

## CHƯƠNG 7

### PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CHUẨN ĐỘ

#### 7.1 Tổng quan

Phương pháp chuẩn độ được giới thiệu bởi nhà bác học Gay-Lussac (1778 – 1850). Phương pháp chuẩn độ là phương pháp phân tích định lượng trong đó là sự đo chính xác thể tích của dung dịch có nồng độ xác định để phản ứng hoàn toàn với chất cần phân tích. Sự chuẩn độ được thực hiện bằng cách thêm từ từ một dung dịch chuẩn vào dung dịch có chứa chất cần phân tích bằng buret cho đến khi nhận thấy phản ứng xảy ra hoàn toàn thông qua chất chỉ thị. Phương pháp chuẩn độ được sử dụng rộng rãi trong phân tích vì nhanh chóng và đơn giản.

#### 7.2 Một số khái niệm

##### Điểm tương đương

Điểm tương đương là tại đó 1 đương lượng của chất chuẩn tác dụng hoàn toàn với 1 đương lượng của chất cần phân tích. Điểm tương đương là điểm lý thuyết, không thể xác định bằng thực nghiệm.

##### Điểm kết thúc (điểm dừng chuẩn độ)

Là thời điểm gây ra sự biến đổi tính chất vật lý hay sự biến đổi màu của chất chỉ thị. Thường có sự sai biệt về điểm tương đương và điểm dừng chuẩn độ, người ta gọi là sai số chuẩn độ. Mức độ sai số phụ thuộc vào độ chính xác của buret chuẩn độ, xác định điểm dừng chuẩn độ của người chuẩn độ.

##### Chất chỉ thị

Chất chỉ thị là chất được thêm vào dung dịch khi tiến hành chuẩn độ định lượng. Sự thay đổi về pH, thể oxy hoá khử... sẽ làm thay đổi màu của chỉ thị. Các chỉ thị thường dùng trong phân tích môi trường nước:

*Chỉ thị nội:* là chỉ thị cho vào dung dịch trong quá trình định lượng ví dụ: chỉ thị màu Methyl dacam, phenolphthalein, hồ tinh bột.

*Chỉ thị ngoại:* là chỉ thị để ngoài dung dịch như đưa thủy tinh lấy dung dịch rồi cho tác dụng với thuốc thử, giấy tẩm hồ tinh bột... Các loại này ít được dùng trong phân tích các chỉ tiêu chất lượng nước trong ao nuôi thủy sản.

##### Chuẩn độ trực tiếp

Chất cần phân tích phản ứng trực tiếp với chất chuẩn (dung dịch chuẩn độ). Ví dụ: để phân tích chất A, người ta thêm chất B có nồng độ xác định. Quá trình chuẩn độ tạo thành chất AB. Điểm dừng chuẩn độ được xác định thông qua sự chuyển đổi màu của chất chỉ thị.

##### Chuẩn độ gián tiếp

Phương pháp này cũng thường được áp dụng trong việc phân tích các chỉ tiêu chất lượng nước. Chất chuẩn độ không phản ứng trực tiếp với chất cần phân tích mà chất chuẩn độ sẽ phản ứng với chất trung gian được phóng thích ra hoặc còn dự lại sau phản ứng.

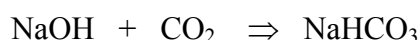
Ví dụ: trong phân tích oxy hoà tan ta không chuẩn độ trực tiếp O<sub>2</sub> trong mẫu mà ta chuẩn độ hàm lượng I<sub>2</sub> được phóng thích với chất chuẩn độ là Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và chỉ thị là hồ tinh bột.

### 7.3 Phân loại

#### 7.3.1 Phương pháp trung hoà

Phương pháp này thường được dùng để định lượng các acid, base trong môi trường nước như các chỉ tiêu CO<sub>2</sub>, độ acid, độ kiềm của nước...

Ví dụ: dùng NaOH để xác định hàm lượng CO<sub>2</sub> trong nước. Một đương lượng NaOH sẽ tác dụng với 1 đương lượng CO<sub>2</sub> trong nước.



#### 7.3.2 Phương pháp chuẩn độ oxy hoá – khử

Dựa trên phản ứng oxy hoá – khử tương ứng với sự trao đổi electron giữa hai chất, một chất cho và một chất nhận. Các chỉ tiêu chất lượng nước ít sử dụng phương pháp này.

