



تعیین درصد خلوص وزنی-وزنی (w/w %) هیدروکلریک اسید (HCl)، به روش

تیراسیون پتانسیومتری با دستگاه تیترا تور اتوماتیک مدل ETA-106

- ۱- معرفی آنالیز تعیین غلظت هیدروکلریک اسید ۰,۱ مولار با استفاده از سدیم هیدروکسید ۰,۱ مولار _____ ۳
- ۲- تیراسیون با دستگاه تیترا تور اتوماتیک _____ ۳
- ۳- مراجع و استانداردهای معتبر _____ ۴
- ۴- مفهوم نقطه هم‌ارزی و نحوه شناسایی آن _____ ۴
- ۴-۱- منحنی تیراسیون سیگنال بر حسب تیترانت اضافه شده (نمودار S-شکل) (سیگموئیدی) _____ ۵
- ۴-۲- منحنی مشتق اول ($\Delta pH \Delta V$ یا $\Delta E \Delta V$) _____ ۶
- ۵- اصول شیمیایی تیراسیون اندازه‌گیری درصد خلوص هیدروکلریک اسید تجاری _____ ۸
- ۶- مواد شیمیایی و تجهیزات استفاده شده _____ ۸
- ۷- آماده‌سازی نمونه _____ ۹
- ۸- مفاهیم پارامترهای دستگاه و چگونگی تنظیم آن‌ها _____ ۹
- ۸-۱- داده‌های نمونه (SAMPLE DATA) و ارتباطات آن با مستطیل Automatic Sampling _____ ۱۰
- ۸-۲- انتخاب واحد اندازه‌گیری (mV یا pH) _____ ۱۳
- ۸-۳- تنظیم پارامتر جهت‌گیری (Tendency) _____ ۱۴
- ۸-۴- آستانه شناسایی نقطه هم‌ارزی (Threshold) _____ ۱۶
- ۸-۵- کنترل دینامیک تزریق (Titrant Addition) _____ ۱۸
- ۸-۶- تنظیمات حالت سریع (Fast Mode) _____ ۲۱
- ۸-۷- تعیین پایان تیراسیون (Terminate at signal) _____ ۲۵
- ۹- مراحل اجرای آزمون _____ ۲۶
- ۱۰- نکته مهم قبل از اجرای آزمون _____ ۲۶
- ۱۱- تنظیمات پارامترهای دستگاه _____ ۲۸
- ۱۲- فرمول استفاده‌شده در محاسبات _____ ۲۸
- ۱۳- ارزیابی دقت روش و حدود مجاز پذیرش _____ ۲۹
- ۱۳-۱- هدف و مبای محاسباتی _____ ۲۹



- ۲۹-۱۳- حد تکرارپذیری (Repeatability Limit - r) _____
- ۳۰-۱۳- حد مجاز اختصاصی برای تعیین غلظت (Molarity) اسیدهای رقیق _____
- ۳۰-۱۴- نتایج _____
- ۳۱-۱۵- منحنی تیراسیون و تفسیر آنها _____
- ۳۳-۱۶- نکات آموزشی _____
- ۳۳-۱-۱۶- عواملی که باعث عدم تکرارپذیری نتایج و ایجاد خطاهای فاحش می‌شوند؟ _____
- ۳۳-۱-۱-۱۶- خیس بودن ظروف توزین _____
- ۳۳-۲-۱-۱۶- وجود حباب در مسیر تزریق _____
- ۳۳-۳-۱-۱۶- هم‌زدن نامناسب (Stirring Speed) _____
- ۳۳-۴-۱-۱۶- آلودگی تداخل نمونه‌ها و تمری الکرو _____
- ۳۳-۵-۱-۱۶- خوردگی الکرو شیشه‌ای _____
- ۳۴-۲-۱۶- عواملی که باعث عدم یافس یا تعدد نقطه‌ی هم‌ارزی می‌شوند؟ _____
- ۳۴-۱-۲-۱۶- تنظیم اشتباه پارامتر Tendency _____
- ۳۴-۲-۲-۱۶- در نظر نگرفتن رزولوشن یا ΔV_{min} _____
- ۳۵-۳-۲-۱۶- تنظیم اشتباه حد آستانه (Threshold) _____
- ۳۵-۴-۲-۱۶- محدودیت در حجم پایان (Max Termination Volume) _____
- ۳۵-۵-۲-۱۶- خطای کربنات ناسی از وجود CO_2 _____
- ۳۷-۶-۲-۱۶- خشک شدن یا نگهداری غراصولی الکرو _____
- ۳۷-۷-۲-۱۶- کهنگی الکرو و کند شدن زمان پاسخ‌دهی (Response Time) _____
- ۳۷-۱۷- نکات ایمنی _____
- ۳۷-۱۸- سوالات متداول _____
- ۳۷-۱-۱۸- چرا بس تکرارهای مختلف آزمایش، اختلاف وجود دارد و نتایج تکرارپذیر نیستند (RSD بالا است)؟ _____
- ۳۸-۲-۱۸- چرا خطای عدم یافس نقطه هم‌ارزی رخ داده می‌شود؟ _____
- ۳۸-۳-۱۸- چرا دستگاه نقطه‌ی پایان را زودتر از موعد و روی یک نوسان کوچک (نویز) ثبت می‌کند؟ _____
- ۳۹-۴-۱۸- چرا گراف رسم شده توسط دستگاه صاف نیست و نوسانات شدید (نویز) دارد؟ _____
- ۳۹-۵-۱۸- چرا در نقطه هم‌ارزی، شیب منحنی کند است و جهش تری (پیک واضحی) ندارم؟ _____
- ۳۹-۶-۱۸- بهترین روش برای نگهداری الکرو شیشه‌ای چیست تا خراب نشود؟ _____
- ۴۰-۷-۱۸- آیا می‌توان در بسر، به جای ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر از ۱۰۰ میلی‌لیتر استفاده کرد؟ _____



۱- معرفی آنالیز تعیین غلظت هیدروکلریک اسید ۰.۱ مولار با استفاده از سدیم هیدروکسید ۰.۱ مولار

هیدروکلریک اسید (HCl) یکی از اسیدهای قوی معدنی پر کاربرد در صنایع مختلف از جمله داروسازی، فلزکاری، صنایع غذایی و شیمیایی می باشد. محلول های رقیق هیدروکلریک اسید (مانند ۰.۱ مولار) به عنوان محلول های استاندارد و واکنش گرهای پایه ای در اکثر آزمایشگاه های شیمیایی، داروسازی و کنترل کیفیت کاربرد دارند. آگاهی از غلظت دقیق (Exact Molarity) این محلول ها برای انجام سایر محاسبات استوکیومتری کاملاً حیاتی است.

در این فایل آموزشی، غلظت دقیق (غلظت دقیق حجمی) یک محلول اسید هیدروکلریک (با غلظت اسمی ۰.۱ مولار) به روش تیتراسیون پتانسیومتری با دستگاه تیترا تور اتوماتیک مدل ETA-106 از محصولات شرکت دانش بنیان ابتکار تجهیز آزما، اندازه گیری می شود.

در این روش، به جای استفاده از شناساگرهای رنگی چشمی، از پایش پیوسته تغییرات پتانسیل الکتریکی محلول بر حسب میلی ولت (mV) یا تغییرات pH به کمک یک الکترود شیشه ای (Combined pH Glass Electrode) استفاده می گردد. همچنین جزییات نرم افزاری، روش آنالیز و همچنین سوالات متداول به تفصیل بیان می گردد.

۲- تیتراسیون با دستگاه تیترا تور اتوماتیک

در روش تیتراسیون با دستگاه تیترا تور اتوماتیک به مانند روش های کلاسیک، در ابتدای تیتراسیون که از نقطه هم ارزی فاصله حجمی وجود دارد گام های تزریق نسبتاً بزرگی را طی می کند تا در زمان صرفه جویی شود و همچنین با نزدیک شدن به نقطه هم ارزی مقدار حجم های تزریق بسیار کاهش یافته و این مقادیر به ۰.۰۱ میلی لیتر هم می رسد که با توجه به حجم بسیار کم تزریق باعث بهبود صحت و تکرار پذیری در نتایج آنالیز می گردد. البته این روش تزریق در دستگاه های تیترا تور اتوماتیک به عنوان روش تزریق دینامیک (Dynamic) مطرح می گردد.

همچنین علاوه بر موارد ذکر شده؛ در بهبود صحت و دقت آنالیز اندازه گیری غلظت، دستگاه تیترا تور اتوماتیک مدل ETA-106، امکان ثبت داده های تیتراسیون، تحلیل های آماری (در صورتی که کاربر درخواست انجام چندین آزمون تکراری را داشته باشد که به صورت متوالی توسط دستگاه انجام گیرد)، بررسی آفلاین داده های تیتراسیون، قابلیت بررسی آنالیز های انجام شده، حذف خطاها، قابلیت ویرایش و غیره را داراست که این موارد در تیتراسیون ها به شیوه دستی غیر ممکن است.

لازم به ذکر است که این دستگاه قبل از انجام تیتراسیون تعیین غلظت اسید هیدروکلریک، قادر است غلظت تیترانت NaOH را به صورت دقیق و تا ۴ رقم اعشار را به صورت اتوماتیک (با دقت تزریق بسیار مناسب) انجام دهد که این مورد، به صحت آنالیز و اندازه گیری دقیق غلظت اسید، کمک قابل ملاحظه ای دارد. بنابراین با توجه به موارد ذکر شده، پیشنهاد می شود که به جای تیتراسیون دستی، از دستگاه تیترا تور اتوماتیک استفاده شود.

۳- مراجع و استانداردهای معتبر

طراحی روش، نحوه نمونه‌برداری و شیوه تحلیل نتایج ارائه‌شده در این فایل آموزشی، بر اساس تلفیقی از دستورالعمل‌های دستگاهی و استانداردهای معتبر ملی ایران و همچنین بین‌المللی ارایه گردیده است.

به طور ویژه، در انطباق الزامات کیفی پایه‌ای، از استاندارد ملی ایران به شماره ۲۰۹ با عنوان «اسید کلریدریک - ویژگی‌ها و روش‌های آزمون» (چاپ اول، تجدید نظر دوم) استفاده شده است. این استاندارد که مرجع رسمی و قانونی کشور در خصوص ویژگی‌ها و روش‌های آنالیز هیدروکلریک اسید (صنعتی و آزمایشگاهی) به شمار می‌رود، از طریق پورتال رسمی سازمان ملی استاندارد ایران (INSO) برای تمامی محققین و صنعتگران قابل دسترسی و دانلود می‌باشد. علاوه بر استاندارد ملی مذکور، با توجه به اینکه هدف اصلی این آزمون تعیین غلظت دقیق (Standardization) یک محلول استاندارد حجمی (۰.۱ مولار) می‌باشد، از مراجع بین‌المللی زیر به صورت مکمل، جهت بهینه‌سازی پارامترهای تیتراور اتوماتیک و استخراج حدود مجاز خطا بهره‌گیری شده است:

- استاندارد بین‌المللی ASTM E200، جهت استخراج دستورالعمل‌های دقیق محلول‌سازی و همچنین تعیین الزامات سخت‌گیرانه برای تکرارپذیری در غلظت‌سنجی استفاده شده است.
- استاندارد بین‌المللی ASTM E224، روش‌های استاندارد برای آنالیز هیدروکلریک اسید، جهت بهینه‌سازی پارامترهای تیتراور اتوماتیک بهره‌گیری شده است.

۴- مفهوم نقطه هم‌ارزی و نحوه شناسایی آن

در تیتراسیون‌های پتانسیومتری اسید و باز، نقطه هم‌ارزی (Equivalence Point) نقطه‌ای است که در آن مقدار تیترانت افزوده شده از نظر شیمیایی کاملاً با مقدار ماده مجهول (تیترا شونده) برابر و هم‌ارز می‌شود. پایش این واکنش به واسطه تغییرات پتانسیل الکتریکی محلول بر حسب میلی‌ولت (mV) یا pH توسط الکتروود انجام می‌شود که برای تشخیص دقیق این نقطه، نرم‌افزار دستگاه از منحنی‌های تیتراسیون و مشتقات ریاضی آن‌ها استفاده می‌کند.

