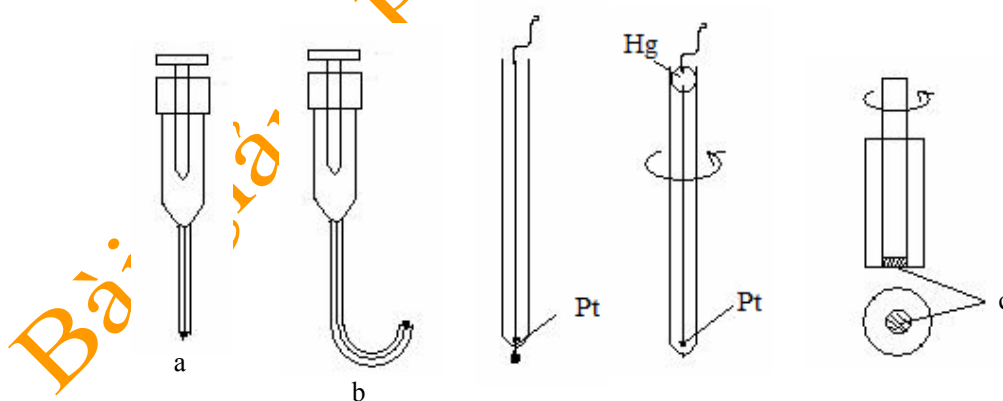
- Sử dụng cực thủy ngân sẽ rất thuận lợi cho việc chọn điều kiện phân tích như chọn thành phần dung dịch nền, chọn thế điện phân đặc biệt khi phân tích các kim loại trong mẫu có thành phần phức tạp, vì ta có thể tham khảo, nghiên cứu những tài liệu rất phong phú về phân tích cực phổ để biết tính chất cực phổ của các chất khử cực khác nhau trong các nền cực phổ khác nhau.

Các loại cực rắn hình đĩa. Đó là một mặt phẳng hình tròn (thường có đường kính nằm trong khoảng 3 – 5 mm) làm bằng các loại vật liệu trơ như Pt, Au và đặc biệt là các loại cacbon có độ tinh khiết cao, trơ và có bề mặt dễ đánh bóng. Yêu cầu chủ yếu của vật liệu dùng làm cực đĩa là phải trơ về mặt hóa học và có bề mặt nhẵn, bóng để diện tích bề mặt không đổi. Platin tuy là kim loại quý, trơ nhưng khó thỏa mãn vì rất khó gia công bề mặt cực để có diện tích không đổi, bề mặt thực của cực

đĩa Pt khác bề mặt hình học nhiều, vì vậy dùng cực Pt thường không thu được các kết quả phân tích chính xác và lặp lại. Ngoài ra quá thế hydro trên cực Pt rất nhỏ, nên khoảng thế sử dụng cực rất hẹp, đặc biệt đối với quá trình catot (từ +1,0 đến +0,0 V trong môi trường axit mạnh). Vật liệu tốt nhất để chế tạo các cực rắn đĩa là cacbon thủy tinh (glassy carbon), vì loại vật liệu này có độ bền hóa học rất cao, không thay đổi ngay cả khi ngâm nhiều giờ trong nước cường thủy và rất dễ đánh bóng bề mặt. Thực nghiệm của nhiều tác giả đã chứng minh rằng, nếu dùng các loại giấy nhám mịn để đánh bóng bề mặt cực đĩa quay bằng cacbon thủy tinh, thì bề mặt thực của cực thực tế bằng bề mặt hình học của nó $S = \pi R^2$. Ngoài cacbon thủy tinh có thể dùng cacbon ngâm tẩm hoặc cacbon nhào để chế tạo cực đĩa. Khoảng thế của các cực loại này cũng khá lớn: từ +1,0 V đến -1,0 V trong môi trường axit và từ +1,0 V đến -1,8 V trong môi trường trung tính hoặc kiềm.

Một loại cực làm việc rất tốt là cực màng thủy ngân được điều chế tại chỗ (in situ) trên bề mặt cực rắn đĩa. Loại cực này rất thuận tiện cho việc xác định lượng vết các kim loại dễ tạo hỗn hống với Hg (như Ag, Pb, Cu, Sn, Zn v.v...). Khi tiến hành việc xác định lượng vết các kim loại đó chỉ cần thêm vào dung dịch phân tích một lượng dung dịch muối Hg (II) để nồng độ của Hg^{2+} trong dung dịch nằm trong khoảng $10^{-5} - 10^{-4}$. Khi điện phân làm giàu kim loại cần phân tích ion Hg^{2+} cũng bị khử đồng thời tạo nên một màng Hg mỏng và đều trên bề mặt cực rắn và kim loại cần xác định được hòa tan đều trong màng đó. Dùng cực màng thủy ngân này còn hạn chế được sự hình thành các hợp chất gian kim loại hoặc dung dịch rắn khi xác định lượng vết của một số ion kim loại cùng có mặt trong dung dịch.

Trên hình 6.2 là các loại cực làm việc dùng trong phân tích điện hóa hòa tan.



Hình 6.2 – Các loại cực làm việc dùng trong phân tích điện hóa hòa tan.
a) Cực giọt Hg treo; b) cực giọt Hg ngồi; c) Cực đĩa.

6.2.2. Các loại phản ứng dùng để kết tủa làm giàu.

Số các loại phản ứng dùng để làm giàu chất cần phân tích lên trên bề mặt cực làm việc rất phong phú, có thể kể ra các loại chính sau:

6.2.2.1. Khử ion kim loại (dưới dạng ion đơn hoặc ion phức) trên catot bằng Hg:



Quá trình hòa tan sẽ là quá trình ngược lại, tức là quá trình anot. Các kim loại dễ tạo hỗn hống như Cu, Pb, Zn, Cd, Sb, Bi, Sn, Tl v.v... thường được làm giàu để xác định theo phản ứng này.

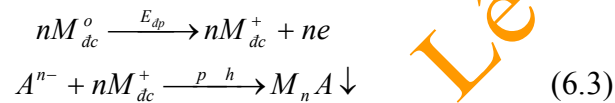
6.2.2.2. Khử các ion kim loại thành kim loại trên bề mặt cực rắn trơ:



Phản ứng này được dùng để kết tủa làm giàu một số rất lớn các kim loại kể cả các kim loại dễ tạo hỗn hống kể trên lẫn các kim loại không thể xác định được trên cực giọt Hg như Au (III), Hg (II).

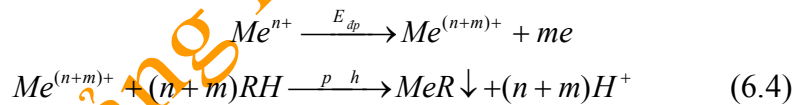
6.2.2.3. Phản ứng làm giàu chất lên bề mặt cực dưới dạng hợp chất khó tan hoặc với ion của kim loại dùng làm cực (Ag) hoặc với một ion nào đó có trong dung dịch.

Xác định anion A^{n-} :



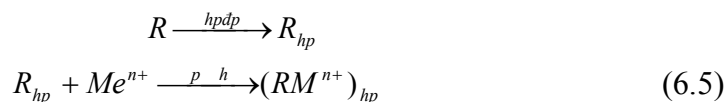
Thí dụ, dùng cực đĩa bằng bạc để xác định lượng vết các anion halogenua. Trong quá trình điện phân làm giàu cực bạc bị hòa tan anot và kết tủa AgX sẽ bám trên bề mặt cực.

Xác định cation M^{n+} . Khi điện phân làm giàu ôxi hóa nó trên cực thành ion $Me^{(n+m)+}$, ion đó tạo với một thuốc thử RH có sẵn trong dung dịch một kết tủa khó tan bám trên bề mặt cực:

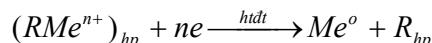


Thí dụ, để xác định Co(II) người ta ôxi hóa nó trên cực trong môi trường NH_4^+ 0,05M + NH_3 0,4M, Co (III) kết tủa với thuốc thử hữu cơ 1-nitroso-2-naftol tạo thành mảng khó tan trên bề mặt cực. Bằng cách làm giàu này có thể xác định lượng vết Sb(II) dùng thuốc thử rodamin C, xác định lượng vết iodua I⁻ cũng với thuốc thử đó.

6.2.2.4. Để tiến hành làm giàu trong phân tích điện hóa hòa tan, trong một số trường hợp người ta còn sử dụng cả hiện tượng hấp phụ điện hóa các chất trên bề mặt điện cực làm việc, thí dụ, thêm vào dung dịch một thuốc thử có khả năng bị hấp phụ lên bề mặt cực tại một thế xác định, sau khi bị hấp phụ nó sẽ tạo phức với chất cần xác định để tập trung nó lên bề mặt cực:



Khi xác định tiến hành hòa tan điện hóa chất đã được làm giàu bằng hấp phụ:



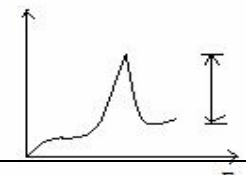
Trường hợp thứ hai của loại làm giàu này là chất cần xác định tham gia phản ứng hóa học tạo phức với thuốc thử thích hợp có trong dung dịch rồi phức đó bị hấp phụ lên bề mặt cực. Thí dụ, coban (II), niken, uran thường dễ tạo phức với dimethylglioxim, bipyridin, pyrocatechin các phức đó bị hấp phụ lên giọt thủy ngân ở thế xác định. Sự làm giàu bằng hấp phụ phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nhiệt độ, pH của dung dịch, chất dùng làm cực, thế điện cực, tính chất của thuốc thử v.v....

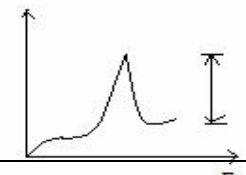
6.2.3. Các phương pháp theo dõi quá trình hòa tan

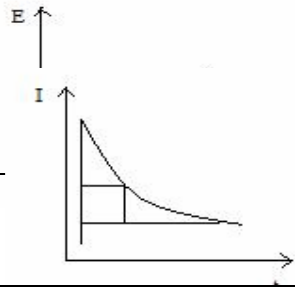
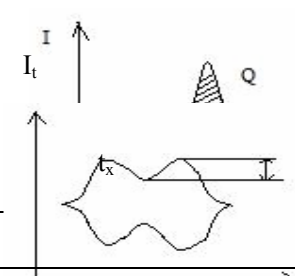
Để theo dõi quá trình hòa tan có thể dùng nhiều phương pháp điện hóa. Nói chung trong các phương pháp đó kết tủa đã được làm giàu trên bề mặt cực được hòa tan điện hóa và người ta ghi đo một đại lượng điện hóa là hàm số của lượng chất đã kết tủa trên bề mặt cực hoặc nồng độ chất cần xác định trong dung dịch.