#### 7.3.3 Phương pháp kết tủa

Dựa trên phản ứng của chất cần phân tích với thuốc thử tạo thành các hợp chất ít tan. Các chỉ tiêu chất lượng nước cũng ít sử dụng phương pháp này.

#### 7.3.4 Phương pháp chuẩn độ tạo phức

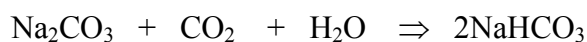
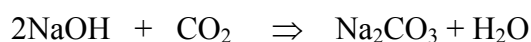
Dựa vào phản ứng tạo thành phức chất. Ví dụ như phương pháp chuẩn độ complexon trong xác định độ cứng của nước.

### 7.4 Kỹ thuật phân tích

#### 7.4.1 Phương pháp xác định CO<sub>2</sub> tự do trong nước

##### Nguyên lý

CO<sub>2</sub> tự do phản ứng với NaOH hoặc Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tạo thành NaHCO<sub>3</sub>. Phản ứng xảy ra hoàn toàn được xác định bằng chỉ thị điện thế hoặc sự tạo phức màu hồng với chỉ thị phenolphthalein ở pH tương đương 8,34.



Như vậy, có 2 cách xác định CO<sub>2</sub> tự do là chuẩn độ bằng NaOH hoặc Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> với chỉ thị là phenolphthalein ở điểm dừng là pH = 8,3, khi đó dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng.

##### Các chất gây nhiễu

Các cation và anion gây ảnh hưởng đến cân bằng CO<sub>2</sub>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Các ion kim loại bị kết tủa trong dung dịch kiềm như nhôm, chromium, đồng, sắt là tăng kết quả phân tích, Fe<sup>2+</sup> không được vượt quá 1 mg/L. Các ion kiềm yếu như ammonia hay amine, các muối của acid yếu hay bazơ mạnh như borate, nitrite phosphate, silicate và sulfide gây nhiễu dương (tăng kết quả phân tích). Các chất này không nên vượt quá 5% của hàm lượng CO<sub>2</sub>. Phương pháp chuẩn độ

không áp dụng cho nước thải có chứa acid khoáng. Tổng chất rắn hòa tan (TDS) cao sẽ gây nhiễu âm (giảm kết quả phân tích), đặc biệt là nước biển.

### Tính kết quả

$$CO_2 \text{ tự do} = \frac{V_{tb} \times N}{V_m} \times 44 \times 1000 \quad (mg/L)$$

Trong đó:

- $V_{tb}$ : là thể tích trung bình dung dịch NaOH 0,01N đã sử dụng chuẩn độ.
- N: là nồng độ đương lượng của dung dịch NaOH đã sử dụng.
- 44: đương lượng gram của  $CO_2$ .
- $V_m$ : thể tích nước đem chuẩn độ.
- 1.000 hệ số đổi ra mg.

### 7.4.2 Độ acid (acidity)

#### Nguyên lý

Ion  $H^+$  hiện diện trong nước từ quá trình phân ly hoặc thủy phân các chất được xác định bằng phản ứng với chất kiềm chuẩn bằng kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp. pH của nước thấp hơn 4,5 do chứa các acid khoáng mạnh, có thể xác định bằng cách chuẩn độ với chất kiềm chuẩn là NaOH hoặc  $Na_2CO_3$  ở điểm dừng của chỉ thị methyl da cam (pH = 4,5). Carbon dioxide ( $CO_2$ ) gây nên tính acid ở pH trong khoảng 4,5-8,3, có thể xác định bằng cách chuẩn độ với chất kiềm chuẩn ở điểm dừng của chỉ thị phenolphthalein (pH=8,3). Như vậy, độ acid khoáng được xác định bằng cách chuẩn độ tại điểm dừng của chỉ thị methyl da cam và tổng độ acid được xác định bằng cách chuẩn độ bazơ tại điểm dừng của chỉ thị phenolphthalein (độ acid khoáng + độ acid carbon dioxide). Độ acid được tính bằng đơn vị mg  $CaCO_3/L$ .