در این نقطه، با توجه به اتمام آنالیت (در این مثال HCl) با افزودن مقدار ناچیزی از تیترانت (در این مثال NaOH با غلظت ۰.۱ مولار) تغییرات ناگهانی و شدیدی در پتانسیل الکتریکی محلول (mV) یا pH رخ می‌دهد. این تغییر شدید در سیگنال (mV یا pH) باعث ایجاد نقطه عطف در نمودار پتانسیل بر حسب حجم می‌شود که همان نمودار پتانسیومتری به شکل s (s-shape) می‌باشد. با مشتق‌گیری از این نمودار، نموداری زنگوله‌ای شکل ایجاد می‌شود که به نام نمودار مشتق اول معروف است. به طور کلی ماکزیمم یا مینیمم، در این نمودار مشتق مبنایی برای پیدا کردن نقطه هم‌ارزی توسط دستگاه‌های تیتراور اتوماتیک می‌باشد.

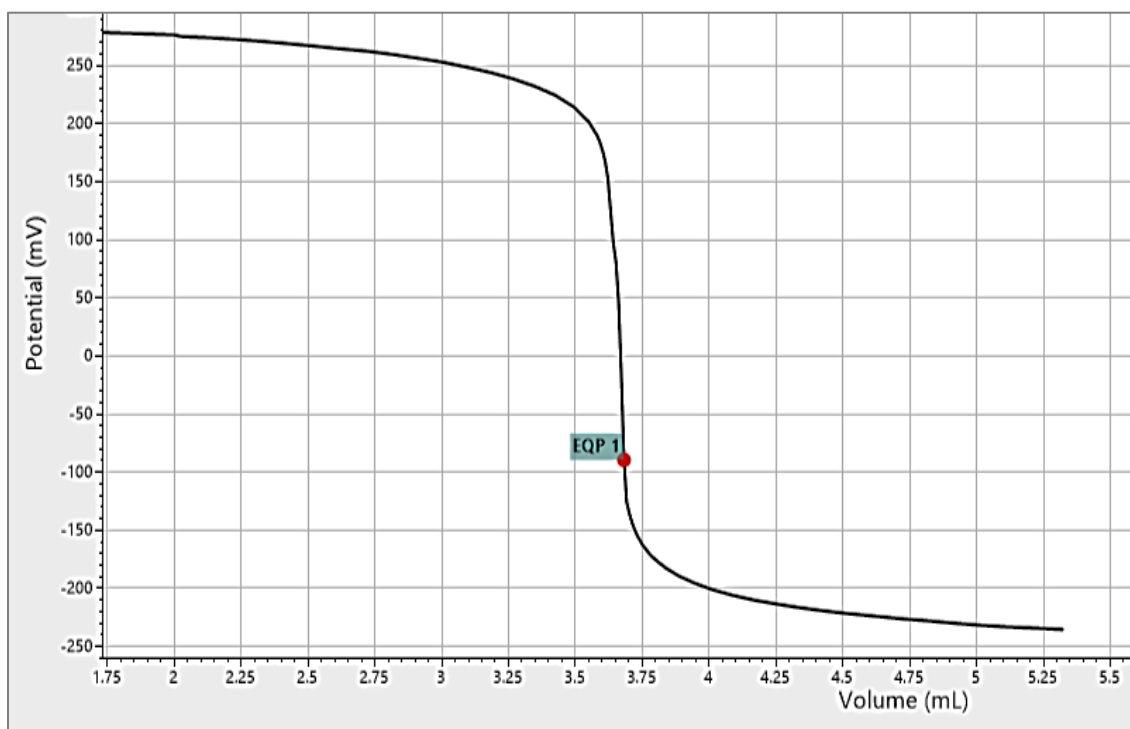
دستگاه های تیترا تور با استفاده از نمودار های سیگنال بر حسب حجم و همچنین مشتق اول بر حسب حجم، نقطه هم ارزی را محاسبه می نمایند. زمانی که در دستگاه های تیترا تور از مد EQP استفاده می کنیم، به این مفهوم است که پیدا کردن نقطه عطف به عنوان مبنا در نظر گرفته می شود و دستگاه با استفاده از دو نوع نمودار ذکر شده، نقطه هم ارزی را شناسایی و غلظت را محاسبه می کند. در قسمت بعدی، به معرفی این نمودار ها می پردازیم.

۴-۱- منحنی تیتراسیون سیگنال بر حسب تیرانت اضافه شده (نمودار S-شکل) (سیگموییدی))

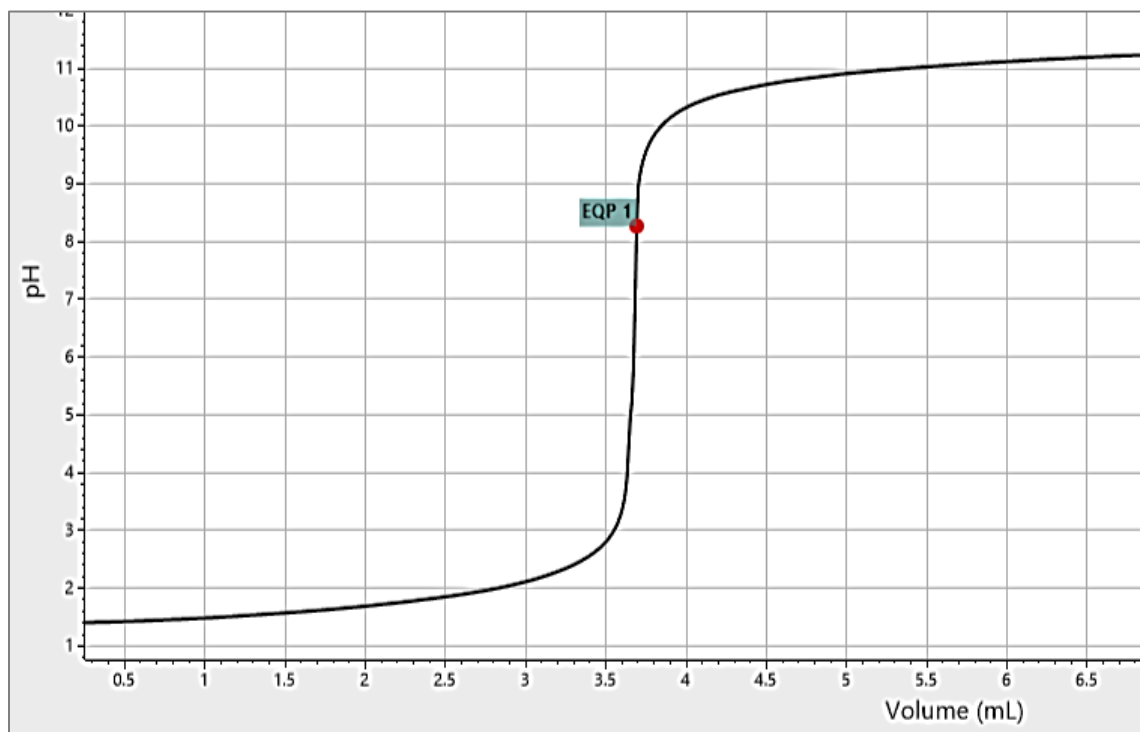
در طول فرایند تیتراسیون، با افزودن تدریجی محلول تیرانت، سیگنال (بر حسب میلی ولت (mV) یا pH)، به صورت پیوسته ثبت می شود. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، منحنی تغییرات پتانسیل (mV) بر حسب حجم تیرانت آورده شده که در این نمودار پتانسیل اندازه گرفته شده روندی نزولی دارد.

در مقابل، در شکل ۲ سیگنال بر حسب pH اندازه گیری شده است و منحنی تغییرات pH بر حسب حجم تیرانت مصرفی، دارای حالت صعودی است. لازم به ذکر است که pH و پتانسیل الکتریکی (mV) با یکدیگر رابطه عکس دارند و همین امر علت صعودی بودن یکی و نزولی بودن دیگری است.

نقطه عطف (Inflection Point) این منحنی ها، جایی است که تغییرات سیگنال به بیشترین حد خود می رسد و نشان دهنده نقطه هم ارزی است.



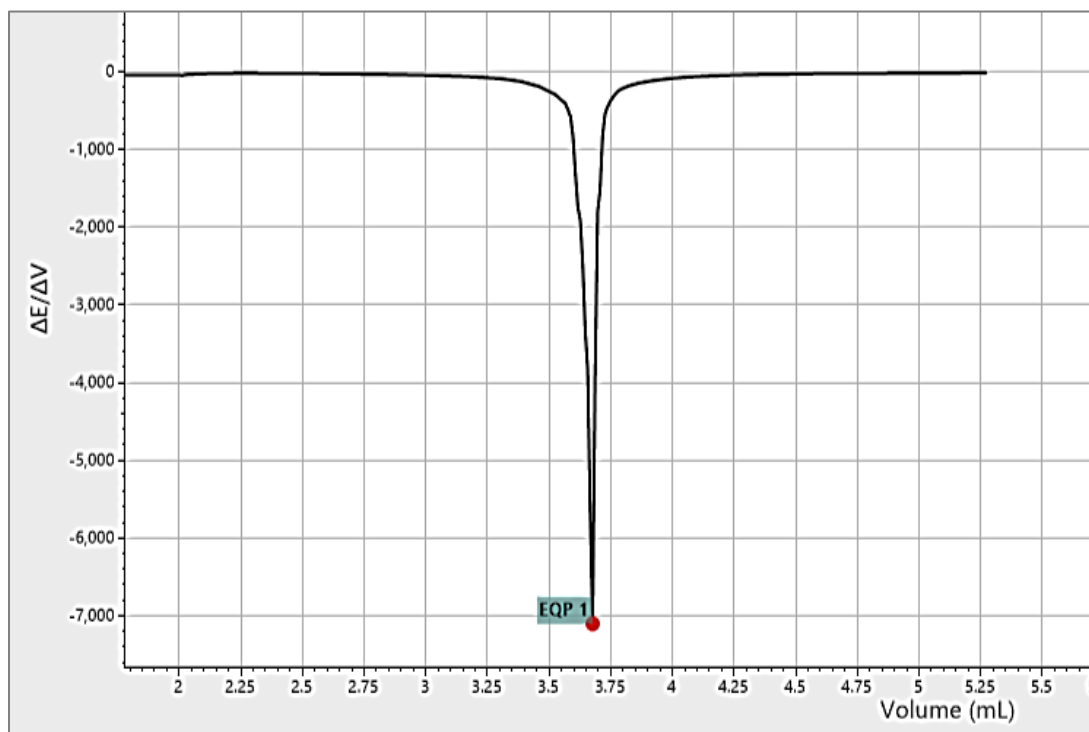
شکل ۱: منحنی پتانسیومتری تیتراسیون - نمودار تغییرات پتانسیل (mV) بر حسب حجم تیرانت مصرفی (mL)



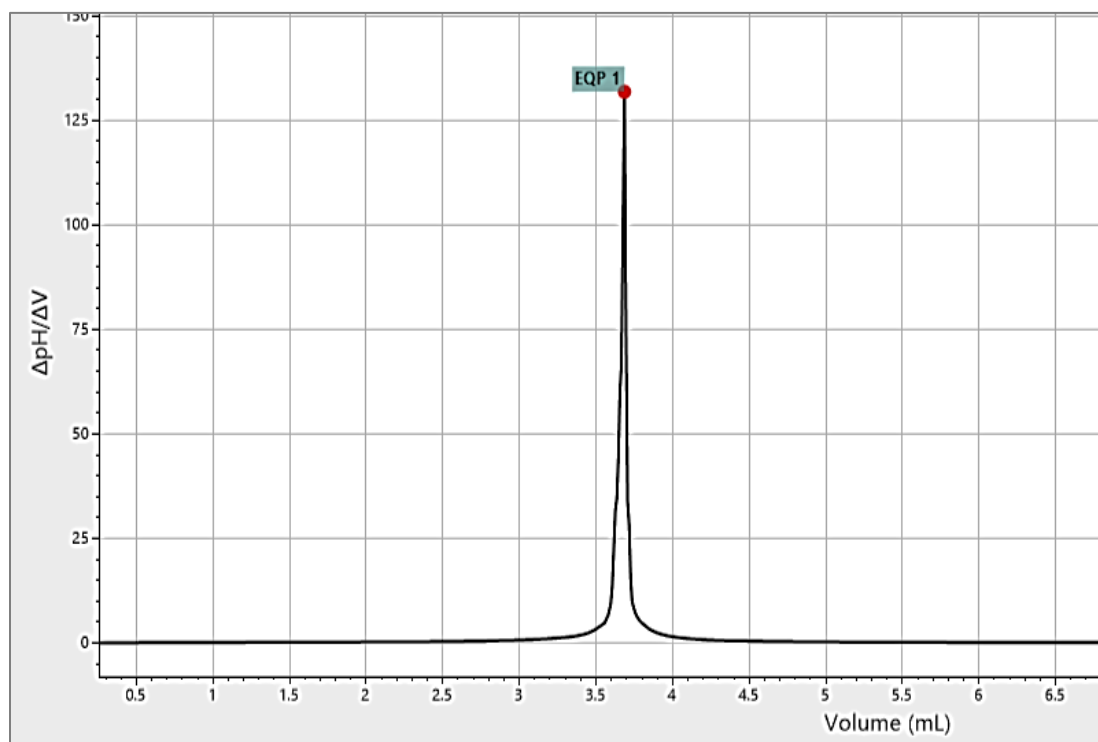
شکل ۲: منحنی pH سنجی تیتراسیون - نمودار تغییرات pH بر حسب حجم تیترانت مصرفی (mL)

۴-۲- منحنی مشتق اول ($\frac{\Delta E}{\Delta V}$ یا $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$)

برای تعیین دقیق‌تر نقطه عطف و حذف خطای چشمی، نرم‌افزار دستگاه تیترا تور اتوماتیک، مشتق اول تغییرات سیگنال را نسبت به حجم مصرفی ($\frac{\Delta E}{\Delta V}$ یا $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$) محاسبه می‌کند. در صورتی که اگر منحنی سیگنال اولیه بر حسب حجم نزولی باشد (حالت mV)، نمودار مشتق اول به صورت یک پیک رو به پایین (دارای مینیمم) ظاهر می‌شود (شکل ۳). در این حالت الگوریتم دستگاه نقطه مینیمم را جستجو می‌کند و از آن نقطه برای محاسبه نقطه هم‌ارزی استفاده می‌کند. در مقابل، اگر منحنی سیگنال بر حسب حجم صعودی باشد (حالت pH)، نمودار مشتق اول آن به صورت یک پیک صعودی (دارای ماکزیمم) خواهد بود (شکل ۴). که دستگاه با شناسایی نقطه ماکزیمم، نقطه هم‌ارزی را تعیین می‌کند و مبنای محاسبات قرار خواهد داد.