Phương pháp phổ biến nhất để theo dõi quá trình hòa tan là phương pháp von – ampe (dòng một chiều) hoặc cực phổ cổ điển, vì các máy cực phổ tự ghi thông thường là loại máy điện hóa rẻ tiền và được trang bị rất rộng rãi trong các phòng thí nghiệm phân tích. Trong phương pháp von – ampe hòa tan trên đường biểu diễn quá trình hòa tan xuất hiện pic hòa tan của chất cần xác định, chiều cao hoặc diện tích của pic trong các điều kiện thích hợp tỉ lệ thuận với nồng độ chất cần xác định trong dung dịch. Về phương pháp này sẽ trình bày tỉ mỉ trong mục sau (6.3). Danh từ von – ampe được dùng trong trường hợp cực làm việc là cực rắn, nếu cực làm việc là cực giọt thủy ngân thì người ta thường dùng cực phổ hỗn hồng. Trong phương pháp này khi hòa tan có thể ghi đường hòa tan cực phổ một chiều (D.C polarography) và có thể ghi đường hòa tan cực phổ sóng vuông hoặc cực phổ xung vi phân.

Ngoài phương pháp von – ampe còn có thể dùng phương pháp điện thế – thời gian (chronopotentiometry), phương pháp dòng – thời gian, phương pháp vi điện lượng và v.v. để theo dõi quá trình hòa tan. Bảng 6.1 ghi lại đặc điểm đường cong hòa tan của một số phương pháp.

Bảng 6.1. Các hàm số được theo dõi và ; một số phương pháp điện hóa

Phương pháp	Hàm theo dõi		Định lượng
Von – ampe (cực phổ cổ điển)	$I = f(E)$	I_{cd}	$I_{cd} = kC$
Cực phổ sóng	$I = f(E)$	E'	$I_{cd} = kC$

vuông và cực phổ xung vi phân			
Điện thế - thời gian	$E = f(t)$ Khi $I_{ht} = \text{const}$		$i = kC$
Dòng - thời gian	$I = f(t)$ Khi $E = \text{const}$		$I_{cd} = kC$
Vi điện lượng	$I = f(E)$		$Q = kC$
C.P dao động	$\frac{dE}{dt} = f(E)$		dE

6.3. PHƯƠNG PHÁP VON – AMPE HÒA TAN

6.3.1. Nguyên tắc

Để tiến hành phân tích bằng phương pháp von – ampe hòa tan người ta dùng bộ thiết bị gồm một máy cực phổ tự ghi và một bình điện phân gồm hệ 3 cực: cực làm việc là cực giọt thủy ngân tĩnh hoặc cực rỗng đĩa, cực so sánh có thể không đổi thường là cực calomen hoặc cực bạc clorua có bề mặt lớn và cực phụ trợ Pt. Nắp bình điện phân còn một lỗ để dẫn một luồng khí trơ (N_2 , Ar v.v...) vào dung dịch phân tích để loại ôxi hòa tan trong dung dịch.

Khi điện phân làm giàu chọn thể điện phân thích hợp và giữ không đổi trong suốt quá trình điện phân (thường chọn thế ứng với dòng giới hạn khuếch tán của chất phân tích và thế chỉ có một số tối thiểu các chất bị khử hoặc ôxi hóa trên cực). Dung dịch được khuấy suốt trong quá trình điện phân. Nếu dùng cực rỗng đĩa quay thì cho cực quay với tốc độ không đổi (từ 1000 đến 4000 vòng /phút để đảm bảo chuyển động của chất lỏng là sự chảy tầng chứ không phải là chuyển động xoáy). Nếu dùng cực rỗng tĩnh hoặc cực giọt thủy ngân tĩnh thì dùng máy khuấy từ và cũng giữ tốc độ khuấy không đổi trong suốt quá trình điện phân. Thời gian điện phân được chọn tùy thuộc vào nồng độ của chất cần xác định trong dung dịch phân tích và kích thước của cực làm việc (thí dụ, khi dùng cực đĩa quay bằng than thủy tinh có đường kính nằm trong khoảng 3 – 5mm, khi điện phân để khử catot nhiều ion kim loại ở thế ứng với dòng giới hạn khuếch tán của chúng, khi nồng độ nằm trong khoảng $10^{-7} - 5.10^{-7}M$, chỉ cần điện phân làm giàu trong khoảng 15 – 10 phút.

Sau khi điện phân thường ngừng khuấy dung dịch hoặc ngừng quay cực. Nếu dùng cực giọt thủy ngân tĩnh hoặc cực màng Hg điều chế tại chỗ trên bề mặt cực đĩa

thì cần có “thời gian nghỉ” tức là để yên hệ thống trong một khoảng thời gian ngắn (từ 30 – 60 giây) để lượng kim loại phân bố đều trong hỗn hống trên toàn cực.

Sau đó tiến hành hòa tan kết tủa làm giàu trên cực bằng cách phân cực ngược cực làm việc và ghi đường von – ampe hòa tan. Nếu điện phân là quá trình khử catot ở thế không đổi E_{dp} thì khi hòa tan cho thế quét với tốc độ không đổi và đủ lớn (20 – 50 mV/sec) từ giá trị E_{dp} về phía các giá trị dương hơn. Như vậy, trong trường hợp này quá trình hòa tan là quá trình anot và phương pháp phân tích được gọi là Von – ampe hòa tan anot (anodic stripping voltammetry). Trường hợp ngược lại, nếu điện phân là quá trình oxi hóa anot chất phân tích để kết tủa nó lên bề mặt cực, thì quá trình phân cực hòa tan là quá trình catot và sự xác định có tên gọi là von – ampe hòa tan catot (cathodic stripping voltammetry).

Trên đường von – ampe hòa tan xuất hiện pic của chất cần xác định. Cũng gần tương tự như sóng cực phổ dòng một chiều (cực phổ cổ điển) hoặc các đường cực phổ sóng vuông, cực phổ xung, trong phương pháp von – ampe hòa tan thế ứng với cực đại của pic E_{cd} và chiều cao của pic (dòng hòa tan cực đại) I_{cd} tuy phụ thuộc vào nhiều yếu tố rất phức tạp, nhưng trong các điều kiện tối ưu và giữ không đổi một số yếu tố, thì E_{cd} đặc trưng cho bản chất chất phân tích và I_{cd} tỉ lệ thuận với nồng độ của nó trong dung dịch. Điều đó, vì vậy là cơ sở cho phép phân tích định tính và định lượng như ở các phương pháp phân tích cực phổ.

Ưu điểm nổi bật của phương pháp von – ampe hòa tan: phương pháp có độ nhạy cao, cho phép xác định được đồng thời 6 ion kim loại trong một dung dịch trong thời gian rất ngắn, dùng các chất hòa tan thông thường.

6.3.2. Phương pháp Von- Ampe hòa tan dùng cực đĩa quay

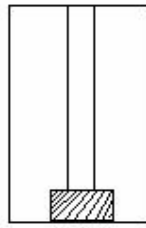
6.3.2.1. Cực đĩa quay

Cực đĩa quay là một mặt phẳng hình tròn làm bằng vật liệu rắn trơn như Pt hoặc các loại cacbon đặc biệt có độ bền hóa học và độ tinh khiết rất cao, cực được quay với tốc độ đều quanh trục đi qua tâm đĩa.

Lý thuyết về cực rắn đĩa quay đã được V.G. Levisơ nghiên cứu và xây dựng hoàn chỉnh trên cơ sở lý thuyết thủy động học hóa lý và điện hóa học về sự chuyển chất trong dung dịch.

Trên hình 6.4 A và B là sơ đồ một đĩa cực bổ dọc và cắt ngang. Cực thường có dạng hình trụ, trong điện hóa hòa tan người ta thường dùng cực có đường kính đĩa nằm trong khoảng 3 -5 mm, đĩa được gắn trên một ống hình trụ bằng teflon. Cực được lắp vào một trục bằng thép, trục này đồng thời là vật tiếp xúc dẫn điện và trục đó lại được gắn với một motor đồng bộ có thể quay với một tốc độ đều với những giá trị tốc độ khác nhau nằm trong khoảng từ vài trăm đến 5000 vòng/phút.

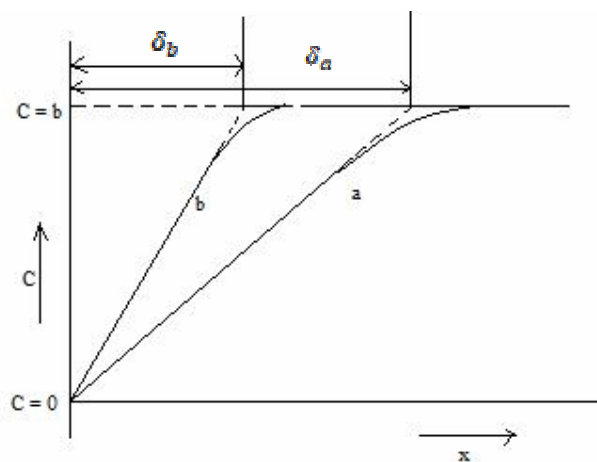
Hình A



Hình B



Hình C



Hình 6.4 Sơ đồ cực đĩa quay bỏ dọc (A), cực đĩa quay cắt ngang (B). Lớp khuếch tán và sự phân bố nồng độ trong lớp đó. (C) Trường hợp a cực quay với tốc độ thấp. Trường hợp b cực quay với tốc độ cao.

Theo lý thuyết của Levisơ khi cực quay với tốc độ từ 1000 – 4000 vòng/phút chuyển động của chất lỏng tới bề mặt đĩa là sự chảy tầng (laminar flow), lớp chất lỏng chứa chất khử cực được đưa tới tâm đĩa và văng ra mép đĩa (theo chiều các mũi tên tạo nên lớp khuếch tán đối lưu có chiều dày phụ thuộc vào tốc độ quay của đĩa. Levisơ đã chứng minh được rằng trong lớp khuếch tán sự phân bố nồng độ của chất khử cực là tuyến tính. Dựa vào lý thuyết khuếch tán đối lưu và định luật Faraday, Levisơ đã thiết lập được phương trình dòng giới hạn khuếch tán với cực đĩa quay:

$$I_{gh} = \frac{nFSDC_b}{\delta} \quad (6.6)$$

Trong đó, n là số electron trao đổi trong phản ứng điện cực, F là điện tích Faraday, S – diện tích bề mặt cực, D – hệ số khuếch tán của chất khử cực, C – nồng độ của nó trong lòng dung dịch, δ - chiều dày lớp khuếch tán. Levisơ đã chứng minh rằng trong các điều kiện khuếch tán đối lưu và sự chảy tầng của chất lỏng đến

bề mặt cực, chiều dày lớp khuếch tán là không đổi trên toàn đĩa, chỉ phụ thuộc vào tốc độ quay của cực và độ nhớt động học của môi trường γ :

$$\delta = 1,61D^{1/3}\omega^{+0,5}\gamma^{1/6} \quad (6.7)$$

Kết hợp các phương trình (5.6) và (5.7) ta được phương trình dòng giới hạn khuếch tán đến cực rỗng đĩa quay, gọi là phương trình Levisơ:

$$I_{gh} = 0,62nFSD^{2/3}\omega^{1/2}\gamma^{-1/6}C \quad (6.8)$$

(nếu lấy thứ nguyên của D là cm^2/sec , của ω là radian/sec, của S là cm^2 , của C là Mol/cm^3 thì thứ nguyên của I_{gh} là A).