#### Các chất gây nhiễu

Các khí hòa tan góp phần tạo nên tính acid như  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  có thể bị mất hoặc tăng thêm trong quá trình thu mẫu, bảo quản và chuẩn độ. Để hạn chế điều này cần thực hiện chuẩn độ ngay lập tức sau khi mở nắp mẫu nước, tránh lắc hay thay đổi áp suất và tăng nhiệt độ của mẫu nước. Mẫu nước có chứa các chất dễ bị oxy hóa hay dễ bị thủy phân như Fe, Mn, Al làm chậm tốc độ phản ứng dẫn đến sai lệch điểm dừng. Không dùng phương pháp chuẩn độ cho mẫu nước có màu hay bị đục vì khó xác định đúng điểm dừng chuẩn độ. Dư lượng  $Cl_2$  trong mẫu nước có thể làm mất màu của chất chỉ thị, thêm 1 giọt  $Na_2S_2O_3$  0,1N để khử  $Cl_2$ .

#### Tính kết quả

$$M (mgCaCO_3 / L) = \frac{V_M \times N \times 50 \times 1000}{V_m}$$

$$T (mgCaCO_3 / L) = \frac{V_T \times N \times 50 \times 1000}{V_m}$$

Trong đó:

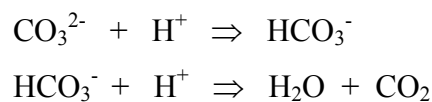
- T và M là độ acid tổng cộng và độ acid khoáng

- $V_M$  và  $V_T$  là thể tích trung bình dung dịch NaOH chuẩn độ (mL).
- $N$ : là nồng độ đương lượng của dung dịch NaOH chuẩn độ.
- 50 là đương lượng của  $\text{CaCO}_3$
- $V_m$  là thể tích mẫu nước (mL)
- 1000 là hệ số đổi ra mg.

### 7.4.3 Độ kiềm (alkalinity)

#### Nguyên lý

Lượng acid chuẩn để trung hòa bazơ trong nước dùng để xác định độ kiềm bằng kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp. Các chất gây kiềm bao gồm  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_3$  và một số chất hữu cơ khác, nhưng  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  chiếm phần lớn trong độ tổng độ kiềm. Nước có  $\text{pH} > 4,5$  có thể chứa  $\text{HCO}_3^-$ , nước sẽ có màu vàng với chỉ thị methyl cam (methyl orange). Nước có màu hồng với chỉ thị phenolphthalein khi trong nước có chứa  $\text{CO}_3^{2-}$  hoặc  $\text{OH}^-$  ( $\text{pH} > 8,3$ ). Do đó, độ kiềm tổng cộng và độ kiềm của các thành phần được xác định qua 2 bước: **Bước 1**, chuẩn độ acid với điểm dừng (điểm tương đương) của chỉ thị phenolphthalein ( $\text{pH} = 8,3$ ); **Bước 2**, chuẩn độ acid với điểm dừng của chỉ thị methyl da cam ( $\text{pH} = 4,5$ ). Phản ứng xảy ra qua các bước chuẩn độ như sau:



#### Tính kết quả

$$T (\text{mgCaCO}_3 / \text{L}) = \frac{V_T \times N \times 50 \times 1000}{V_m}$$

$$P (\text{mgCaCO}_3 / \text{L}) = \frac{V_P \times N \times 50 \times 1000}{V_m}$$

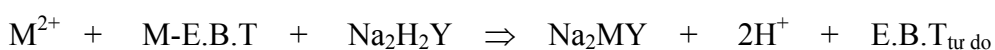
Trong đó:

- $T$  và  $P$  là độ kiềm tổng cộng và độ kiềm phenolphthalein
- $V_P$  và  $V_T$  là thể tích trung bình dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hoặc  $\text{HCl}$  chuẩn độ (mL).
- $N$ : là nồng độ đương lượng của dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hoặc  $\text{HCl}$ .
- $V_m$  là thể tích mẫu nước (mL)

### 7.4.4 Độ cứng (hardness)

#### Nguyên lý

Tổng hàm lượng  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  tính bằng đơn vị  $\text{CaCO}_3$  là tổng độ cứng của nước. Eriochrome Black-T ( $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{SNa}$ ) được sử dụng làm chất chỉ thị để xác định điểm dừng chuẩn độ, Eriochrome black-T kết hợp với ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  hình thành phức chất không bền vững có màu hồng của rượu vang. Khi dùng EDTA chuẩn độ trong môi trường  $\text{pH}=10$ , các ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  sẽ kết hợp với EDTA hình thành phức chất không màu và bền vững, phản ứng sẽ giải phóng Eriochrome Back-T tự do, dung dịch có màu xanh lơ.