شکل ۳: نمودار مشتق اول سیگنال (نزولی) - تعیین دقیق نقطه هم‌ارزی در منحنی‌های افت سیگنال

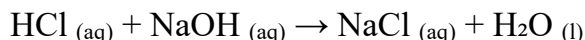


شکل ۴: نمودار مشتق اول سیگنال (صعودی) - تعیین دقیق نقطه هم‌ارزی در منحنی‌های رشد سیگنال



۵- اصول شیمیایی تیتراسیون اندازه گیری درصد خلوص هیدروکلریک اسید تجاری

تیتراسیون یک روش کمی در شیمی تجزیه است که بر پایه ی واکنش های استوکیومتری انجام می شود. این آزمایش، بر پایه ی واکنش خنثی سازی کامل هیدروکلریک اسید (HCl) به عنوان یک اسید قوی تک ظرفیتی، با سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان یک باز قوی تک ظرفیتی استوار است.



این واکنش ساده، پایه ی محاسبات تعیین غلظت HCl است. نکته ی مهم آن است که نسبت مولی واکنش یک به یک است؛ یعنی هر مول HCl دقیقاً با یک مول NaOH خنثی می شود. بنابراین، حجم تیتراست مصرفی در نقطه ی هم ارزی مستقیماً به مقدار یا تعداد مول های HCl موجود در نمونه وابسته است. در این واکنش، به دلیل تفکیک کامل یونی اسید هیدروکلریک در آب، جهش پتانسیل در نقطه هم ارزی (Equivalence Point - EQP) با افزودن کسری از قطره ی تیتراست، بسیار شدید و دارای شیب زیادی (sharp) است.

۶- مواد شیمیایی و تجهیزات استفاده شده

نمونه ی مورد آزمایش: محلول ساخته شده ی هیدروکلریک اسید (HCl) با غلظت (اسمی) ۰.۱ مولار
حلال: آب مقطر دیونیزه

محلول تیتراست: محلول استاندارد سدیم هیدروکسید (NaOH) با غلظت تقریبی ۰.۱ مولار
(نکته: غلظت این تیتراست پیش تر با استفاده از استاندارد اولیه KHP به دقت کالیبره شده و غلظت واقعی آن ۰.۱۰۶۶۱ مولار به دست آمده است.)

ماده استاندارد اولیه: پودر ماده جامد پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) جهت استاندارد سازی تیتراست

ظرف برای ساخت محلول: بالن ژوژه ی ۱۰۰۰ میلی لیتر

دستگاه تیترا تور پتانسیومتری اتوماتیک: مدل ETA-106 ساخت شرکت ابتکار تجهیز آزما، با رزولوشن ۰.۰۰۰۴

استپ (step) به ازای یک بورت

الکترو د استفاده شده: الکترو د شیشه ای کومباین pH (Combined pH Glass Electrode)

ترازو: ترازو با دقت سه رقم اعشار (۰.۰۰۱ گرم)



۷- آماده سازی نمونه

برای انجام آزمون، مقدار مشخصی از نمونه‌ی هیدروکلریک اسید (HCl) (طبق محاسبات استوکیومتری) با پیپت مدرج یا سمپلر دقیق برداشته و به بالن ژوژه جهت ساخت محلول، منتقل می‌گردد و تا خط نشانه آب مقطر ریخته می‌شود و در واقع به حجم رسانده می‌شود.

محاسبات استوکیومتری برای تهیه محلول ۰.۱ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) از اسید غلیظ تجاری (با درصد خلوص ۳۷٪ و چگالی $1.19 \frac{g}{cm^3}$ و جرم مول $36.46 \frac{g}{mol}$ در ۱ لیتر آب:

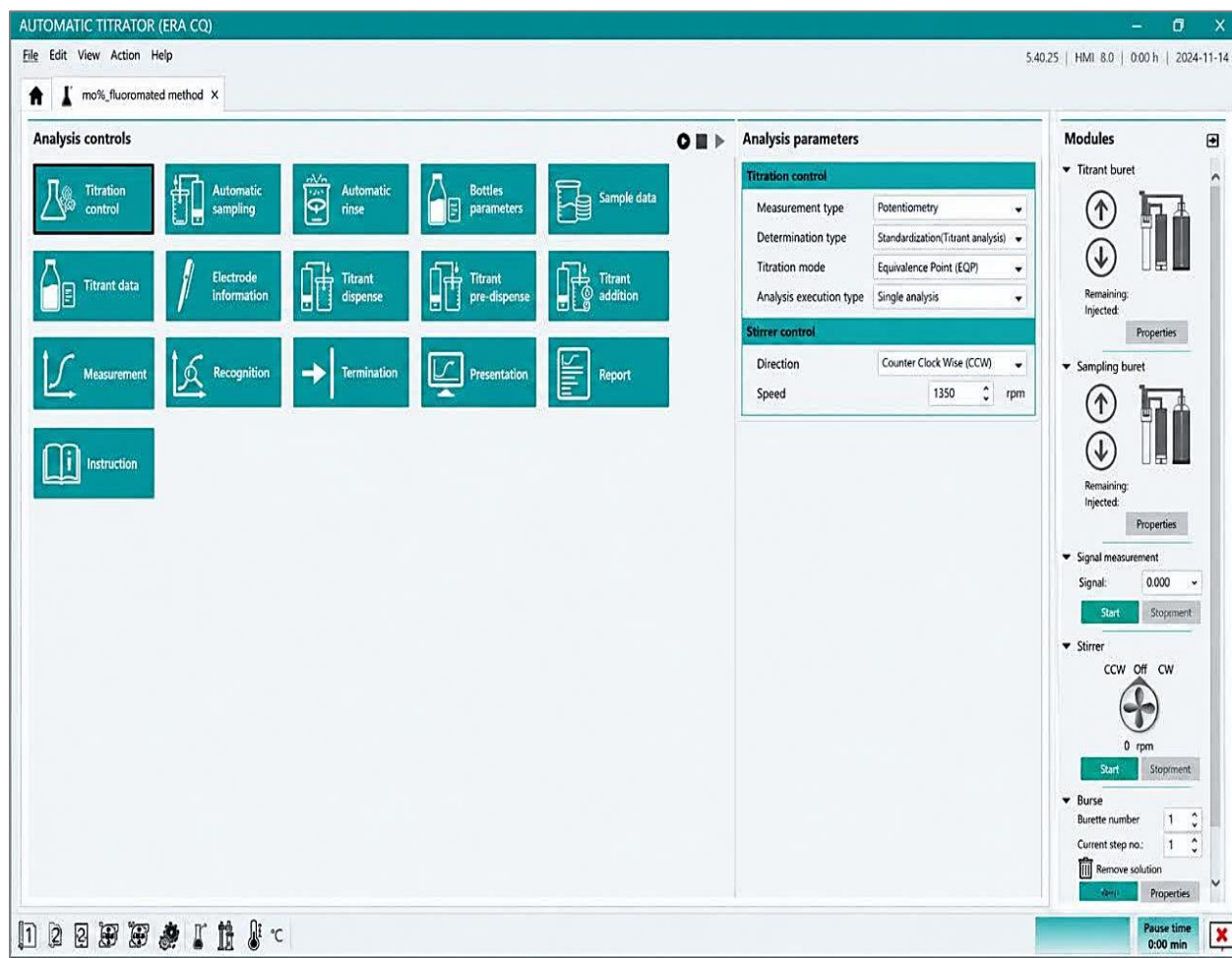
$$HCl \text{ mL} = 1000 \text{ ml H}_2\text{O} \times \frac{0.1 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{36.46 \text{ gr HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ gr HCl ناخالص}}{37 \text{ gr HCl خالص}} \times \frac{1 \text{ ml}}{1.19 \text{ gr}} = 8.2807 \text{ mL}$$

$$*1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$$

برای هر آزمون، حدود ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه به بشر اضافه کنید تا حباب شیشه‌ای الکتروود و نازل تزریق کاملاً در محلول غوطه‌ور شوند. (افزودن آب مقطر خنثی، هیچ تأثیری در تعداد مول‌های اسید و در نتیجه هیچ تأثیری در حجم تیترانت مصرفی در نقطه هم‌ارزی ندارد، اما برای عملکرد صحیح الکتروود الزامی است).

۸- مفاهیم پارامترهای دستگاه و چگونگی تنظیم آن‌ها

مطابق شکل ۵، در صفحه اول آنالیز نرم‌افزار، به منظور راحتی کاربر، تمامی پارامترهای تیتراسیون به ۱۶ قسمت تقسیم شده است که این قسمت‌ها، به صورت بلوک (مستطیل) نمایش داده شده است. به ازای هر بلوک تنظیماتی وجود دارد که کاربر می‌تواند با کلیک کردن بر روی آن، پارامترهای مربوطه را در پنل (قسمت) سمت راست مشاهده کند. در ادامه به بررسی مهم‌ترین پارامترهای این بخش می‌پردازیم:



شکل ۵: نمای کلی رابط کاربری نرم افزار تیترا تور – صفحه اصلی مدیریت مستطیل ها

۸-۱- داده های نمونه (Sample Data) و ارتباطات آن با مستطیل Automatic Sampling

مستطیل Sample Data در نرم افزار دستگاه ETA-106، پل ارتباطی بین نمونه ی داخل بشر و موتور محاسباتی دستگاه است. برای تعیین غلظت اسید هیدروکلریک ۰.۱ مولار، تنظیمات این بخش دارای نکته ی خاصی است که عدم رعایت آن ها منجر به توقف دستگاه یا خطای محاسباتی می شود (شکل ۶).