Nếu dùng cực có diện tích S không đổi, giữ thành phần dung dịch và nhiệt độ không đổi thì D, γ không đổi, và I_{gh} chỉ còn phụ thuộc vào tốc độ góc của cực và nồng độ của chất khử cực trong dung dịch. Do đó nếu giữ không đổi tốc độ quay của cực, thì $I_{gh} = K.C$ và có thể dùng phương trình này để xác định nồng độ của chất khử cực bằng phương pháp đường chuẩn hoặc phương pháp thêm như ở các phương pháp định lượng dùng cực phổ cổ điển. Mặt khác, nếu cố định nồng độ chất khử cực và thành phần dung dịch nghiên cứu, nhiệt độ (tức là dùng một dung dịch chất khử cực có nồng độ biết chính xác) thì theo phương trình (5.8), I_{gh} tỉ lệ thuận với căn bậc 2 của tốc độ góc của cực đĩa quay. Từ đường cong của sự phụ thuộc $I_{gh} - \omega^{1/2}$, xác định được hệ số góc của nó và từ đại lượng này dễ dàng tính được hệ số khuếch tán của chất khử cực.

Vấn đề chủ yếu ở đây là phải đo được chính xác diện tích bề mặt S của cực đĩa. Đại lượng này phụ thuộc vào chất lượng của vật liệu dùng làm cực. Nếu dùng Pt thì rất khó làm bóng bề mặt cực và diện tích bề mặt thực của nó khác xa diện tích hình học được tính bằng phương trình $S = \pi R^2$. Như vậy, không thể dùng được các cực đĩa quay có diện tích không xác định và dễ thay đổi để nghiên cứu điện hóa và phân tích định lượng chất khử cực dựa trên sự đo dòng giới hạn khuếch tán. Vật liệu tốt nhất để chế tạo các loại cực đĩa quay dùng trong phân tích điện hóa nói chung và phân tích điện hóa hòa tan nói riêng là cacbon thủy tinh loại siêu tinh khiết. Loại cacbon này do hãng Tokay (Nhật Bản) chế tạo là loại vật liệu lí tưởng. Chỉ cần cho cực quay và đánh bóng bằng loại giấy nhám mịn hoặc lọc không tàn là bề mặt của nó bóng như gương và có diện tích thực bằng diện tích bề mặt hình học. Dùng cực đĩa quay bằng cacbon thủy tinh có thể nghiệm lại phương trình Levisơ bằng thực nghiệm. Các kết quả phân tích von – ampe và von – ampe hòa tan dùng cực đĩa quay bằng cacbon thủy tinh vì vậy có độ lặp lại và độ chính xác rất cao.

Để nghiên cứu tính chất điện hóa của chất điện hoạt đặc biệt của các ion kim loại trong các môi trường khác nhau (thí dụ xác định tính thuận nghịch của phản ứng khử catot, oxi hóa anot) và tìm điều kiện cho sự xác định bằng phương pháp von – ampe hòa tan, người ta thường tiến hành phương pháp von – ampe vòng (cyclic voltammetry) dùng cực đĩa quay bằng cacbon thủy tinh.

Nguyên tắc của phương pháp von – ampe vòng là như sau: Nhúng vào bình điện hóa chứa dung dịch nghiên cứu hệ 3 cực: cực đĩa quay, cực so sánh (cực calomen), cực phụ trợ Pt (để cầu muối của cực so sánh sát cực làm việc). Nối 3 cực với các chốt tương ứng của máy cực phổ tự ghi và đặt thế đầu ở một giá trị xác định (thí dụ +1,00V). Cho cực quay với tốc độ đều và xác định (thí dụ 3000 vòng/phút), quét thế phân cực với tốc độ không đổi và xác định (thí dụ 5 mV/sec) theo chiều âm dần tới một giá trị xác định (thí dụ tới -1,00 V) rồi lập tức cho phân cực ngược lại (từ -1,00 V tới +1,00 V), cả 2 lần đi và về đều ghi lại đường von – ampe. Phân tích các đường cong thu được có thể rút ra được nhiều kết luận về tính chất điện hóa của hệ nghiên cứu.

Phương trình đường von – ampe trường hợp khử thuận nghịch ion kim loại tới kim loại trên cực rắn trơ đã được Delahay thiết lập (trong trường hợp kim loại kết tủa phủ đều lên bề mặt cực thành lớp trên toàn cực) có dạng sau:

$$E = \text{hằng số} + \frac{0,058}{n} \lg (I_{gh} - I) \text{ ở } 20^{\circ}\text{C} \quad (6.9)$$

Nếu phân tích logarit đường von ampe catot của quá trình khử: $\text{Me}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{Me}^0$, tức là dựa vào đường von - ampe thu được bằng thực nghiệm để tính toán và vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $\lg (I_{gh} - I) - E$, thì từ giá trị hệ số góc của đồ thị có thể xác định được tính thuận nghịch của quá trình điện cực. Nếu số electron trao đổi là 1 thì hệ số góc là 58 mV, nếu số electron trao đổi là 2 thì hệ số góc là 29 mV.

6.3.2.2. Quá trình điện phân làm giàu

Quá trình điện phân làm giàu thường được tiến hành ở thế không đổi khi khuấy dung dịch. Nếu dùng cực đĩa quay thì quay cực với tốc độ không đổi trong suốt thời gian điện phân để thu được kết quả lặp lại khi tiến hành việc xác định trong vài lần để lấy kết quả trung bình. Thời gian điện phân được tính chính xác bằng đồng hồ bấm giây.

Theo lý thuyết, nếu khi điện phân chỉ xảy ra phản ứng của chất cần xác định trên cực làm việc, thì có thể tính được lượng chất được kết tủa theo điện lượng:

$$Q = I_{kt}t_1 = nFSD \frac{c^0 t_1}{\delta} \quad (6.10)$$

Từ phương trình trên ta thấy rằng để thu được các kết quả lặp lại cần giữ không đổi thời gian điện phân t_1 , phải đánh bóng sạch bề mặt cực sau mỗi lần ghi để giữ S không đổi và giữ không đổi tốc độ quay để δ không đổi. Q sẽ tăng lên khi thời gian điện phân tăng và chiều dày lớp khuếch tán giảm. Để giảm chiều dày lớp khuếch tán chỉ có cách tăng tốc độ quay của cực. Tuy nhiên không thể tăng quá giới hạn 4000 vòng/phút, vì khi tốc độ cực vượt quá giá trị đó thì chuyển động của chất lỏng là chuyển động xoáy, chế độ khuếch tán đối lưu ổn định bị phá vỡ, kết quả thu được hoàn toàn không định lượng và không lặp lại. Việc chọn thời gian điện phân và tốc độ quay tối ưu cho việc xác định một chất có thể tìm dễ dàng bằng một số ít lần thực nghiệm.

Việc chọn thế điện phân làm giàu phụ thuộc vào bản chất điện hóa của chất cần phân tích, vào thành phần dung dịch phân tích (sự có mặt các ion ngăn cản, các chất tạo phức và độ axit của dung dịch).

Thông thường, nếu trong dung dịch phân tích chỉ có chất điện li trơ và các chất tạo phức không có khả năng kết tủa trên điện cực cùng với chất cần xác định, thì thường chọn thế điện phân là thế bắt đầu có dòng giới hạn khuếch tán của chất khử cực.

Nói chung phải tìm được những điều kiện về mặt điện hóa (quan trọng nhất là thế điện phân) và về mặt hóa học (thành phần dung dịch, pH của nó) như thế nào để chỉ một mình chất cần xác định được điện phân làm giàu. Khi xác định các kim loại có tính âm điện cao như Zn, Mn bằng phương pháp von – ampe hòa tan catot, cần loại trừ oxi hòa tan trong dung dịch (bằng cách cho một luồng khí trơ như N_2 đi qua dung dịch trước khi điện phân và trong thời gian điện phân cho khí đó thổi trên dung dịch để ngăn oxi không khí hòa tan vào dung dịch) và không dùng môi trường axit (ngay cả trường hợp dùng màng Hg), vì các ion Zn^{2+} , Mn^{2+} bị khử trên catot ở thế rất âm, ion H^+ sẽ cùng bị khử tạo thành bọt khí H_2 bám trên bề mặt điện cực, ngăn cản sự khử ion cần xác định và làm giảm bớt chất lượng kết tủa của nó. Khi xác định Zn^{2+} trên cực cacbon thủy tinh hoặc cực màng Hg điều chế tại chỗ người ta dùng dung dịch CH_3COONH_4 có pH = 8 làm dung dịch nền, và điện phân ở thế -1,4V so với cực calomen bão hòa.

Nếu trong dung dịch có nhiều ion kim loại có thể khử catot và pic anot hòa tan gần nhau (như Cu^{2+} , Ag^+ , $Sb(III)$, $Bi(III)$, $Sn(II)$, Pb^{2+}) thì chúng sẽ bị khử đồng thời và cùng kết tủa trên cực bằng cacbon, tạo nên hệ dung dịch rắn hoặc hợp chất gian kim loại (intermetallic compound) và không thể tiến hành phân tích được. Về vấn đề này chúng ta sẽ bàn tới trong phần tính chọn lọc của phương pháp.

Nếu trong dung dịch có một số ion kim loại có tính chất điện hóa tương đối khác nhau, thì trong nhiều trường hợp có thể chọn được thành phần hóa học của dung dịch phân tích và chọn thế điện phân thích hợp để phân tích từng thành phần của mẫu phân tích. Những người làm phân tích đã có một số kinh nghiệm nào đó về phân tích điện hóa, phân tích cực phổ có thể nghiên cứu bằng thực nghiệm để tìm được điều kiện thích hợp cho việc phân tích các đối tượng tương đối phức tạp bằng PTDHHT.

6.3.2.3. Quá trình hòa tan

Quá trình hòa tan kết tủa đã được làm giàu trên bề mặt điện cực làm việc được tiến hành khi biến thiên thế điện cực theo chiều ngược lại với quá trình kết tủa: nếu quá trình kết tủa là quá trình catot, thì quá trình hòa tan là quá trình anot, thế điện cực được quét theo chiều dương dần và ngược lại.

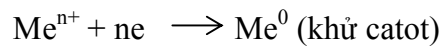
Có 3 trường hợp chính hòa tan kết tủa đã được làm giàu:

- Hòa tan kim loại đã kết tủa trên bề mặt cực rắn trơ.
- Hòa tan kết tủa khó tan của các ion kim loại với thuốc thử được thêm vào dung dịch phân tích.
- Hòa tan kết tủa khó tan được tạo thành bởi anion cần xác định với cation của chất làm điện cực.