(Màu hồng)

(Màu xanh)

Điểm dừng chuẩn độ càng rõ khi pH càng cao, nhưng không thể tăng pH quá cao bởi vì  $\text{CaCO}_3$  sẽ bị kết tủa. Trong quá trình chuẩn độ  $\text{H}^+$  được tạo thành làm giảm pH, do đó dung dịch đệm  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  được sử dụng để giữ pH ổn định.

Khi có sự hiện diện của ion  $\text{Mg}^{2+}$  thì điểm dừng chuẩn độ sẽ rõ ràng, để đảm bảo điều này một lượng nhỏ muối  $\text{MgEDTA}$  được thêm vào dung dịch đệm.

### Các chất gây nhiễu

Các ion kim loại thường gây nhiễu làm mờ hoặc không phân biệt sự thay đổi màu của chỉ thị tại điểm dừng chuẩn độ hoặc tiêu thụ EDTA. Các chất thường gây nhiễu như: Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Sr, Zn, polyphosphate. Để giảm hiện tượng gây nhiễu, thêm 250mg NaCN hoặc 50 mg  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  vào mẫu nước trước khi chuẩn độ. Nếu hàm lượng kim loại quá cao thì không dùng phương pháp chuẩn độ EDTA để đo độ cứng.

### Tính kết quả

$$H (\text{mgCaCO}_3 / L) = \frac{V_{tb} \times N \times 50 \times 1000}{V_m}$$

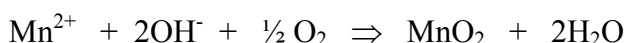
Trong đó:

- H là độ cứng tổng cộng
- $V_{tb}$  là thể tích trung bình dung dịch EDTA chuẩn độ (mL).
- N: là nồng độ đương lượng của dung dịch EDTA.
- $V_m$  là thể tích mẫu nước (mL)

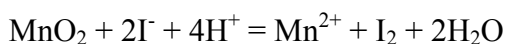
## 7.4.5 Oxy hòa tan (DO) trong nước

### Nguyên lý

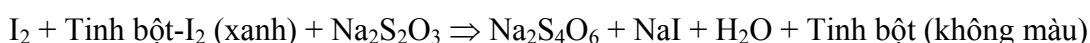
Trong môi trường bazơ mạnh, oxy hòa tan (DO) trong nước sẽ oxy hóa ion  $\text{Mn}^{2+}$  thành  $\text{Mn}^{4+}$  tạo kết tủa nâu.



Trong môi trường acid và có sự hiện diện của ion  $\text{I}^-$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  bị khử thành  $\text{Mn}^{2+}$  và giải phóng  $\text{I}_2$  tương đương với lượng  $\text{O}_2$  có trong mẫu nước lúc ban đầu.



$\text{I}_2$  được giải phóng ra sẽ hòa tan trong nước và được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Hồ tinh bột được sử dụng làm chất chỉ thị để xác định điểm dừng chuẩn độ ( $\text{I}_2$  tạo phức màu xanh với hồ tinh bột).



### Các chất gây nhiễu

Các chất oxy hóa sẽ oxy hóa  $\text{I}^-$  thành  $\text{I}_2$  làm tăng kết quả phân tích (nhiều dương). Các chất khử thì khử  $\text{I}_2$  thành  $\text{I}^-$  làm giảm kết quả phân tích (nhiều âm). Hầu hết chất hữu cơ bị oxy hóa trước khi  $\text{M}^{4+}$  bị kết tủa. Theo APHA *et al.* (1995), phương pháp wincler có một số sửa đổi để loại bỏ các chất gây nhiễu: (i) Phương pháp dùng  $\text{NaN}_3$  (4500-O C. Azide modification) để loại bỏ các chất oxy hóa như  $\text{NO}_2^-$ ; (ii) Phương pháp xử lý mẫu nước với  $\text{KMnO}_4$  và  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

(4500-O D. Permanganate modification); (iii) Phương pháp xử lý mẫu nước với  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  và  $NH_4OH$  (4500-O E. Alum flocculation modification) để loại bỏ vật chất lơ lửng trong mẫu nước... Trong các phương pháp Wincler sửa đổi thì phương pháp dùng  $NaN_3$  là thích hợp để phân tích nước ao.