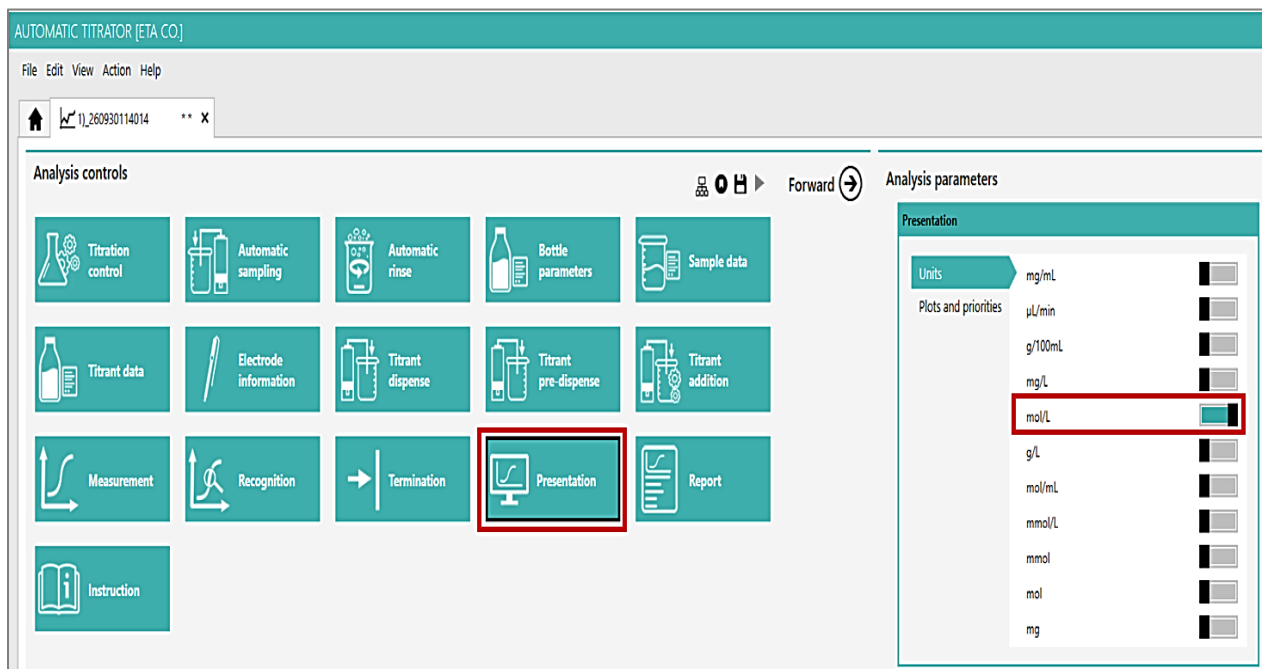
شکل ۶: پنجره اطلاعات نمونه (Sample Data)

۱- تنظیم مقادیر پایه و استوکیومتری:

در این پنجره، نام نمونه (Hydrochloric acid solution) وارد می‌شود. از آنجا که هدف ما تعیین غلظت حجمی است، واحد نمونه (Sample amount unit) باید حتماً روی میلی‌لیتر (mL) و مقدار آن (Sample amount) روی ۵ تنظیم گردد. همچنین نسبت استوکیومتری واکنش (Z) برای واکنش HCl و NaOH، برابر با ۱ تنظیم می‌شود.

۲- تناسب واحدها (ارتباط با مستطیل Presentation):

یک قانون بسیار مهم در نرم‌افزار ETA وجود دارد؛ واحد انتخاب‌شده در بخش Sample Data، مستقیماً تعیین‌کننده واحدهای مجاز در بخش گزارش‌گیری (Presentation) است. از آنجا که در این آزمایش واحد نمونه را حجمی (mL) انتخاب کرده‌ایم، در بخش Presentation، واحد نتیجه‌ی نهایی دارای مخرج حجمی می‌باشد (شکل ۷).

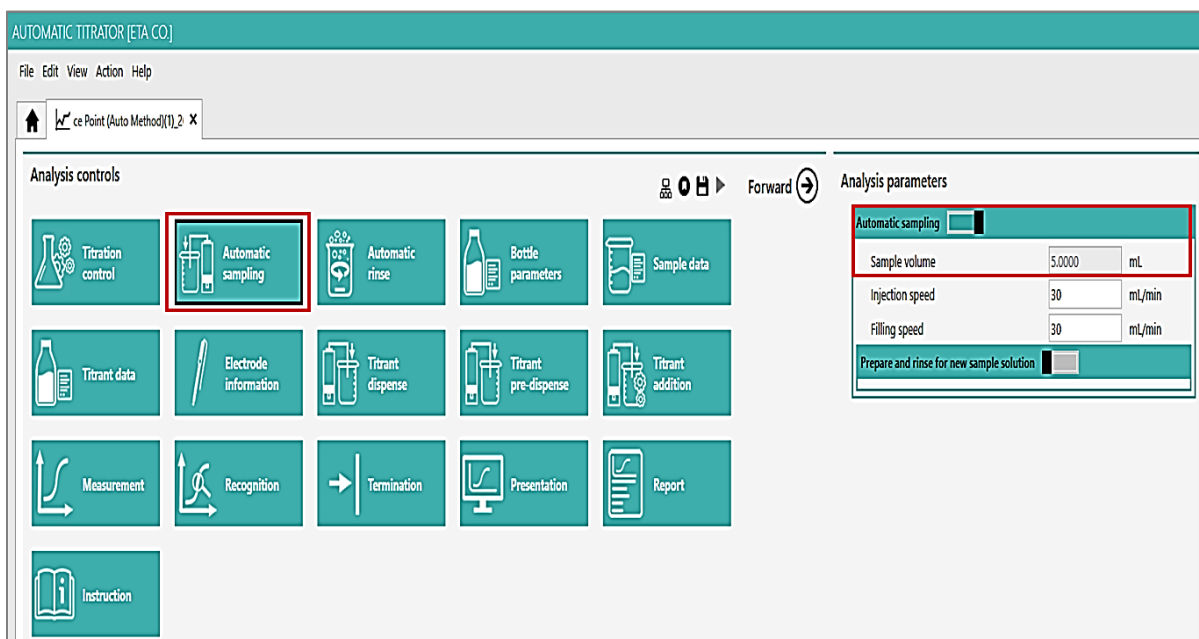


شکل ۷: واحد نهایی دارای مخرج حجمی

۳- نقش مستطیل نمونه برداری خودکار (Automatic Sampling):

دستگاه ETA-106، قابلیت استفاده از بورت نمونه برداری خودکار را داراست. این قابلیت به ویژه برای کار با نمونه های خطرناک، خورنده یا دودکننده (مانند اسید سولفوریک غلیظ یا اسید کلریدریک) و همچنین برای تزریق با دقت بالا، طراحی شده است تا خطرات و خطاهای ناشی از تزریق با پیپت به صورت دستی توسط اپراتور را به صفر برساند و ایمنی آزمایشگاه را تضمین کند.

نکته ی کلیدی نرم افزار: اگر در منوی اولیه، مستطیل Automatic Sampling را فعال کرده باشید (در این آزمایش لازم به فعال سازی است)، مدیریت تزریق مقدار حجم نمونه به عهده ی این بخش قرار می گیرد. در این حالت، هر حجمی که در تنظیمات مستطیل Sample Data و بخش Sample amount unit (مثلاً ۵ میلی لیتر) وارد کنید، به صورت اتوماتیک به این بخش منتقل می شود (شکل ۸).



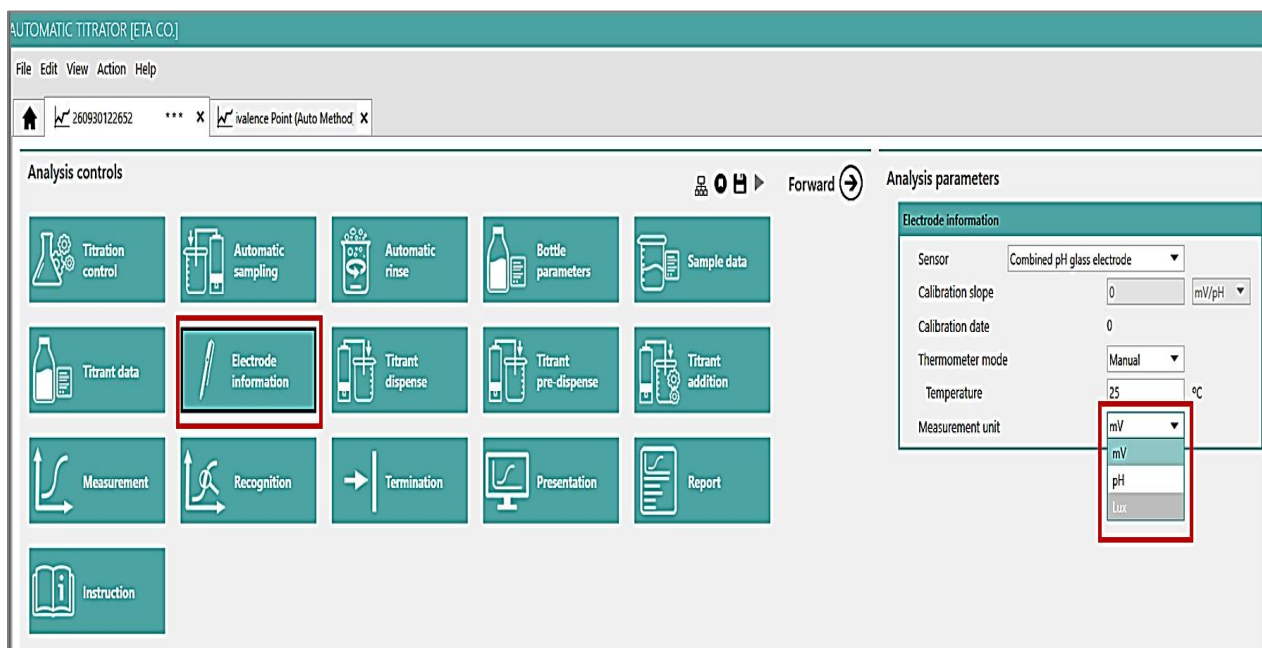
شکل ۸: مستطیل Automatic Sampling

هشدار: در صورت فعال بودن مستطیل نمونه برداری خودکار (Automatic Sampling)، کادر Sample Volume غیرفعال (قفل/خاکستری) می شود تا از دوگانگی اطلاعات جلوگیری شود. بنابراین، اگر نیاز به تغییر حجم نمونه داشتید، نباید در بخش Automatic Sampling تلاش کنید؛ بلکه باید به مستطیل Sample Data مراجعه کرده و مقدار Sample amount را در آنجا ویرایش نمایید.

۸-۲- انتخاب واحد اندازه گیری (mV یا pH)

با کلیک بر روی مستطیل Electrode Information، می توانید در قسمت Measurement Unit واحد سنجش را روی mV یا pH تنظیم کرد (شکل ۹).

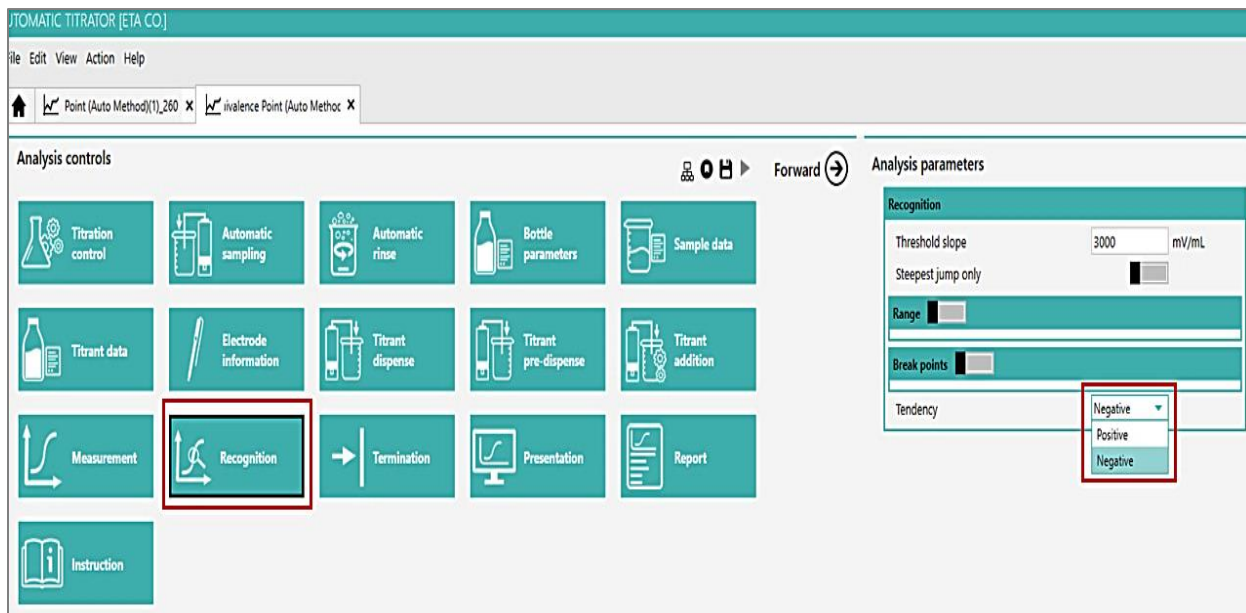
از آنجا که این این تیتراسیون براساس حالت EQP (Equivalence Point) انجام می شود و دستگاه نقطه هم ارزی را بر اساس جستجوی نقطه عطف و محاسبه مشتق اول، شناسایی می کند. بنابراین در این تیتراسیون نیازی نیست که سیگنال به نقطه خاص و از پیش تعیین شده برسد (مد EP). در این حالت استفاده از واحد میلی ولت (mV) ارجحیت دارد؛ زیرا مقادیر عددی مشتق در حالت mV نسبت به زمانی که واحد pH است، بسیار بزرگ تر (بین ۵,۰۰۰ تا ۱۶,۰۰۰) است. این امر باعث ایجاد پیک های بسیار تیزتر و واضح تر شده و دقت شناسایی را افزایش می دهد.