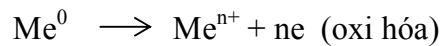
Trong 3 trường hợp trên trường hợp đầu là phổ biến nhất. Phương pháp von – ampe hòa tan là phương pháp rất thích hợp để xác định lượng vết các kim loại bằng phương pháp hòa tan anot kim loại đã được kết tủa làm giàu.

* **Hòa tan kim loại từ bề mặt cực rắn trơ**

Phản ứng điện phân làm giàu ở thể không đổi



Phản ứng hòa tan anot khi biến thiên thể theo chiều dương dần:



Khi hòa tan dung dịch có thể được khuấy (hoặc quay cực) hoặc bất động (cực tĩnh). Trong cả hai trường hợp đường von – ampe hòa tan xuất hiện một pic.

K.Z.Brainina đã thiết lập được phương trình của đường von – ampe hòa tan anot các kim loại, song phương trình đó rất phức tạp, không thể biểu diễn được dưới dạng phân tích kiểu các phương trình sóng cực phổ cổ điển, vì trong phương trình có chứa những đại lượng không kiểm tra được bằng thực nghiệm (như chiều dài lớp khuếch tán). Tuy nhiên trong trường hợp riêng có thể thiết lập được phương trình đối với giá trị dòng cực đại I_{cd} (tức là chiều cao của pic) và thế của pic E_p . Đối với quá trình hòa tan thuận nghịch đơn lớp kim loại

- Khi cực quay:

$$I_{cd} = \frac{nF}{RT} v Q \exp\left(\frac{RT}{nFv} - 1\right) \quad (6.11)$$

$$E_p = E_{cb} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{RT}{nF} t_1 + \frac{RT}{nF} \ln v \quad (6.12)$$

- Khi cực không quay (bất động):

$$I_{cd} = 0,79 \frac{nF}{RT} v Q \exp\left(\frac{\delta}{t_1 \sqrt{\frac{nF}{RT} \frac{DnF}{RT} \frac{DRT}{2nF} t_1}} - 1\right) \quad (6.13)$$

$$E_p = E_{cb} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{RT}{nF} \ln v \quad (6.14)$$

Trong đó v – tốc độ phân cực, t_1 – thời gian điện phân, E_{cb} – thế cân bằng, Q – điện lượng (tỉ lệ thuận với lượng kim loại được kết tủa trên bề mặt cực).

Từ phương trình trên cho thấy rằng, khi kết tủa là đơn lớp (tức là trường hợp điện phân làm giàu dung dịch rất loãng) I_{cd} phụ thuộc vào tốc độ phân cực và tỉ lệ thuận với lượng kim loại đã kết tủa (hoặc nồng độ chất điện hoạt trong dung dịch). E_p phụ thuộc vào t_1 và vào v , E_p phụ thuộc tuyến tính vào $\ln v$.

Đối với quá trình hòa tan thuận nghịch đa lớp kết tủa kim loại (tức là điện phân lâu, dung dịch không quá loãng), và hòa tan bất thuận nghịch đơn lớp cũng như đa lớp kim loại, hiện tượng xảy ra phức tạp hơn nhiều, phương trình von – ampe hòa tan, vì vậy rất phức tạp, nên chúng ta không xét ở đây.

Nhưng ở đây cần phải nhấn mạnh rằng, khi tiến hành phân tích định lượng lượng vết các kim loại bằng von – ampe hòa tan cần chọn được thành phần dung dịch nền, thời gian điện phân và thế điện phân thích hợp để đường chuẩn (tức là đường biểu diễn sự phụ thuộc của I_{cd} vào nồng độ chất khử cực trong dung dịch) phải là đường thẳng qua gốc tọa độ. Muốn vậy đối với mỗi khoảng nồng độ phải lập một đường chuẩn riêng và chọn thời gian điện phân thích hợp để đảm bảo đối với khoảng nồng độ đó kết tủa kim loại trên cực có cấu tạo lớp như nhau. Thông thường người ta lập đường chuẩn cho các khoảng nồng độ sau: $10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$; $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$; $10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$; $5 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$; $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$ M

Đối với mỗi khoảng đó cần chọn thế điện phân và thời gian điện phân thích hợp để đường chuẩn là đường thẳng qua gốc tọa độ. Đối với các khoảng nồng độ tương đối lớn cần chọn thời gian điện phân ngắn, chọn thế điện phân không quá âm và chọn tốc độ quét thế khi hòa tan không cao, vì khi kết tủa thường là nhiều lớp mà quét thế hòa tan với tốc độ quá nhanh thì kết tủa không bị hòa tan hết hoặc bị hòa tan tạo thành 2 pic, một pic lớn và một pic nhỏ hòa tan đơn lớp. Việc chọn các điều kiện cho việc định lượng như đã nói rất dễ dàng, được tiến hành bằng cách thực nghiệm ở các điều kiện khác nhau và dựa vào kinh nghiệm đã tích lũy được trong quá trình làm việc và nghiên cứu.

*** Ảnh hưởng tương hỗ của các kim loại cùng bị kết tủa**

Khi trong dung dịch có nhiều ion kim loại, đặc biệt các kim loại có tính chất điện hóa gần giống nhau, thì khi điện phân chúng đồng thời kết tủa trên bề mặt cực, tạo nên các dung dịch rắn hoặc hợp chất gian kim loại. Trong trường hợp này đường von – ampe hòa tan sẽ có dạng rất phức tạp và trong đa số các trường hợp hoàn toàn mất tính định lượng. Người ta đã nghiên cứu sự cùng kết tủa của các kim loại và chia chúng thành các loại sau:

Loại 1. Các cặp kim loại khi cùng bị kết tủa thực tế không gây cản trở cho sự xác định từng kim loại trong chúng, tức là khi hòa tan anot, trên đường von - ampe hòa tan có 2 pic của các kim loại tương ứng và chiều cao của chúng tỉ lệ thuận với nồng độ của kim loại tương ứng trong dung dịch. Các cặp kim loại kiểu này là: Ag – Bi; Pb – Bi; Pb – Cd; Cu – Bi. Mặc dù thế hòa tan và thế pic của Cd và Pb khá gần nhau (thế E_p của Cd âm hơn Pb) nhưng vẫn có thể định lượng được chính xác Pb khi nồng độ của ion Cd^{2+} trong dung dịch lớn gấp 100 lần nồng độ ion Cd^{2+} . Mặc dù thế pic của chì âm hơn của Bi, nhưng vẫn phân biệt được 2 pic và xác định được Bi ngay cả khi nồng độ của ion chì lớn hơn của ion bitmut 400 lần. Đặc điểm của các kim loại thuộc loại 1 này là đường kính nguyên tử của chúng rất khác nhau, khó tạo thành hợp chất gian kim loại với nhau.

Loại 2. Gồm các kim loại khi cùng kết tủa thì ảnh hưởng nhau khi xác định bằng các phương pháp điện hóa hòa tan: Ag – Cu; Cu – Pb; Cu – Co. Các kim loại đó có mạng lưới tinh thể tương tự nhau, tuy không tạo với nhau hợp chất gian kim loại, nhưng tạo nên các dung dịch rắn khi cùng kết tủa trên bề mặt cực. Trong trường hợp này, khi hòa tan pic của kim loại âm điện hơn (thí dụ pic của Cu trong cặp Ag – Cu) giảm đi và có thêm pic phụ nữa, pic phụ này là pic hòa tan đơn lớp của kim loại âm điện hơn (Cu) do nó tạo dung dịch rắn với kim loại kia (Ag).

Loại 3. Gồm các kim loại khi cùng kết tủa trên bề mặt cực tạo nên các hợp chất gian kim loại (hợp chất có thành phần xác định): Cu – Cd; Sb – Pb; Sb – Cd; Sb – Sn; Ag – Sn và Cu – Fe. Khi chúng cùng kết tủa gây ảnh hưởng rất nhiều đến sự xác định mặc dù nồng độ của một trong hai kim loại nhỏ hơn nồng độ kim loại kia rất nhiều. Thí dụ, khi tiến hành von - ampe hòa tan dung dịch $Cd^{2+} \cdot 5 \cdot 10^{-6}M$ và $Cu^{2+} \cdot 10^{-6}M$ thì pic hòa tan của Cd giảm đi nhiều lần so với pic của nó khi không có Cu^{2+} mà vẫn tiến hành xác định được trong cùng điều kiện. Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng khi $C_{Cd^{2+}}/C_{Cu^{2+}} = 1/0,1$ thì pic của Cd giảm đi 2 lần, khi $C_{Cd^{2+}}/C_{Cu^{2+}} = 1/0,2$ thì pic của Cd thực tế biến mất trên đường von - ampe hòa tan. Sự giảm chiều cao của pic thứ nhất của kim loại âm điện hơn (Cd) kèm theo sự xuất hiện pic phụ ở khoảng thế trung gian hoặc tăng vọt pic thứ hai của nguyên tố dương điện hơn (Cu). Hiện tượng tương tự có ở các hệ Sb – Pb; Sb – Cd và Sb – Sn. Bảng 6.2 trình bày một số đặc tính của các hệ đã nói trên.

Bảng 6.2. Một số hợp chất gian kim loại

Cặp kim loại	Loại	Đường kính nguyên tử (A^0)	Công thức h/c gian kim loại
Ag – Bi	I	2,88 – 3,64	
Bi – Pb	I	3,64 – 3,50	
Pb – Cd	I	3,50 – 3,04	
Cu – Bi	I	2,56 – 3,64	
Ag – Cu	II	2,88 – 2,56	
Cu – Pb	II	2,56 – 3,50	
Cu – Co	II	2,46 – 2,47	
Cu – Cd	III	2,56 – 3,04	Cu ₂ Cd Cu ₄ Cd Cu ₅ Cd ₈ CuCd ₃
Sb – Pb	III	3,22 – 3,50	

Sb – Cd	III	3,22 – 3,04	CdSb
Sb – Sn	III	3,22 – 3,072	SnSb
Ag – Sn	III	2,88 – 3,072	Ag ₃ Sn
Fe - Cu	III	2,56 – 2,56	

Như vậy, khi phân tích những dung dịch có thành phần phức tạp chứa các ion kim loại thuộc nhóm II và nhóm III nói trên thì việc phân tích rất khó khăn và nói chung không thể tiến hành được nếu như không tách trước ion cần xác định khỏi các ion ngăn cản. Trong một số trường hợp có thể chọn thế điện phân thích hợp để hạn chế sự kết tủa của một số ion kim loại có tính âm điện cao (Co, Cd), nhưng điều đó cũng không mang lại hiệu quả cơ bản. Một biện pháp rất hữu hiệu là dùng cực màng thủy ngân điều chế tại chỗ trên cực đĩa quay.