### Tính kết quả

Tính hàm lượng  $CO_2$  tự do theo công thức sau:

$$DO(mg/L) = \frac{V_{tb} \times N \times 8 \times 1000}{V_m}$$

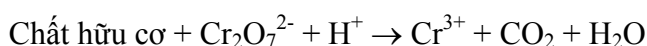
Trong đó:

- $V_{tb}$  là thể tích trung bình dung dịch  $Na_2S_2O_3$ .
- $N$  là nồng độ đương lượng của dung dịch  $Na_2S_2O_3$ .
- $V_m$  là thể tích mẫu

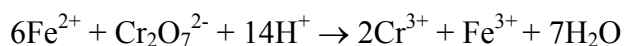
### 7.4.6 Xác định COD (Chemical Oxygen Demand)

#### Nguyên lý

Hầu hết chất hữu cơ bị oxy hóa bởi  $Cr_2O_7^{2-}$  và acid sulfuric trong điều kiện đun nóng. Mẫu nước được hoàn lưu trong dung dịch acid mạnh và một lượng thừa  $Cr_2O_7^{2-}$ .



Sau khi công phá, lượng  $Cr_2O_7^{2-}$  thừa được chuẩn độ với  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (ferrous ammonium sulfate - FAS) để xác định lượng  $Cr_2O_7^{2-}$  tham gia phản ứng, chất hữu cơ bị oxy hóa được tính bằng đơn vị oxy ( $mg O_2/L$ ).



#### Các chất gây nhiễu

Một số chất béo mạch thẳng bay hơi sẽ không bị oxy hóa vì không tiếp xúc với chất oxy hóa ( $K_2Cr_2O_7$ ). Do đó, nếu dùng phương pháp công phá hở sẽ dẫn đến sai số. Phương pháp công phá hở có thể chấp nhận khi hàm lượng COD trong mẫu nước lớn hơn  $50 mg O_2/L$ . Đối với mẫu nước có hàm lượng COD nhỏ hơn  $50 mg O_2/L$  phải dùng phương pháp công phá kín và sử dụng  $Ag_2SO_4$  làm chất xúc tác để làm tăng hiệu quả oxy hóa.

Mẫu nước lợ, mặn có chứa ion  $Cl^-$ , dichromate sẽ oxy hóa ion  $Cl^-$  dẫn đến sai số khi phân tích. Hơn nữa ion  $Cl^-$  sẽ phản ứng với  $Ag_2SO_4$  tạo nên chất kết tủa làm giảm hiệu quả xúc tác của  $Ag_2SO_4$ .

Để cản ion  $Cl^-$ , một lượng  $HgSO_4$  được thêm vào với tỉ lệ  $HgSO_4:Cl^-$  là 10:1. Ion  $Cl^-$  kết hợp với  $Hg$  tạo thành  $HgCl_2$ , hợp chất này không bị oxy hóa bởi  $K_2Cr_2O_7$ . Khi dùng  $HgSO_4$  để cản ion trong nước có hàm lượng  $Cl^-$  lớn hơn  $2000 mg/L$  thì không hiệu quả và khi sử dụng  $HgSO_4$  với lượng lớn sẽ gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, phương pháp này chỉ sử dụng tốt để phân tích nước có hàm lượng  $Cl^-$  nhỏ hơn  $2000 mg/L$  (3,5‰).

Ion  $NO_2^-$  trong nước quá cao cũng dẫn đến sai số khi phân tích,  $1 mg NO_2^-$  sẽ tiêu thụ  $1,1 mg O_2$  khi bị oxy hóa. Trong nước hàm lượng  $NO_2^-$  ít khi vượt quá  $1 mg/L$  cho nên hiện tượng

gây nhiễu này thường được bỏ qua, nhưng nếu hàm lượng  $\text{NO}_2^-$  vượt quá 1 mg/L nên dùng 10 mg acid sunfamic cho mỗi mg  $\text{NO}_2^-$  để cản ion này.

#### Tính kết quả

$$COD (mgO_2 / L) = \frac{(A - B) \times M \times 8 \times 1000}{V_m}$$

Trong đó:

- A: Thể tích FAS chuẩn độ cho mẫu trắng
- B: Thể tích FAS chuẩn độ cho mẫu nước
- M: Nồng độ phân tử gram của dung dịch FAS