شکل ۹: پنجره اطلاعات الکترود (Electrode Information) - تنظیم نوع، شناسه و پارامترهای شناسایی الکترود

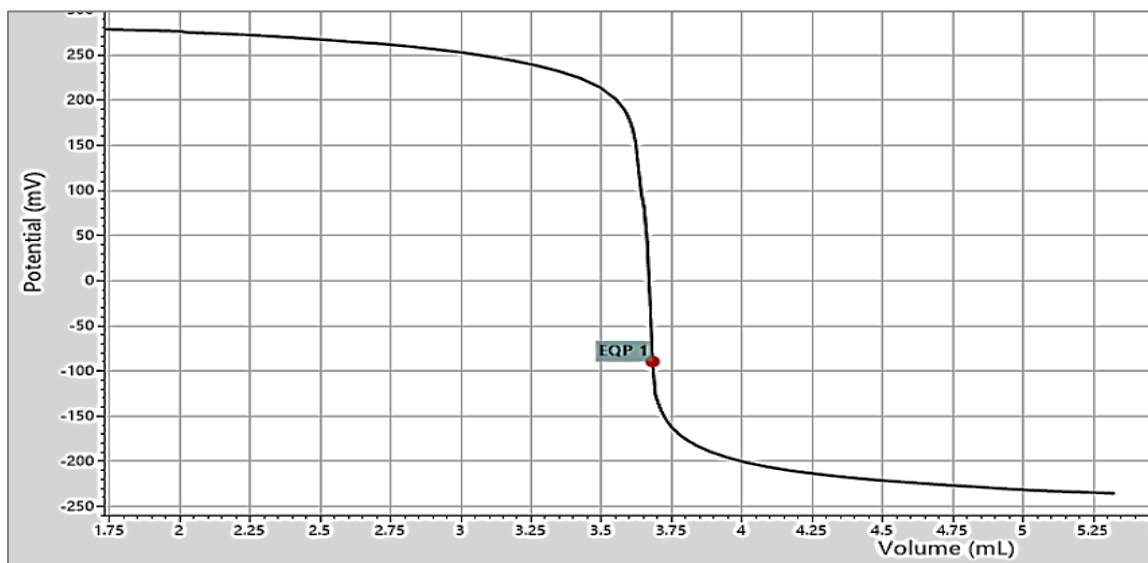
۸-۳ - تنظیم پارامتر جهت گیری (Tendency)

پس از تعیین واحد اندازه گیری، در مستطیل Recognition، باید پارامتر Tendency تنظیم شود (شکل ۱۰). این پارامتر به دستگاه می گوید که در طول واکنش، جهت حرکت سیگنال الکتریکی به چه صورت است (صعودی یا نزولی).



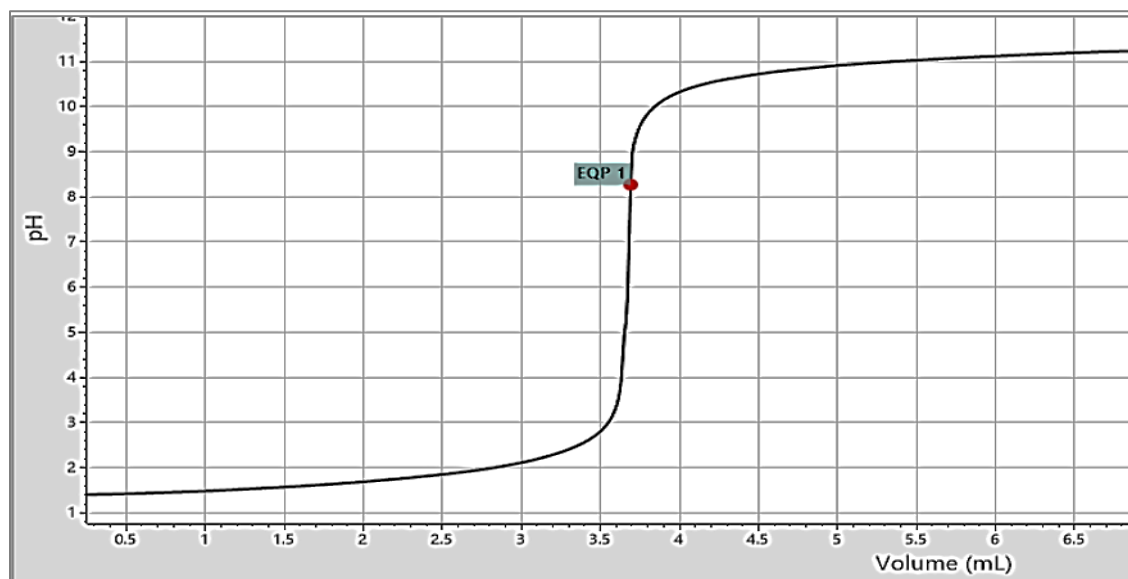
شکل ۱۰: بخش تنظیمات روند منحنی (Tendency) - تعیین جهت تغییرات سیگنال در طول تیتراسیون

در صورت انتخاب واحد mV، از آنجا که با افزودن باز، پتانسیل کاهش می‌یابد، Tendency باید روی Negative قرار گیرد (شکل ۱۱).



شکل ۱۱: روند منفی (Tendency: Negative) - تنظیم نرم‌افزار برای واکنش‌های کاهش سیگنال

در صورت انتخاب واحد pH، با افزودن باز، pH افزایش یافته و Tendency باید روی Positive تنظیم شود (شکل ۱۲).

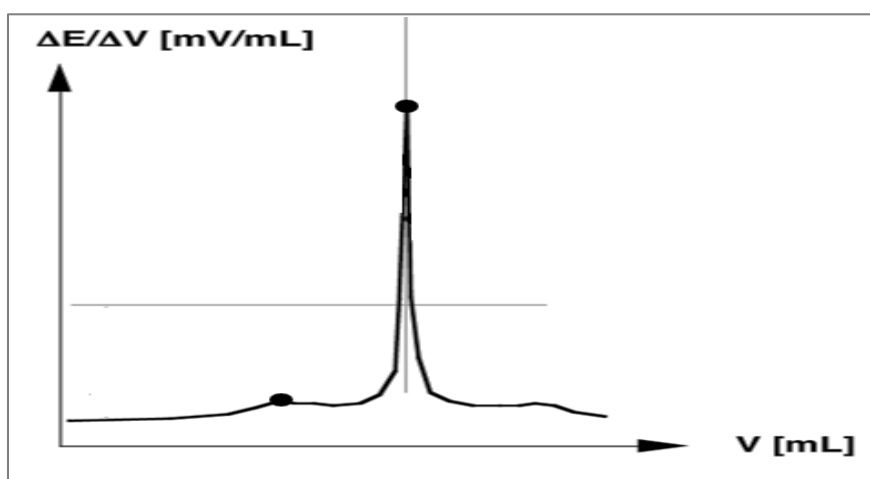


شکل ۱۲: روند مثبت (Tendency: Positive) - تنظیم نرم‌افزار برای واکنش‌های افزایش سیگنال

توجه: در صورت تنظیم اشتباه این پارامتر (مثلاً انتخاب Positive برای mV)، دستگاه قادر به شناسایی نقطه هم‌ارزی نخواهد بود و تمام تزریق‌ها با حداکثر گام (ΔV_{max}) انجام می‌شوند.

۸-۴- آستانه شناسایی نقطه هم‌ارزی (Threshold)

همان طور که قبلاً گفته شد، الگوریتم پیدا کردن نقطه هم‌ارزی در دستگاه‌های تیترا تور اتوماتیک بر اساس محاسبه‌ی مشتق اول ($\Delta V/\Delta E$)، می‌باشد. به جهت جلوگیری از ثبت نویزهای الکتریکی در این نمودار به عنوان نقطه هم‌ارزی، تعریف حد آستانه (Threshold Slope) الزامی است (شکل ۱۳).



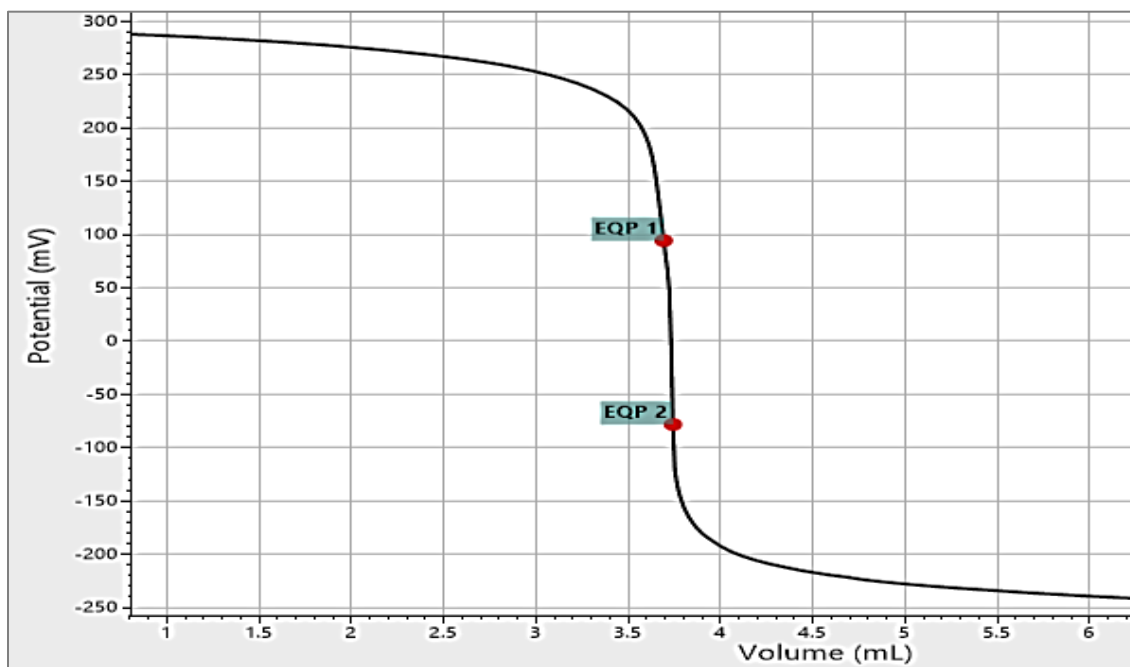
شکل ۱۳: تعیین حد آستانه شناسایی (Threshold) - نحوه تمایز نقاط هم‌ارزی واقعی از نویزهای زمینه‌ای

الگوریتم دستگاه با محاسبه‌ی مشتق اول ($\frac{\Delta E}{\Delta V}$)، نقطه هم‌ارزی را شناسایی می‌کند. برای جلوگیری از ثبت نویزهای الکتریکی به عنوان نقطه هم‌ارزی، تعریف حد آستانه (Threshold Slope) الزامی است.

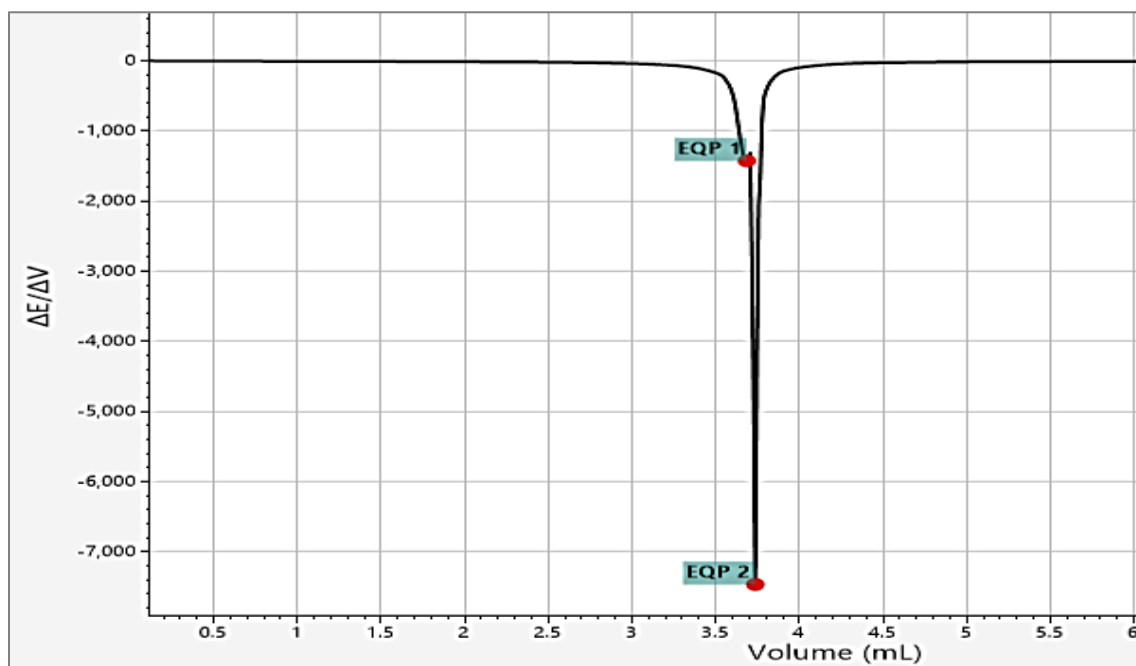
روش صحیح تنظیم: پس از اجرای یک تست اولیه، به منحنی مشتق اول نگاه کنید. ممکن است در این منحنی دو یا چند پیک، یک پیک کوچک (ناشی از نویز، حباب هوا یا کربنات) و یک پیک بسیار بزرگ (نقطه هم‌ارزی واقعی) مشاهده شود. مقدار Threshold باید در میانه‌ی این دو پیک تنظیم شود. در واقع حد آستانه (Threshold) روی حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد ارتفاع بزرگ‌ترین پیک تنظیم می‌گردد. اگر این عدد خیلی پایین باشد، دستگاه کوچکترین نویز الکتریکی را به عنوان نقطه هم‌ارزی در نظر می‌گیرد که نیاز است از آن اجتناب شود.