*** Cực màng thủy ngân trên bề mặt cực đĩa**

Thủy ngân là kim loại rất dương điện và tạo hỗn hống được với nhiều kim loại khác như Ag, Cu, Pb, Cd, Bi, Zn..., nên nếu thêm vào dung dịch phân tích một lượng muối Hg(II) thì khi điện phân làm giàu các kim loại khác, ion Hg(II) cũng bị khử tạo nên màng mỏng thủy ngân trên bề mặt điện cực, lượng vết các kim loại khác được hòa tan trong màng đó. Kết quả là độ nhạy của phương pháp tăng lên và trong nhiều trường hợp tránh được sự tạo thành dung dịch rắn và hợp chất gian kim loại.

Để tạo được cực màng thủy ngân trên bề mặt cực rắn trơn khi phân tích chỉ cần thêm một lượng muối Hg(II) vào dung dịch phân tích để nồng độ của nó nằm trong khoảng 10^{-5} - 10^{-4} M. Theo các kết quả nghiên cứu của Stulikova và Stulik, khi tiến hành điện phân ở thế đủ âm (xung quanh -1V), màng thủy ngân được tạo thành trên bề mặt điện cực đĩa quay bằng cacbon thủy tinh gồm những giọt thủy ngân vô cùng nhỏ có kích thước gần như nhau và cực màng Hg loại này nâng cao độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp von - ampe hòa tan rất nhiều. Khi đã có một cực đĩa quay có chất lượng tốt (có nhiều tốc độ quay, cực đĩa làm bằng cacbon thủy tinh), có thể xác định được một số lớn kim loại mà không cần dùng giọt thủy ngân treo (khi sử dụng nó đòi hỏi phải có nhiều thao tác khéo léo và có độ lặp lại kém), vì khi phân tích trong những trường hợp cần thiết có thể dễ dàng tạo được cực màng thủy ngân trên bề mặt cực rắn. Một trong rất nhiều thí dụ về ưu điểm của cực màng thủy ngân là việc xác định đồng thời các ion Zn^{2+} , Cd^{2+} , In^{3+} , Pb^{2+} và Cu^{2+} với độ lặp lại và độ chính xác cao.

Bằng các cực đĩa quay bằng cacbon đặc biệt và cực màng thủy ngân có thể dùng phương pháp von - ampe hòa tan anot để xác định được rất nhiều kim loại có nồng độ nằm trong khoảng 10^{-6} – 10^{-8} M với độ chính xác và độ lặp lại cao. Các kim loại rất dễ xác định là Au, Ag, Hg, Cu, Sb, Bi, In, Pb, Cd, Ni, Sn, Zn.

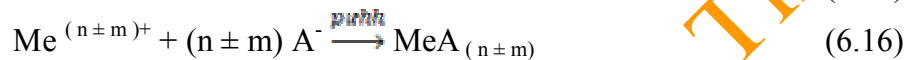
*** Hòa tan các hợp chất khó tan (kết tủa) trên cực rắn trơ**

Như phần trên đã nói, có 2 trường hợp hòa tan các hợp chất khó tan được kết tủa trên cực rắn trơ:

- Xác định các ion có hóa trị thay đổi (Ce^{3+} , Tl^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Sb(III) , Co^{2+} ...)
- Xác định các anion (thí dụ Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_3^- , CrO_4^{2-} ...)

Xác định các ion có hóa trị thay đổi

Nguyên tắc chung của quá trình làm giàu là tiến hành phản ứng điện cực ở thế không đổi để khử hoặc oxi hoá ion có hóa trị thay đổi khi có mặt hợp chất hoặc ion có khả năng tạo với sản phẩm của phản ứng điện cực hợp chất khó tan trên bề mặt điện cực làm việc. Quá trình làm giàu đó được biểu diễn tổng quát như sau:



Quá trình hòa tan là quá trình điện hóa ngược với quá trình (6.15)

Quá trình kết tủa làm giàu gồm một số giai đoạn:

- Đưa các ion Me^{n+} từ trong lòng dung dịch đến bề mặt điện cực;
- Phản ứng điện cực;
- Đưa ion được tạo thành trong phản ứng điện cực vào lòng dung dịch và phản ứng với thuốc thử để tạo thành hợp chất khó tan. Tùy thuộc vào tương quan giữa tốc độ của phản ứng hóa học 6.16 và tốc độ đưa sản phẩm của phản ứng điện hóa ra khỏi cực mà hợp chất khó tan sẽ được tạo thành trên bề mặt cực hoặc trong lòng dung dịch. Điều kiện tất yếu để kết tủa được tạo thành trên bề mặt cực là tốc độ của quá trình 6.15 và 6.16 phải lớn hơn tốc độ của việc đưa ion sản phẩm ra khỏi lớp sát cực.
 - Các thuốc thử được dùng và các phản ứng phải thỏa mãn các yêu cầu sau:
 - Ion cần xác định phải đủ bền về mặt hóa học trong dung dịch. Trong điều kiện thực nghiệm thuốc thử cần phải tạo kết tủa khó tan chỉ với dạng ion cần xác định là sản phẩm của phản ứng điện cực.
 - Thuốc thử không bị oxi hóa hoặc khử trên cực trong khoảng thế kết tủa và hòa tan kết tủa của nguyên tố cần xác định.
 - Hợp chất được kết tủa trên cực cần có độ tan đủ nhỏ, bền vững về mặt hóa học trong dung dịch nghiên cứu, nhưng hoạt tính điện hóa phải đủ lớn.
 - Cần chọn các điều kiện điện hóa và các điều kiện hóa học thích hợp (pH của môi trường, các hóa chất che, chất đệm để giữ pH không đổi) để giữ nguyên tố cần xác định ở trạng thái hóa trị ban đầu phù hợp với phản ứng điện hóa và tạo điều kiện cho nó xảy ra với tốc độ đủ lớn.

- Phản ứng hóa học phải xảy ra đủ nhanh để kết tủa bám trên bề mặt cực. Nồng độ thuốc thử để tạo kết tủa phải đủ lớn cũng là điều kiện cho kết tủa khó tan và bám tốt trên bề mặt điện cực.

- Lực bám của kết tủa vào bề mặt cực cũng không được quá lớn để có thể dễ dàng hòa tan bằng điện hóa ra khỏi bề mặt điện cực.

Brainina đã thiết lập được phương trình biểu diễn dòng cực đại I_{cd} và thế pic E_p của pic hòa tan. Các phương trình đó khá phức tạp, chúng ta không nêu ra ở đây, nhưng từ các phương trình đó có thể rút ra được những kết luận là: dòng cực đại hòa tan kết tủa từ bề mặt cực rắn trở phụ thuộc vào nhiều thông số: hằng số cân bằng và tốc độ của phản ứng hóa học, các điều kiện thủy động học; tốc độ quét thế. Một yếu tố rất quan trọng là dòng hòa tan cực đại tỉ lệ thuận với lượng chất đã được kết tủa trên điện cực, thời gian điện phân và nồng độ của ion cần xác định trong dung dịch. Do đó, khi giữ không đổi các thông số trên, thì dòng hòa tan cực đại (tức là chiều cao của pic) tỉ lệ thuận với nồng độ ion cần xác định trong dung dịch.

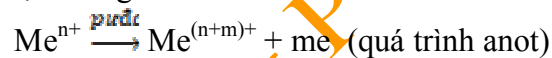
Sau đây là một số ví dụ về sự xác định các ion kim loại có hóa trị thay đổi bằng phương pháp von ampe hòa tan.

Làm giàu và xác định các nguyên tố dưới dạng kết tủa hidroxit khó tan.

Sơ đồ nguyên tắc:

Nếu chọn pH thích hợp để ion cần xác định Me^{n+} không bị thủy phân, trong khi đó ion $Me^{(n+m)+}$ bị thủy phân và kết tủa dưới dạng hidroxit, thì có thể xác định ion Me^{n+} theo phương pháp von - ampe hòa tan catot theo 2 giai đoạn sau:

Giai đoạn làm giàu:



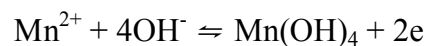
Quá trình hòa tan khi quét thế về phía phân cực catot:



Vài thí dụ:

- Xác định Ce^{3+} : trong dung dịch đệm axetat pH= 4 – 5, Ce^{3+} được điện phân làm giàu tại thế +1,0V so với cực calomen bão hòa, thời gian điện phân từ 10 – 15 phút, sau đó quét thế từ +1,0V đến 0,0V. Phương pháp cho phép xác định Ce^{3+} trong khoảng $10^{-6} - 10^{-5}M$.

- Xác định Mn^{2+} : Dùng cực graphit đã, theo phản ứng chung:



Các điều kiện tối ưu được chỉ ra trong bảng 6.3 sau:

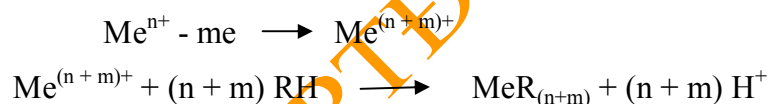
Bảng 6.3. Các điều kiện xác định Mn^{2+} dùng cực đĩa graphit.

Thành phần dung dịch	pH	E_{dp} (V)	E_p (V)
HNO_3 0,1M + Mn^{2+}		1,30	0,90
$(NH_4)_2SO_4$ + H_2SO_4 + Mn^{2+}	3,0	1,10	0,70
$(NH_4)_2SO_4$ 2M + H_2SO_4 + Mn^{2+}	4,0	1,00	0,65
Nt	5,0	0,90	0,25
$(NH_4)_2SO_4$ 2M + NH_3 + Mn^{2+}	7,0	0,70	0,25
nt	8,0	0,50	0,10
nt	9,0	0,40	0,05

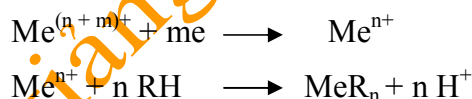
Giới hạn nồng độ của Mn^{2+} có thể xác định được theo phương pháp này là $5 \cdot 10^{-7}$ M. Các ion kim loại kiềm, kiềm thổ, Cu^{2+} ($5 \cdot 10^{-4}$), Tl^+ ($5 \cdot 10^{-5}$ M), Fe(III), Al(III) nồng độ không quá 10^{-5} M không ảnh hưởng đến sự xác định Mn^{2+} .

- Làm giàu và xác định các nguyên tố dưới dạng hợp chất khó tan với thuốc thử hữu cơ.

Nếu thuốc thử kết tủa với nguyên tố cần xác định ở dạng hóa trị cao, thì xảy ra các phản ứng sau:



Nếu thuốc thử kết tủa với nguyên tố cần xác định ở dạng hóa trị thấp, thì xảy ra các phản ứng sau:



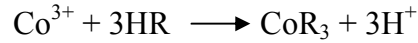
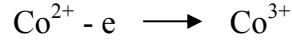
Trong trường hợp đầu phản ứng điện cực là quá trình oxi hóa (anot). Khi chuyển thế điện cực về phía giá trị âm (phân cực catot) thì kết tủa tan ra và trên đường von - ampe hòa tan catot sẽ thu được pic, chiều cao tỉ lệ thuận với nồng độ ion kim loại cần xác định trong dung dịch. Trong trường hợp thứ hai, để hòa tan kết tủa đã được làm giàu tiến hành phân cực theo chiều ngược lại – phân cực anot – và pic hòa tan cũng tỉ lệ thuận với nồng độ ion cần xác định trong dung dịch. Sau đây là một số thí dụ

Xác định antimon (III), dùng thuốc thử là rođamin C.

Tiến hành phản ứng điện phân oxi hóa anot ở thế +0,8V trên cực graphit so với cực calomen bão hòa và tiến hành hòa tan bằng cách phân cực catot. Pic hòa tan

catot ở thế khoảng +0,3V. Khi tiến hành điện phân làm giàu trong 10 phút, có thể xác định được Sb (III) tới nồng độ $2 \cdot 10^{-6}M$. Nồng độ thuốc thử thích hợp là 0,02g/l.

Xác định Co (II), dùng thuốc thử hữu cơ 5- nitrozo-2- naphтол



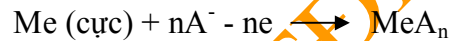
Dùng nền NH_3 0,4M + NH_4Cl 0,05M, điện phân ở thế làm -0,5V. Phương pháp cho phép xác định Co (II) trong khoảng nồng độ $10^{-8} - 10^{-6}M$.

Xác định các anion

Trong các phương pháp PTĐH hòa tan nói chung và phương pháp von - ampe hòa tan (V - A HT) nói riêng, sự xác định các anion được thực hiện theo nguyên tắc sau:

- Oxi hóa cực làm việc (anot) ở thế không đổi:
 $\text{Me} - ne \longrightarrow \text{Me}^{n+}$
- Kết tủa anion cần xác định lên trên bề mặt điện cực đó bằng phản ứng hóa học:
 $\text{Me}^{n+} + n\text{A}^- \longrightarrow \text{MeA}_n$

Các quá trình kết tủa làm giàu anion cần xác định lên trên bề mặt cực được biểu thị bằng phương trình tổng quát sau:



Quá trình được thực hiện đó bao gồm một số giai đoạn:

- Đưa anion cần xác định từ trong lòng dung dịch tới bề mặt cực làm việc
- Ion hóa nguyên tử kim loại dùng làm cực
- Phản ứng hóa học tạo thành kết tủa khó tan lên trên bề mặt điện cực

Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng trong đa số các trường hợp kết tủa được tạo thành là đa lớp: đầu tiên đơn lớp kết tủa trên bề mặt cực sau đó nó được lớn lên. Quá trình kết tủa thường được tiến hành trong dung dịch chứa lượng dư chất điện li trợ. Quá trình quyết định động học của cả quá trình là sự đưa chất (anion) đến bề mặt điện cực. Để có thể xác định được anion theo phương pháp này tốc độ của phản ứng kết tủa hóa học phải lớn.

Cũng như khi hòa tan kết tủa kim loại hoặc kết tủa các hợp chất khó tan của các ion có hóa trị thay đổi khỏi bề mặt cực trợ, sự hòa tan điện hóa trong trường hợp này cũng cho pic hòa tan. Brainina cũng đã nghiên cứu lý thuyết cho quá trình hòa tan này và thiết lập được phương trình biểu thị dòng cực đại I_{cd} và thế pic E_p đối với cả hai quá trình hòa tan thuận nghịch và bất thuận nghịch.

Đối với quá trình thuận nghịch, hòa tan thực hiện khi cực quay:

$$I_{cd} = \frac{nF}{RT} v Q \exp \left(\frac{RT}{nFv\tau_1} - 1 \right) \quad (6.17)$$

$$E_p = E_{cb} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{nFv}{RT} t_1 \quad (6.18)$$

Khi hòa tan trên điện cực tĩnh và không khuấy dung dịch:

$$I_{cd} = 0,79 \frac{nF}{RT} v Q \exp\left(\frac{\delta}{t_1 \sqrt{\frac{nF}{RT} D}}\right) - 1 \quad (6.19)$$

$$E_p = E_{cb} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\delta}{t_1 \sqrt{\frac{nF}{RT} D}} \quad (6.20)$$

Trong đó t_1 là thời gian điện phân, v - tốc độ tăng thế, Q là điện lượng tỉ lệ thuận với lượng chất đã kết tủa trên bề mặt điện cực và nồng độ anion cần xác định trong dung dịch.

Phương trình I_{cd} chứng tỏ rằng khi cố định các thông số thì I_{cd} tỉ lệ thuận với nồng độ anion cần xác định trong dung dịch.

Bảng 6.4 trình bày một số thí dụ xác định các anion theo phương pháp von – ampe hòa tan catot này.

Xác định các ion Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} và SO_4^{2-} .

Bảng 6.4. Các điều kiện thực nghiệm xác định các anion

Anion cần xác định	Thành phần dung dịch	E_{dp}	Giới hạn xđ
Cl^-	KNO_3	+ 0,35	$10^{-6}M$
Br^-	Nt	Nt	Nt
I^-	Nt	+ 0,10	Nt
S^{2-}	$NaOH$	-0,50	$5 \cdot 10^{-8}M$

Cực làm việc: cực giọt Hg tĩnh

Để xác định SO_4^{2-} người ta khử nó thành S^{2-}

Dùng nền $NaNO_3$ để xác định WO_4^{2-} ($4 \cdot 10^{-7}M$), MoO_4^{2-} ($10^{-6}M$), VO_3^- ($10^{-6}M$), thế điện phân tương ứng cho sự xác định các KI trên lần lượt là +0,4V, +0,4V, và + 0,45V.

6.3.3. Phương pháp von - ampe hòa tan dùng cực giọt thủy ngân tĩnh

Nguyên tắc tiến hành phân tích theo phương pháp này cũng tương tự như phương pháp dùng cực đĩa quay hoặc đĩa tĩnh khi khuấy dung dịch. Phương pháp gồm 3 bước:

- Điện phân làm giàu ở thế không đổi khi khuấy dung dịch bằng máy khuấy từ với tốc độ khuấy không đổi. Thời gian điện phân phụ thuộc vào nồng độ dung dịch là chủ yếu, ngoài ra cũng phụ thuộc vào thế điện phân và kích thước giọt, thời gian điện phân thường được chọn bằng thực nghiệm cho những khoảng nồng độ khác nhau.

- Thời gian nghỉ. Đó là thời gian ngừng khuấy dung dịch khoảng 30 giây đến 1 phút (đối với cực màng thủy ngân chỉ cần 2 – 5 giây). Thời gian này cần thiết để cho sự phân bố nồng độ của kim loại trong giọt Hg được đồng đều.

- Phân cực hòa tan bằng cách quét thế phân cực theo chiều ngược lại với phản ứng điện phân làm giàu.

Khi dùng cực giọt treo có thể theo dõi quá trình hòa tan này bằng nhiều phương pháp khác nhau, thường là:

- Cực phổ cổ điển (von – ampe dòng một chiều)
- Cực phổ sóng vuông
- Cực phổ xung vi phân (DPP)

Khi hòa tan hỗn hống các kim loại bằng phương pháp von – ampe một chiều, phương trình biểu diễn I_{cd} và E_p đối với cực giọt treo là:

$$I_p = k_1 n^{2/3} D_a^{1/2} r^0 C_b t_1 - k_2 D_a n t_1 C_b \quad (6.21)$$

Trong đó k_1, k_2 – các hằng số, D_a – hệ số khuếch tán của kim loại trong hỗn hống, r_0 bán kính giọt, v – tốc độ biến thiên thế, C_b – nồng độ của ion kim loại trong dung dịch và t_1 – thời gian điện phân.

$$E_p = E_{1/2} - \frac{1.1 RT}{nF} \quad (6.22)$$

Theo phương trình (5.21) nếu cố định tất cả các yếu tố thì:

- I_p tỉ lệ với nồng độ ion kim loại trong dung dịch;
- I_p tỉ lệ với căn bậc 2 của tốc độ quét thế hòa tan.

Theo dõi quá trình hòa tan bằng phương pháp von ampe (cực phổ) xung vi phân (DPP).

Trong phương pháp này các xung có biên độ (amplitude) như nay được đặt chồng lên thế phân cực anot được quét với tốc độ đều. Xung có biên độ 25 hoặc 50 mV và thời gian đặt xung khoảng 50ms. Tốc độ quét thế hòa tan thường là 5 – 10 mV/s.

Lund và Onshus đã thiết lập phương trình của I_{cd} và E_p trong phương pháp này khi dùng giọt Hg treo.

$$I_{cd} = kn^2 r \Delta E U^{1/2} t_1 C \quad (6.23)$$

$$E_p = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} - \frac{\Delta E}{2} \quad (6.24)$$

Trong đó ΔE – biên độ xung.

Phương pháp xung vi phân có độ nhạy cao hơn phương pháp von - ampe dòng một chiều.

6.4. Độ nhạy, tính chọn lọc và một số điều cần chú ý về kỹ thuật phân tích điện hóa hòa tan

6.4.1. Độ nhạy

Phân tích điện hòa tan nói chung cho khả năng xác định được lượng cực nhỏ các nguyên tố đặc biệt các ion kim loại. Các kim loại như bạc, chì, đồng, cadimi, antimon, thiếc dễ dàng xác định được bằng phương pháp von ampe hòa tan dùng đĩa cực quay than thủy tinh, cực màng Hg trên cực đĩa bằng cacbon thủy tinh hoặc cực giọt Hg treo tới nồng độ $10^{-8}M$ với độ chính xác cao (sai số 10 -15%) (nồng độ $Ag^+ 10^{-8}M$ tức là khoảng 0,01 ppb Ag^+ , $10^{-8}M Zn^{2+}$ tức là khoảng 0,06 ppb Zn). Nói chung nếu có các cực tốt như cực đĩa quay bằng than thủy tinh (do hãng Tokay chế tạo), cực giọt thủy ngân treo kiểu Kemula của hãng Brinkmann Instruments (Mỹ) hoặc cực giọt Hg tĩnh (static mercury drop electrode) của hãng EG – G Princeton Applied Research cực kiểu 303 (Mỹ), thì dễ dàng xác định lượng vết hàng loạt ion kim loại và nhiều anion với nồng độ nằm trong khoảng $10^{-6} - 10^{-8} M$ với độ lặp lại và độ chính xác khá cao (5 – 15% sai số, tùy thuộc nồng độ). Như vậy so với các phương pháp trắc quang (hấp thụ phân tử) thì phương pháp này có độ nhạy cao hơn nhiều.