به عنوان مثال (مطابق شکل ۱۴ و ۱۵)، اگر پیک نویز، دارای شیبی حدود ۱,۵۰۰ باشد و پیک اصلی خنثی‌سازی شیبی حدود ۷,۵۰۰ داشته باشد، تنظیم Threshold روی اعداد پایین باعث توقف زودهنگام دستگاه روی نویز می‌شود. در

این حالت، با تنظیم عدد Threshold برابر با ۳,۳۰۰، دستگاه تمام نویزهای زیر این عدد را نادیده گرفته و تنها پیک اصلی را به عنوان نقطه پایان واقعی (EQP) شناسایی می‌کند.

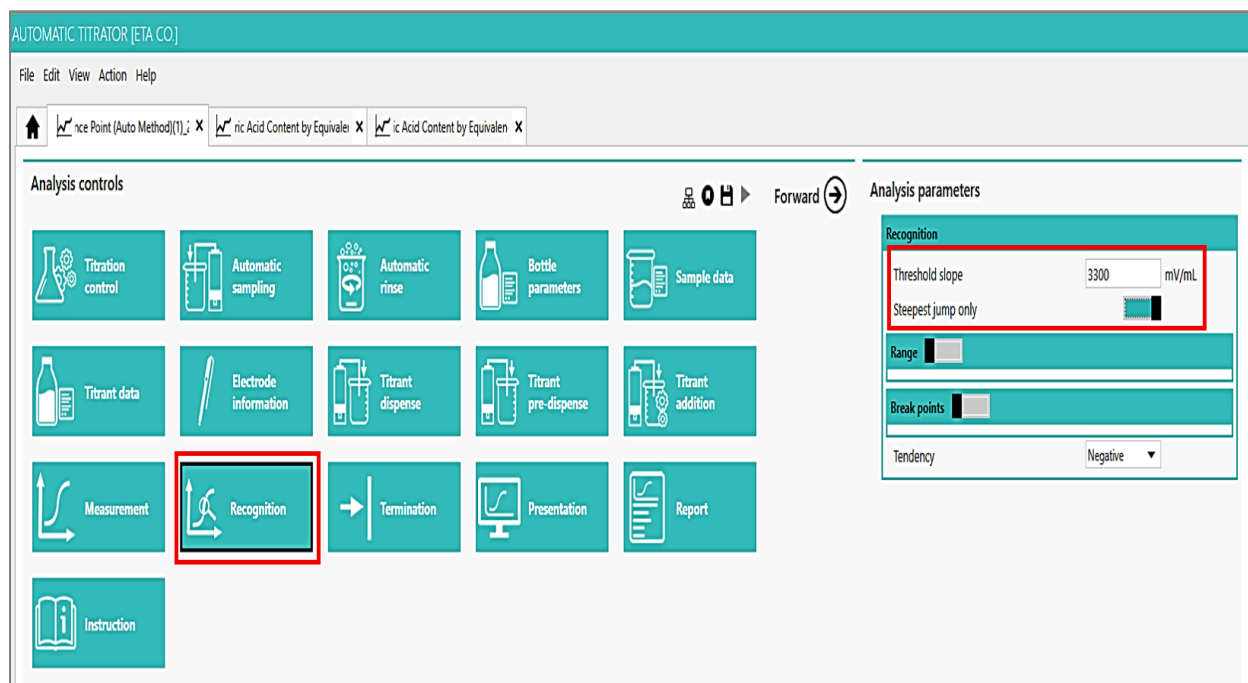


شکل ۱۴: خطای شناسایی نقاط کاذب - مشاهده ۲ نقطه هم‌ارزی ناشی از تنظیم نامناسب آستانه



شکل ۱۵: نمایش خروجی نقاط کاذب - ثبت ۱ نقطه هم‌ارزی نامعتبر (EQP) در نمودار مشتق اول

در نتیجه تنظیمات این بخش، به مانند شکل ۱۶ انجام می شود:



شکل ۱۶: مستطیل تنظیمات Threshold – بهینه سازی مقدار آستانه جهت حذف نویز و ثبت نقاط هم ارزی واقعی

نکته: فعال بودن Steepest jump only به منظور نشان دادن بلندترین (بالاترین) شیب برای EQP می باشد.

۸-۵- کنترل دینامیک تزریق (Titrant Addition)

برای رسم دقیق منحنی و یافتن نقطه عطف، دستگاه نباید تیترانت را با سرعت و حجم ثابت تزریق کند. در نرم افزار ETA، کنترل دینامیک با سه پارامتر اساسی تعریف می شود (شکل ۱۷):

- حداکثر حجم تزریق در یک گام (ΔV_{max}): مقداری است (مثلاً ۰.۱ میلی لیتر) که دستگاه در مناطق مسطح منحنی (که از نقطه هم ارزی دور هستیم) با سرعت بیشتری تزریق می کند تا در زمان آزمایش صرفه جویی شود.
- حداقل حجم تزریق در یک گام (ΔV_{min}): مقداری بسیار کوچک است (مثلاً ۰.۰۱ میلی لیتر یا ۱۰ میکرولیتر) که دستگاه در زمان رسیدن به شیب تند منحنی تزریق می کند. این گام های میکروبی تضمین می کنند که دستگاه بین ۴ تا ۱۰ نقطه را دقیقاً روی شیب تند ثبت کند (تیتراسیون به صورت بسیار ریز انجام می شود).



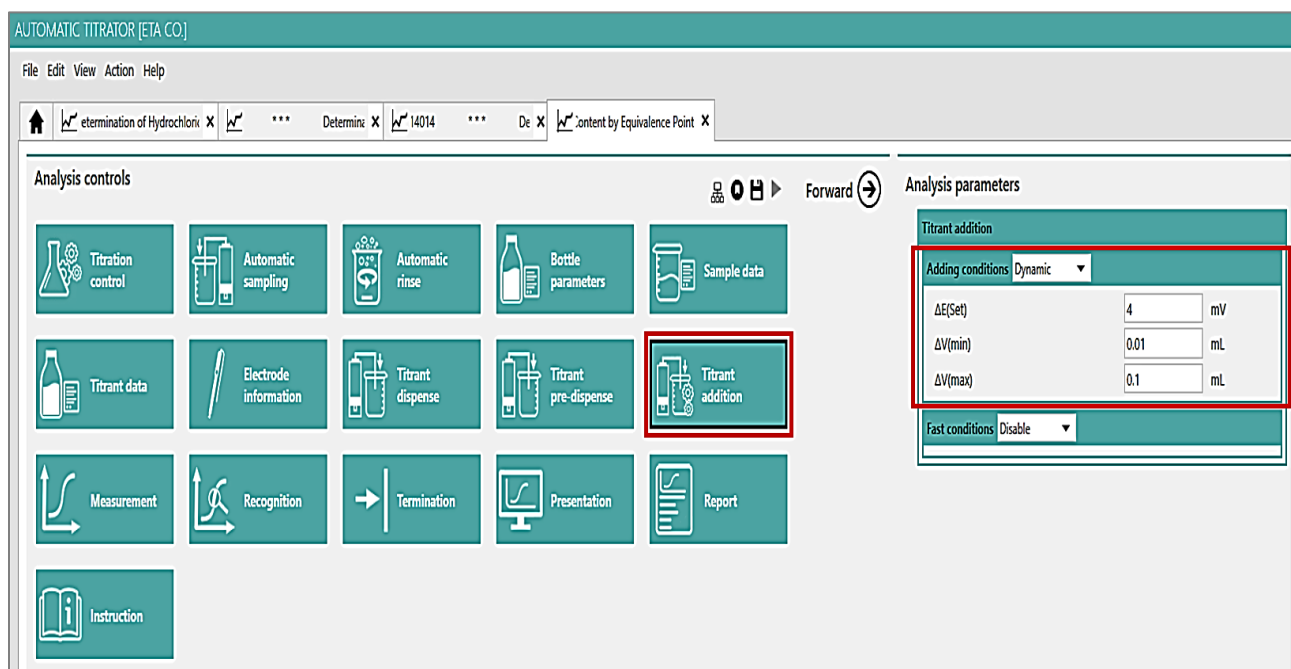
• مقدار تغییر سیگنال هدف در هر گام (ΔE): این پارامتر، پل ارتباطی بین دو حجم بالا است. به دستگاه

می‌گوید: اگر با یک تزریق، تغییرات پتانسیل از این عدد (مثلاً ۴ میلی‌ولت) بیشتر شد، یعنی به شیب

تند رسیده‌ایم، پس حجم تزریق را از ΔV_{max} به سمت ΔV_{min} کاهش بده.

باقی مراحل تیتراسیون بین این دو نقطه (ΔV_{max} و ΔV_{min}) به صورت هوشمند کنترل می‌شود. با توجه به

حساسیت الکترود و توانایی دستگاه در تزریق مقادیر بسیار ریز، مقدار ΔV_{min} برابر با ۰.۰۱ میلی‌لیتر انتخاب شده است.



شکل ۱۷: تنظیمات مستطیل Titrant Addition - تعیین کمترین حجم افزودن تیتранت در محدوده‌ی نقطه‌ی هم‌ارزی

راهنمای بررسی جدول خروجی PDF دستگاه: هنگام بررسی گزارش PDF خروجی دستگاه، ستون‌های

اطلاعاتی (شکل ۱۸) به شرح زیر تفکیک شده‌اند:

- ستون اول (Volume): حجم کل تیتранت تزریق‌شده تا آن لحظه را نشان می‌دهد.
- ستون دوم (Increment): حجم تزریق‌شده در همان گام مشخص از دستگاه را نشان می‌دهد.
- ستون سوم (Signal): مقدار سیگنال ثبت‌شده (mV یا pH) را نمایش می‌دهد.