Trong nhiều trường hợp, khi phân tích các đối tượng không phức tạp, có thể định lượng được những hàm lượng nhỏ hơn các hàm lượng đã nói ở trên. Thí dụ, Whitnack và Sasselli đã dùng phương pháp von - ampe hòa tan trên giọt thủy ngân treo để định lượng đồng thời chì, đồng, cadimi, và kẽm trực tiếp trong nước biển, không cần phải làm giàu trước, và đã xác định được tới các nồng độ của các kim loại trên trong nước biển: $Cu^{2+} 9.10^{-9}M$; $Pb^{2+} 4.10^{-9}$; $Cd^{2+} 1.10^{-9}$ và $Zn^{2+} 3.10^{-9} g/ml$ (mẫu nước biển bề mặt được lấy mẫu ở Thái Bình Dương). Độ nhạy thực tế của tác giả trên đã đạt được là $10^{-9} M$ (Anal. Chim. Acta, 47 (1969) 267 – 274).

Ở đây cần nhấn mạnh rằng, tuy phương pháp có độ nhạy rất cao, kỹ thuật phân tích đơn giản, độ chính xác và độ lặp lại cao, nhưng để đạt được điều đó vấn đề quan trọng và cần phải chú ý hàng đầu là độ sạch của dụng cụ, nước cất, hóa chất dùng và môi trường không khí nơi làm việc.

Thí dụ, để xác định nhiều kim loại (Cu, Pb, Cd...) người ta dùng dung dịch nền HCl hoặc KSCN trong HCl và màng Hg điều chế tại chỗ. Nếu không có hóa chất đủ sạch, thì kết quả phân tích hoàn toàn không thể chấp nhận được, vì trong hóa chất đó thường chứa Pb^{2+} . Ta hãy tính nồng độ chì trong dung dịch HCl đặc loại P.A chứa $4.10^{-4}\%$ Pb. Axit HCl đặc nồng độ khoảng 1M, hàm lượng Pb trong loại axit đó là $4.10^{-4}\%$, tức là chứa $1,12.1000.4.10^{-4}/100 = 4.48.10^{-3}g/l$. Vậy nồng độ chì trong dung dịch HCl 1M gần bằng $4.10^{-3}/(10.207) = 2.10^{-6}M$. Đó là nồng độ lớn đối với phân tích điện hóa hòa tan. Vì vậy để phân tích chính xác, nên dùng dung dịch HCl 0,1M pha từ dung dịch HCl đặc loại tinh khiết hóa học bằng nước cất 2 lần. Để có HCl, NH_3 sạch nên tinh chế chúng bằng cách cất đẳng phí, dùng nước cất 2 lần, cất bằng dụng cụ thạch anh đựng trong bình polietilen sạch để hấp thụ axit hoặc NH_3 trong bình hút ẩm đầy thật kín.

Để kiểm tra độ sạch của toàn bộ hệ đo và các dung dịch hóa chất, thuốc thử dùng khi phân tích, trong một ngày làm việc nhất thiết phải tiến hành thí nghiệm trắng vài lần.

THÍ NGHIỆM TRẮNG được tiến hành như sau:

Giả sử cần xác định một hoặc một vài kim loại nào đó bằng phương pháp von - ampe hòa tan trong một nền nào đó. Cho dung dịch nền với đầy đủ hóa chất và thuốc thử vào bình điện phân, chỉ không có chất phân tích. Tiến hành điện phân ở thế trong khoảng -0,8 đến -1,0V trong 15 – 20 phút rồi ghi đường von - ampe hòa tan trong điều kiện như sẽ tiến hành phân tích mẫu. Trên đường von - ampe thu được nói chung phải không có pic của chì và đồng và nếu có thì phải rất nhỏ (không vượt quá 10% pic của mẫu)

6.4.2. Tính chọn lọc của phương pháp

Trước hết phải nói rằng với tất cả các phương pháp phân tích công cụ tính chọn lọc của mỗi phương pháp luôn là vấn đề phải nghiên cứu để hoàn thiện và mở rộng phạm vi ứng dụng của phương pháp. Cũng như cực phổ cổ điển và cực phổ hiện đại, phân tích điện hóa hòa tan trong nhiều trường hợp có tính chọn lọc tốt. Chẳng hạn, dùng cực giọt Hg treo hoặc cực màng Hg điều chế tại chỗ, trong nhiều trường hợp có thể xác định được đồng thời nhiều kim loại (4 – 5) cùng có trong một dung dịch.

Tuy nhiên, khi trong mẫu phân tích có nhiều nguyên tố, đặc biệt là các kim loại có tính điện hóa giống nhau (E_p gần nhau), lại tạo được với nhau dung dịch rắn và các hợp chất gian kim loại, thì tính chọn lọc là vấn đề phải đặt ra hàng đầu khi phân tích những đối tượng đó.

Để tăng tính chọn lọc của phương pháp cần phải kết hợp các biện pháp hóa học và điện hóa như chọn các chất che, các chất tạo phức chọn lọc, chọn thế điện phân thích hợp để hạn chế ảnh hưởng của một số hợp phần có trong dung dịch phân tích. Đối với các đối tượng rất phức tạp để giải quyết vấn đề này cần kết hợp phân tích điện hóa hòa tan với các phương pháp tách nhanh và có hiệu quả.

Một phương hướng mới được nghiên cứu và tỏ ra có hiệu quả tốt là kết hợp PTĐHHT với các phương pháp chiết chọn lọc các kim loại bằng các dung môi hữu cơ thích hợp. Sau khi đã chiết chọn lọc lượng vết nguyên tố cần xác định vào dung môi hữu cơ, thêm các chất điện li thích hợp hòa tan trong metanol vào (làm chất dẫn điện) rồi xác định trực tiếp kim loại được chiết trong dung dịch hữu cơ đó. T.V. Nghi, F.Vydra và các bạn đồng nghiệp đã có một loạt công trình xác định chọn lọc lượng vết các kim loại như Au, Ag, S, Sn, Bi, Pb trong hỗn hợp với hàng loạt kim loại khác có nồng độ rất lớn bằng cách chiết chọn lọc chúng rồi xác định bằng von - ampe hòa tan hoặc điện thế - thời gian hòa tan trong môi trường khác nước sau khi chiết. Phương pháp này có ưu điểm là nhanh, có độ chọn lọc cao và cho kết quả rất

ổn định đặc biệt khi dùng các dung môi sạch. Đối với phương pháp chiết – điện hóa hòa tan này, các hệ chiết ion liên hợp đặc biệt thích hợp.

Sau đây là điều kiện xác định vào kim loại theo phương pháp này.

Xác định Ag (10^{-6} - 10^{-8} M) bằng von - ampe hòa tan dung cực đĩa quay than thủy tinh. Chiết bạc bằng dithizon (H_2Dz) trong $CHCl_3$. Thành phần dung dịch phân tích sau khi chiết $V_{CH_3OH} : V_{CHCl_3} = 3 : 2$, $C_{NH_4SCN} = 0,2M$. Điều kiện điện hóa: $E_{dp} = -1,2V$, $v = 25 - 30$ mV/s, $t_1 = 18 - 15$ phút khi C_{Ag^+} trong khoảng $10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$ M.

Xác định vàng

- Chiết bằng tributylphosphat 60% trong benzen từ môi trường HNO_3 4M.

Điều kiện xác định trong tương hữu cơ: $V_{TBF.C_6H_6} : V_{CH_3OH} = 3 : 2$, $C_{LiCl} = 0,2M$, $E_{dp} = -0,8V$, t_1 15 phút khi nồng độ vàng là $n \cdot 10^{-7}M$, cực đĩa quay than thủy tinh. Phương pháp có độ chọn lọc cao.

- Chiết vàng (III) dưới dạng phức ion liên hợp với feroin bằng nitrobenzen từ dung dịch nước pH = 5 – 6 dùng EDTA làm chất che. Điều kiện xác định trong tương hữu cơ: $V_{C_6H_5NO_2} : V_{CH_3OH} = 3 : 2$, $C_{LiCl} = 0,2M$, $E_{dp} = -0,75$ V, $v = 25$ mV/s, $t_1 = 20$ phút khi nồng độ Sb (III) = $n \cdot 10^{-8}$ M. Phương pháp có tính chọn lọc cao.

- Xác định bitmut được chiết dưới dạng phức ion liên hợp bằng hỗn hợp benzen + nitrobenzen (1:1) từ môi trường H_2SO_4 0,1 – 0,5 M + $3,3 \cdot 10^{-3}M$ KI + metylen xanh. Điều kiện xác định trong môi trường không nước dùng cực đĩa quay cacbon thủy tinh: $V_{ch} : V_{CH_3OH} = 2 : 3$, $C_{NH_4SCN} = 0,15M$, $C_{HCl} = 0,05M$ (cần phải có HCl trong pha hữu cơ khi điện phân), $E_{dp} = -0,8V$, $v = 25mV/s$, $t_1 = 20$ phút, khi $C_{Bi} = n \cdot 10^{-8}$ M.

Xác định thiếc (IV). Thiếc (IV) được chiết từ dung dịch NaI 0,5M + $HClO_4$ 1,5M bằng benzen. Điều kiện xác định trong môi trường hữu cơ dùng cực đĩa quay cacbon thủy tinh với màng Hg điều chế tại chỗ là: $V_{ch} : V_{CH_3OH} = 2 : 3$, NaBr 0,2M, $C_{Hg(II)} = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $v = 25$ mv/s, $t_1 = 10$ phút khi $C_{Bi} = n \cdot 10^{-7}M$. Phương pháp có độ chọn lọc cao.

Để xác định các nguyên tố trên có thể dùng phương pháp điện thế - thời gian (chronopotentionmetry) để theo dõi quá trình hòa tan.

MỘT SỐ ĐIỀU CẦN LƯU Ý VỀ ĐIỀU KIỆN PHÂN TÍCH VÀ NGHIÊN CỨU

Phân tích điện hóa hòa tan là những phương pháp có độ nhạy cao, nên khi nghiên cứu và tiến hành phân tích bằng các phương pháp này cần nắm vững những kỹ thuật cơ bản của lĩnh vực phân tích vết. Nói chung để có được những kết quả tin cậy cần tiến hành cẩn thận, nếu chưa có nhiều kinh nghiệm trong lĩnh vực này mà thực hiện theo các quy trình được công bố trên sách và tạp chí, thì phải tuân theo các điều kiện đã được chỉ ra trong các tài liệu đó. Trong phần này chúng tôi chỉ đề cập vài điểm cần thiết nhất.

Máy móc thiết bị

Để tiến hành von ampe hòa tan cần có các máy cực phổ tự ghi có tốc độ quét thế cao hơn 10mV/s. Các máy cực phổ loại vạn năng và hiện đại như các máy PA thế hệ mới của Tiệp Khắc là các loại máy tốt. Các máy thuộc loại lí tưởng là PAR model 364 Polarographic Analyzer (Mĩ) hoặc PAR model 264 Stripping Voltammeter (Thụy sĩ). Máy cực phổ Polarograph E 261 của hãng Metrohm (Thụy sĩ) vừa dùng để phân tích von ampe hòa tan vừa dùng được cho phương pháp điện thế thời gian.