Table of measured values

EQP	Volume (mL)	Increment (mL)	Signal (mV)	Signal change (mV)	Derivative (mV/mL)	Resp. time (sec)	Eq. time (sec)	Time (min)
	000.0000	000.0000	291.1300	291.1300	-044.8233	0.000	0.000	00:00
	002.0000	002.0000	275.2900	-015.8400	-045.0200	2.755	3.089	00:13
	002.0100	000.0100	274.6800	-000.6100	-044.4400	2.674	3.018	00:16
	002.0200	000.0100	274.2200	-000.4600	-046.7560	2.594	3.019	00:19
	002.0300	000.0100	273.8000	-000.4200	-035.2300	2.674	3.008	00:23
	002.1205	000.0905	272.7600	-001.0400	-026.3480	2.311	3.070	00:26
	002.2205	000.1000	271.1800	-001.5800	-020.3460	0.527	3.049	00:29
	002.3205	000.1000	269.5100	-001.6700	-016.2220	3.123	3.963	00:34
	002.4205	000.1000	267.9500	-001.5600	-017.9280	2.957	3.463	00:37
	002.5205	000.1000	265.8000	-002.1500	-019.6440	2.290	3.302	00:41
	002.6205	000.1000	263.7900	-002.0100	-022.1840	0.517	3.039	00:44
	002.7205	000.1000	261.3500	-002.4400	-024.8940	0.527	3.050	00:48
	002.8205	000.1000	258.4200	-002.9300	-029.3560	0.527	3.048	00:51
	002.9205	000.1000	255.5100	-002.9100	-033.8380	2.452	3.536	00:55
	003.0205	000.1000	251.1200	-004.3900	-038.6620	0.446	3.128	00:59
	003.1107	000.0902	247.2900	-003.8300	-046.8300	3.576	5.256	01:04
	003.2011	000.0904	242.9100	-004.3800	-057.6740	0.456	3.737	01:08
	003.2902	000.0891	236.6500	-006.2600	-071.5180	0.548	4.750	01:13
	003.3744	000.0842	229.6300	-007.0200	-096.3880	0.548	5.168	01:19
	003.4556	000.0812	220.4500	-009.1800	-152.4240	0.466	4.083	01:23
	003.5302	000.0746	208.0100	-012.4400	-277.7940	0.567	5.783	01:29
	003.5926	000.0624	187.4800	-020.5300	-483.5340	0.679	4.467	01:34
	003.6187	000.0261	169.3200	-018.1600	-836.0460	4.541	9.078	01:43
	003.6287	000.0100	158.2000	-011.1200	-1274.0720	4.345	6.865	01:50
	003.6387	000.0100	139.4500	-018.7500	-1664.6760	8.899	14.287	02:05
	003.6487	000.0100	115.8800	-023.5700	-1804.8220	15.196	22.683	02:27
	003.6587	000.0100	093.0600	-022.8200	-2138.6687	22.247	30.573	02:58
	003.6687	000.0100	079.0800	-013.9800	-2729.9467	17.389	22.521	03:21
	003.6787	000.0100	061.7200	-017.3600	-2781.3033	15.870	20.405	03:41
	003.6887	000.0100	009.6200	-052.1000	-4831.9800	34.780	40.076	04:22
EQP 1	003.6987	000.0100	-065.8800	-075.5000	-7549.7900	34.684	40.059	05:02
	003.7087	000.0100	-116.5500	-050.6700	-4665.9533	29.404	40.076	05:42

شکل ۱۸: نمونه گزارش خروجی PDF - جدول نتایج محاسباتی و پارامترهای اندازه‌گیری شده

جهت تضمین صحت و تکرارپذیری آنالیز، الزامی است که دستگاه حداقل ۴ تا ۱۰ نقطه را دقیقاً بر روی شیب تند منحنی (قبل از نقطه هم‌ارزی) ثبت کند. با زوم کردن روی داده‌های قبل از نقطه هم‌ارزی (مطابق شکل ۱۹)، مشخص می‌شود که دستگاه به تعداد مشخصی گام تزریق را در حالت ΔV_{min} انجام داده است. عدم ثبت این نقاط در گام‌های ΔV_{min} باعث افت شدید تکرارپذیری نتایج خواهد شد.

	003.5302	000.0746	208.0100
	003.5926	000.0624	187.4800
	003.6187	000.0261	169.3200
	003.6287	000.0100	158.2000
	003.6387	000.0100	139.4500
	003.6487	000.0100	115.8800
	003.6587	000.0100	093.0600
	003.6687	000.0100	079.0800
	003.6787	000.0100	061.7200
	003.6887	000.0100	009.6200
EQP 1	003.6987	000.0100	-065.8800
	003.7087	000.0100	-116.5500
	003.7187	000.0100	-130.3600

شکل ۱۹: تزریق‌های ریز پیش از نقطه پایانی - انجام ۸ تزریق متوالی با حجم ΔV_{min} در نزدیک نقطه هم‌ارزی

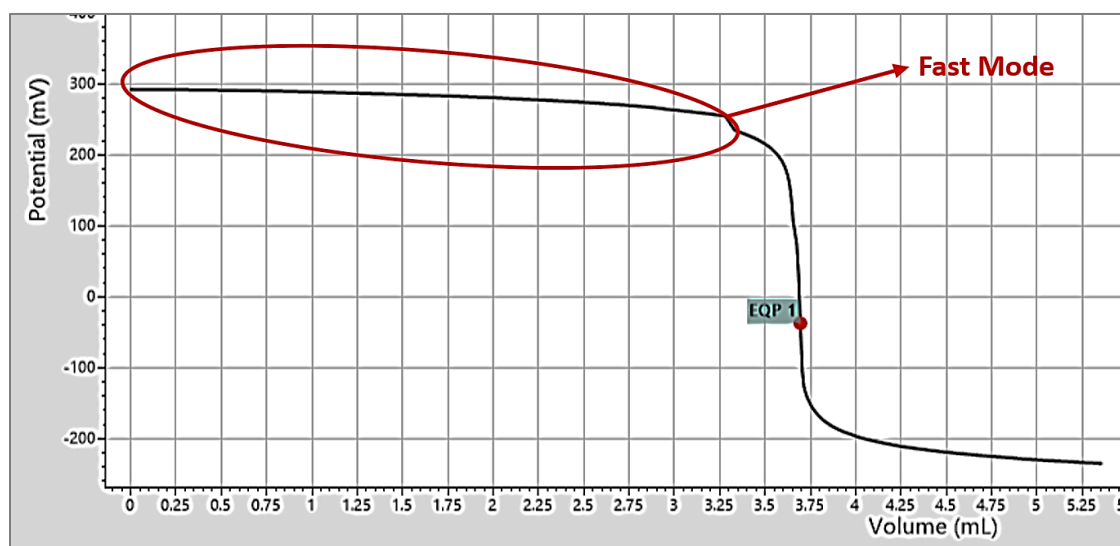
۸-۶- تنظیمات حالت سریع (Fast Mode)

حالت Fast Mode جهت کاهش زمان آنالیز استفاده می‌شود. این حالت در صورتی فعال می‌شود که مد (حالت) دستگاه در مستطیل Titratio control روی EQP، و در در مستطیل Titrant addition، بخش Fast condition، روی حالت Incremental قرار داده و قسمت Type به شکل Relative تنظیم شده باشد.

در این مد، سعی بر آن است که دستگاه در جاهایی که میداند قطعا نقطه هم ارزی اتفاق نمی‌افتد، با سرعت بیشتری تزریق را انجام دهد تا زمان آنالیز کاهش یابد. در این حالت، دستگاه تا درصد مشخصی از حجم احتمالی نقطه هم‌ارزی (مثلاً ۸۰٪ حجم پیش‌بینی شده) را به صورت پیوسته و با سرعت بالا تزریق کرده (شکل ۲۰) و پس از آن وارد فاز تیتراسیون با سرعت کمتر، دقیق و قطره‌چکانی می‌شود؛ تا اینکه با نهایت صحت و دقت نقطه هم ارزی را مشخص کند. تنظیم این مد نیازمند شناخت رفتار نمونه و محدوده‌های مجاز تزریق است.

برای فعال‌سازی کامل این ویژگی، پارامترهای Fast Mode باید در دو قسمت نرم‌افزار، در تنظیمات مربوط به بلوک‌های Titrant Addition و هم Measurement تنظیم شوند.

مفهوم باند کنترل (Control Band): برخلاف تصور، باند کنترل (افت پتانسیل نسبی) محدوده‌ای است که دستگاه در آن با سرعت و حجم بالا (Fast) حرکت می‌کند. پس از ورود سیستم به این محدوده و نزدیک شدن به نقطه هم‌ارزی، سرعت و حجم تزریق کاهش یافته تا نقطه هم‌ارزی با دقت بالا شناسایی شود.



شکل ۲۰: تزریق حجمی در حالت سریع (Fast Mode) - اضافه کردن حجم مشخص تیترانت جهت افزایش سرعت آنالیز

مثال کاربردی برای تنظیم پارامترهای Fast Mode: فرض کنید یک آنالیز اولیه انجام داده‌ایم (شکل ۲۱) و می‌خواهیم از نتایج آن برای تنظیم پارامترهای Fast Mode در آنالیزهای بعدی استفاده کنیم:

Table of measured values

EQP	Volume (mL)	Increment (mL)	Signal (mV)	Signal change (mV)	Derivative (mV/mL)	Resp. time (sec)	Eq. time (sec)	Time (min)
۸۵٪ تیتراسیون	000.0000	000.0000	291.1300	291.1300	-044.8233	0.000	0.000	00:00
	002.0000	002.0000	275.2900	-015.8400	-045.0200	2.755	3.089	00:03
	002.0100	000.0100	274.6800	-000.6100	-044.4400	2.674	3.018	00:03
	002.0200	000.0100	274.2200	-000.4600	-046.7560	2.594	3.019	00:03
	002.0300	000.0100	273.8000	-000.4200	-035.2300	2.674	3.008	00:03
	002.1205	000.0905	272.7600	-001.0400	-026.3480	2.311	3.070	00:03
	002.2205	000.1000	271.1800	-001.5800	-020.3460	0.527	3.049	00:03
	002.3205	000.1000	269.5100	-001.6700	-016.2220	3.123	3.963	00:03
	002.4205	000.1000	267.9500	-001.5600	-017.9280	2.957	3.463	00:03
	002.5205	000.1000	265.8000	-002.1500	-019.6440	2.290	3.302	00:04
به صورت عادی و آهسته	002.6205	000.1000	263.7900	-002.0100	-022.1840	0.517	3.039	00:04
	002.7205	000.1000	261.3500	-002.4400	-024.8940	0.527	3.050	00:04
	002.8205	000.1000	258.4200	-002.9300	-029.3560	0.527	3.048	00:05
	002.9205	000.1000	255.5100	-002.9100	-033.8380	2.452	3.536	00:05
	003.0205	000.1000	251.1200	-004.3900	-038.6620	0.446	3.128	00:05
	003.1107	000.0902	247.2900	-003.8300	-046.8300	3.576	5.256	01:00
	003.2011	000.0904	242.9100	-004.3800	-057.6740	0.456	3.737	01:00
	003.2902	000.0891	236.6500	-006.2600	-071.5180	0.548	4.750	01:03
	003.3744	000.0842	229.6300	-007.0200	-096.3880	0.548	5.168	01:03
	003.4556	000.0812	220.4500	-009.1800	-152.4240	0.466	4.083	01:03
EQP 1	003.5302	000.0746	208.0100	-012.4400	-277.7940	0.567	5.783	01:03
	003.5926	000.0624	187.4800	-020.5300	-483.5340	0.679	4.467	01:03
	003.6187	000.0261	169.3200	-018.1600	-836.0460	4.541	9.078	01:04
	003.6287	000.0100	158.2000	-011.1200	-1274.0720	4.345	6.865	01:05
	003.6387	000.0100	139.4500	-018.7500	-1664.6760	8.899	14.287	02:00
	003.6487	000.0100	115.8800	-023.5700	-1804.8220	15.196	22.683	02:02
	003.6587	000.0100	093.0600	-022.8200	-2138.6687	22.247	30.573	02:05
	003.6687	000.0100	079.0800	-013.9800	-2729.9467	17.389	22.521	03:02
	003.6787	000.0100	061.7200	-017.3600	-2781.3033	15.870	20.405	03:04
	003.6887	000.0100	009.6200	-052.1000	-4831.9800	34.780	40.076	04:02
EQP 1	003.6987	000.0100	-065.8800	-075.5000	-7549.7900	34.684	40.059	05:00
	003.7087	000.0100	-116.5500	-050.6700	-4665.9533	29.404	40.076	05:04
	003.7187	000.0100	-130.3600	-013.8100	-2430.8033	13.436	18.224	06:04

شکل ۲۱: نمایش نتایج آنالیز اولیه - ارزیابی داده‌های به دست آمده از سنجش مقدماتی



در آنالیز اولیه، نقطه هم‌ارزی در حجم ۳.۶۹۸۷ میلی‌لیتر به‌دست آمده است (شکل ۲۲).

	003.6887	000.0100	009.6200
EQP 1	003.6987	000.0100	-065.8800
	003.7087	000.0100	-116.5500

شکل ۲۲: تعیین دقیق حجم نقطه هم‌ارزی - محاسبه حجم تیترانت مصرفی در نقطه هم‌ارزی

هدف ما این است که ۸۰٪ از حجم تیتراسیون تا نقطه هم‌ارزی به صورت سریع انجام شود:

$$3.6987 \times 0.80 = 2.95896$$

با مراجعه به جدول داده‌های خروجی، نزدیک‌ترین حجم به این عدد، حدود ۲.۹۲۰۵ میلی‌لیتر است (شکل ۲۳). سیگنال مربوط به این حجم برابر با ۲۵۵.۵۱ میلی‌ولت می‌باشد.

	002.6205	000.1000	263.7900
	002.7205	000.1000	261.3500
	002.8205	000.1000	258.4200
	002.9205	000.1000	255.5100
	003.0205	000.1000	251.1200

شکل ۲۳: حد سیگنال در حالت Fast Mode - تعیین میزان سیگنال مورد نیاز جهت تغییر حالت تزریق

سیگنال اولیه (شروع تیتراسیون) برابر با ۲۹۱.۱۳ میلی‌ولت بوده است (شکل ۲۴).