Cực làm việc

Cực giọt treo: các cực giọt treo kiểu Kemula của các hãng Brinkmann Instruments (Mĩ), Metrohm AG (model 491) là các cực có chất lượng. Khi dùng các giọt treo phải tiến hành phủ lên lỗ mao quản của cực một lớp chất kỵ nước để Kg không bị đứt đoạn và dung dịch nước không bị hút lên mao quản làm tắc và để giọt luôn có kích thước lặp lại. Để đạt được điều đó người ta dùng điclorodimetylsilan. Điều chế dung dịch 5% chất này trong CCl_4 , hút vào mao quản (dùng bơm chân không), sấy ở 100°C cho khô.

Cực giọt tĩnh (vừa làm giọt treo, vừa làm giọt rơi có chu kì xác định 1, 2, 5 gy) của hãng PAR cũng là cực vạn năng cho cực phổ và von - ampe hòa tan.

Cực rắn đĩa có các loại:

- Cực cacbon thủy tinh trong thân cực hình trụ bằng teflon.
- Cực cacbon ngâm tẩm. Cực này được đánh bóng bề mặt như sau: đầu tiên mài sơ bộ bề mặt cực trên bề mặt giấy nhám mịn, sau đó chuẩn bị hỗn hợp corindon trong nước thành huyền phù, cho huyền phù này lên bề mặt tẩm dạ hoặc vải nhung the và đánh bóng bề mặt cực bằng cách mài nó khi để cực ở vị trí thẳng đứng. Sau khi mài, bề mặt cực phẳng và bóng như gương.
- Cực đĩa bằng bột than nhão: nên dùng loại bột than nhão của hãng PAR, cho vào một ống thủy tinh trung tính hình trụ có $d = 3\text{mm}$, tiếp điện bằng dây đồng có chỗ tiếp xúc Pt. Vì dùng bột nhão loại cực mịn nên trước khi dùng chỉ cần lau bóng bề mặt bằng giấy lọc không tàn bằng xanh.

Khi dùng các loại cực tĩnh, dung dịch cần được khuấy bằng máy khuấy từ loại tốt có tốc độ không đổi và que khuấy bọc bằng teflon.

Cực đĩa quay: để quay cực cần dùng một mô tơ đồng bộ có tốc độ thay đổi bằng bộ phận giá lắp để có được tốc độ trong khoảng 1000 – 4000 vòng/phút. Vật liệu tốt nhất cho cực đĩa quay là cacbon thủy tinh dùng teflon làm thân cực. Để đánh bóng cực, cho cực quay và cho bề mặt tiếp xúc với giấy nhám rồi với giấy lọc không tàn bằng xanh. Việc chế tạo cực quay tương đối khó khăn và công phu, phải được tiến hành trong các xưởng cơ khí chính xác.

Cực so sánh: thường dùng cực calomen hoặc cực clorua. Để cực có thể không thay đổi trong suốt quá trình làm việc cần có cực có bề mặt lớn để mật độ dòng rất nhỏ. Cầu muối phải được thay đổi hằng ngày, đặc biệt khi dùng cực calomen, vì nếu không ion Hg_2^{2+} sẽ khuếch tán vào dung dịch phân tích qua cầu lỏng.

Bình điện phân: bình điện phân thường có dung tích từ 25 -100 ml làm bằng thủy tinh trung tính và tốt nhất bằng thủy tinh thạch anh. Bình điện phân phải có nắp đậy kín và các lỗ trong để cho 3 cực và ống dẫn khí tro vào dung dịch trong bình.

Hóa chất.

Nước cất: phải dùng nước cất 2 lần bằng bộ đồ cất bằng thạch anh, nước cất 1 lần rồi làm sạch tiếp bằng các loại ionit có chất lượng tốt.

Hóa chất: tốt nhất dùng các hóa chất loại tinh khiết hóa học hoặc ít nhất cũng là loại tinh khiết phân tích P.A. Khi phân tích những dung dịch cực loãng, nồng độ chất cần xác định nhỏ hơn $2 \cdot 10^{-8}M$, tốt nhất là dùng các loại hóa chất siêu tinh khiết (extrapure của hãng Merck) để chuẩn bị các dung dịch nền. Để hạn chế sự nhiễm bẩn, đặc biệt khi xác định các kim loại thông thường (Cu, Pb, Zn, Sn...) chỉ nên dùng các dung dịch nền loãng, trong đó nồng độ chất điện li tro không vượt quá 1M.

Thủy ngân dùng làm cực giọt treo hoặc để điều chế các dung dịch Hg(II) cần đặc biệt tinh khiết (được cất 3 lần rồi rửa 3 lần (trong dụng cụ riêng) 3 lần bằng dung dịch HNO_3 10%, 3 lần bằng nước cất 2 lần, làm khô rồi lọc qua phễu, cuống phễu có một mẫu chất xốp (đầu lọc thuốc lá sạch)). Bảo quản Hg trong bình sạch bằng polietilen. Bề mặt Hg phải hoàn toàn bóng không có vết vàng (HgO)

6.5. CÁC HƯỚNG ỨNG DỤNG CHỦ YẾU CỦA PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA HÒA TAN

Các phương pháp phân tích điện hóa hòa tan có độ nhạy rất cao, kỹ thuật phân tích không quá phức tạp, máy móc thiết bị lại phổ biến trong các phòng thí nghiệm và không quá đắt, phương pháp có độ lặp lại và chính xác cao, xác định được nhiều nguyên tố đặc biệt các kim loại và trong nhiều trường hợp có thể xác định được nhiều chất đồng thời có trong dung dịch, vì vậy phạm vi ứng dụng của phương pháp rất lớn.

6.5.1 Phân tích môi trường: phân tích điện hóa hòa tan là một trong những phương pháp tốt nhất để xác định lượng vết nhiều kim loại trong nước biển và các loại nước thiên nhiên khác. T.M.Florence và các cộng tác viên đã dùng phương pháp này để xác định Pb, Cd, Zn, Cu, In, Bi... trong nước biển. Trong đa số trường hợp họ đã thêm 02 ml $Hg(NO_3)_2$ 0,01M vào 50 ml nước biển để xác định (với Zn^{2+} pH = 8, với các kim loại khác pH = 1,9). Các nguyên tố sau đây trong nước biển được xác định bằng phân tích điện hóa hòa tan: Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, Tl, U và Zn. Phương pháp von - ampe xung vi phân hòa tan có độ nhạy cao, nên

đã được dùng để xác định lượng vết của Zn, Cd, Pb, Cu, Sb và Bi trong nước mưa và tuyết.

Các ứng dụng khác: ngoài việc phân tích nước, phân tích điện hóa hòa tan được dùng để nghiên cứu các mặt khác trong phân tích môi trường như phân tích các chất trong không khí, các loại đá, các loại trầm tích... Wilson đã dùng phương pháp von ampe hòa tan anot để xác định Cd, Zn và Pb trong không khí, việc lấy mẫu được dùng bằng cách bơm hút và tập trung các kim loại vào giấy lọc đặt trong bơm. Phương pháp này dùng giọt thủy ngân treo.

6.5.2. Phân tích lâm sàng

Phân tích điện hóa hòa tan là một trong các phương pháp rất tốt và ứng dụng rộng rãi để nghiên cứu hàm lượng các kim loại trong y học như xác định lượng vết của Cu, Pb, Zn trong máu, huyết thanh và tóc. Lượng vết các kim loại Pb, Cd, Cu, Tl trong nước tiểu thường được phân tích bằng phương pháp này.

6.5.3. Phân tích thực phẩm

Các kim loại nặng như Cu, Pb, Cd, Hg trong thực phẩm được phân tích bằng von ampe hòa tan. Thí dụ, chì trong sữa, chì, đồng, thiếc trong nước giải khát Coca Cola, chì và thiếc trong các loại nước cam hộp, cadimi, đồng kẽm trong gạo, bơ được phân tích bằng von - ampe hòa tan hoặc dùng cực giọt Hg treo hoặc cực màng Hg. Khi phân tích điều cần chú ý là phải dùng các loại hóa chất rất sạch đặc biệt các axit HClO₄, HNO₃ và H₂SO₄ để vô cơ hóa mẫu.

Bảng 6.5 sau đây là một vài ví dụ của ứng dụng phương pháp von ampe hòa tan trong thực tiễn phân tích

Bảng 6.5. Một vài ứng dụng của phương pháp von ampe hòa tan

Nguyên tố cần phân tích (1)	trong vật liệu (2)	Dung dịch nền (3)	Độ nhạy (4)	Sai số (%) (5)
Cu	In	H ₃ PO ₄ 1M	10 ⁻⁵ %	15
Cu	Thép	EDTA 0,2M	n.10 ⁻⁸ M	3 – 5
Cu, Pb	As, Ga As	Kiểm	3.10 ⁻⁸ M	
Cu, Pb	Nt	HNO ₃ 0,1M	n.10 ⁻⁹	20
Cu, Pb	In	KOH + EDTA	10 ⁻⁵ %	15
Cu, Pb, Cd	Nước khoáng	n.10 ⁻⁹ M		15
Cu, Pb, Zn	Các axit		10 ⁻⁷ %	15
Cu, Pb, Cd, Zn	CH ₃ COOH		10 ⁻⁸ %	

(1) Cu, Pb, Bi	(2) Chất hữu cơ	(3) NaH ₂ PO ₄ – HCl	(4) 10 ⁻⁷ %	
Bi, Sn, Pb	Axit nitric			
Bi, Sn, Sb	Al		10 ⁻⁶ %	20
In, Sn	Hợp kim	NH ₄ SCN	10 ⁻⁶ M	
Ga	Sn	KCl NaSal	5.10 ⁻⁶ %	10
Ni	KSCN		10 ⁻⁷ M	
Ge	In		10 ⁻⁶ %	6 – 10
U		KSCN	10 ⁻⁷ M	

Bài giảng PTĐH - Lê Thị Mùi

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Minh Châu, Từ Văn Mặc, Từ Vọng Nghi (2002). *Cơ sở hóa học phân tích*, NXB KH & KT.
2. Trần Tứ Hiếu (2002), *Hóa học phân tích*, NXB ĐHQG Hà Nội.
3. Từ Vọng Nghi, Trần Chương Huyền, Phạm Luận (1990), *Một số phương pháp phân tích điện hóa hiện đại*, Trường Đại học khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội
4. Phạm Luận (1994), *Cơ sở lý thuyết hóa học phân tích*, Trường Đại học khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội
5. В.Н.Алексеев, *Количественный анализ*, Москва, издательство “Химия”, 1972
6. H.A. Laitinen, *Phân tích hóa học*. Tập 1 và 2, Nguyễn Tinh Dung và Nguyễn Huyền dịch. NXB KH & KT, 1976.
7. О.Д. Куриленко, *Краткий справочник по химии* издательство “наукова думка”, 1974.

Bài giảng PTĐH - Lê Thị Minh

Bài giảng PTĐH - Lê Thị Mùi