EQP	Volume (mL)	Increment (mL)	Signal (mV)
	000.0000	000.0000	291.1300
	002.0000	002.0000	275.2900
	002.0100	000.0100	274.6800

شکل ۲۴: بررسی اولین سیگنال ثبت‌شده

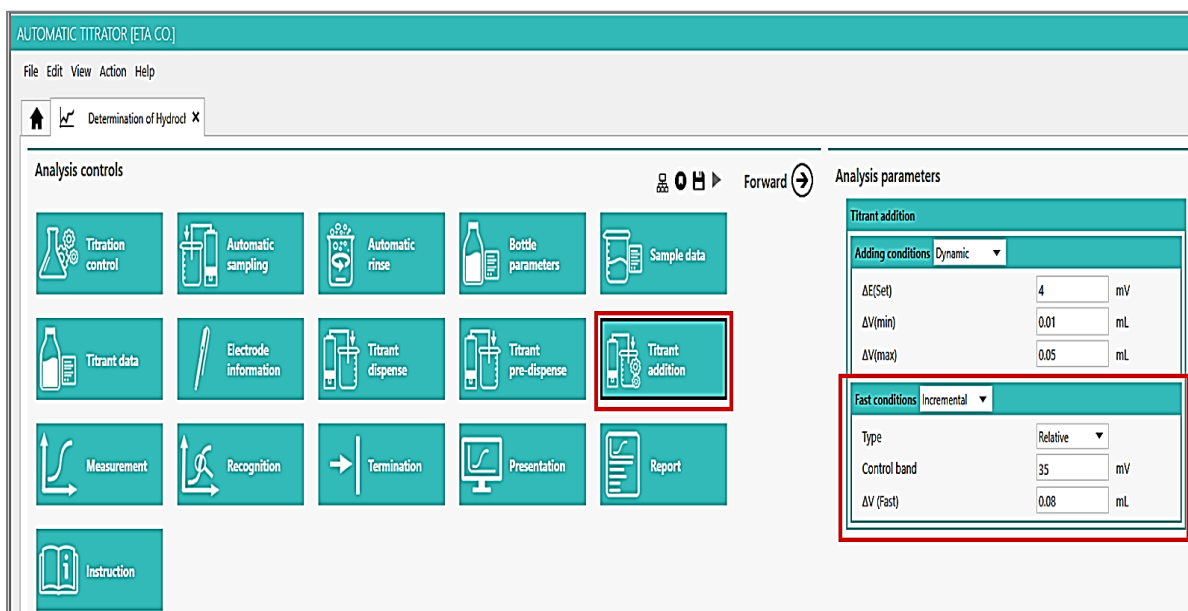
میزان افت سیگنال در محدوده سریع برابر است با:

$$\Delta E = 291.13 - 255.51 = 35.62 \text{ mV}$$

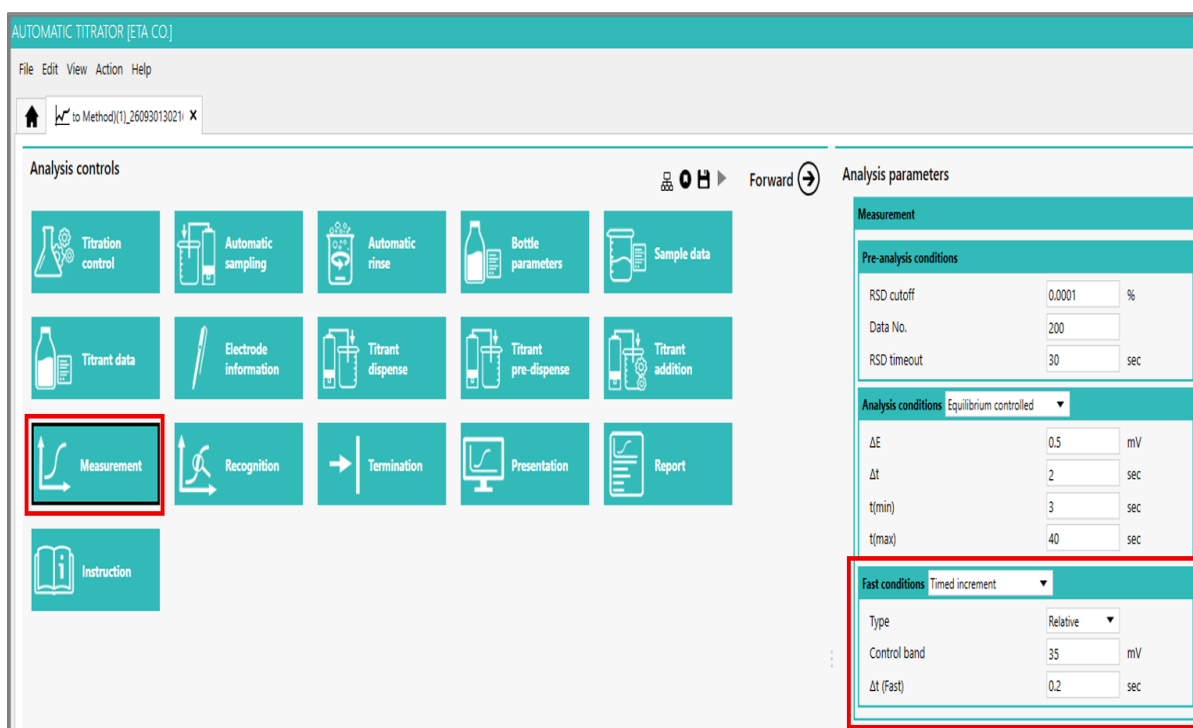


در نتیجه تنظیمات در مستطیل های Titrant Addition و Measurement ، به شکل ۲۵ و شکل ۲۶ انجام

می شود:



شکل ۲۵: تنظیمات نحوه افزودن تیترانت (Titrant Addition) - تعیین افت پتانسیل نسبی و حجم گام های تزریق



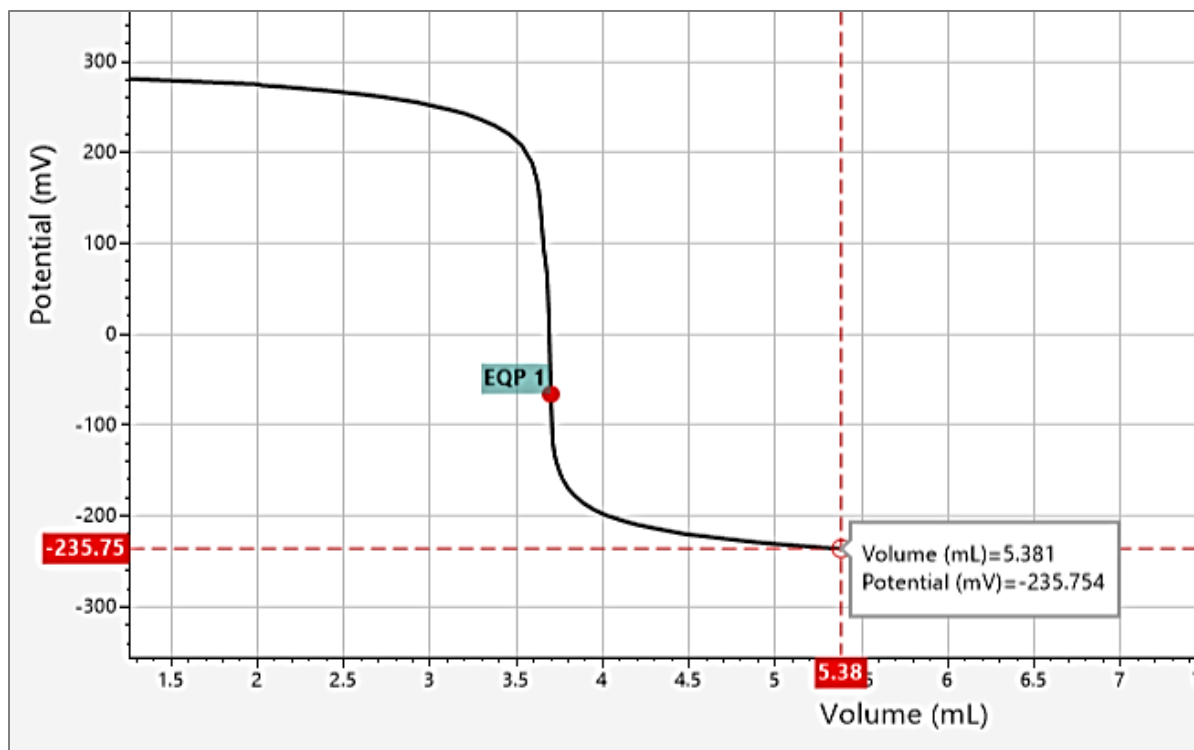
شکل ۲۶: تنظیمات اندازه گیری (Measurement Parameters) - پایداری سیگنال و زمان انتظار

بنابراین، دستگاه از سیگنال اولیه تا تغییرات ۲۰.۲۸ میلی‌ولت، تزریق‌ها را به صورت سریع انجام داده و پس از عبور از این تغییر پتانسیل، سرعت را کاهش داده و وارد فاز تیتراسیون دقیق و آهسته می‌شود.

۸-۷- تعیین پایان تیتراسیون (Terminate at signal)

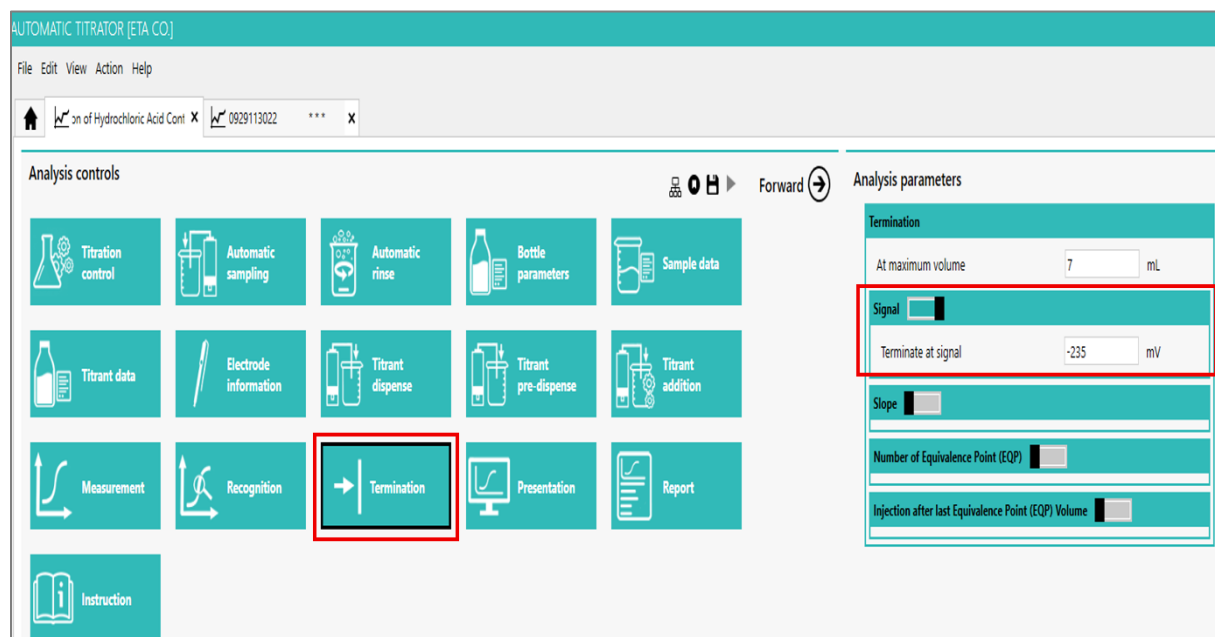
برای اینکه تیتراستور بلافاصله پس از کامل شدن منحنی S شکل و گذر از نقطه هم‌ارزی انتخاب شده (بعد از تنظیم Threshold Slope) متوقف شود و مصرف تیرانت اضافه کاهش یابد، باید پارامتر Terminate at signal را در بخش Termination تنظیم کنید.

با توجه به نمودار (شکل ۲۷)، نقطه هم‌ارزی حدود پتانسیل ۱۰- تا ۱۰۰- میلی‌ولت رخ می‌دهد و منحنی S پس از رسیدن به پتانسیل حدود ۲۳۵- میلی‌ولت کاملاً صاف می‌شود (کفه پایینی منحنی شکل می‌گیرد).



شکل ۲۷: تشخیص کفه پایینی منحنی S شکل

در نتیجه، پارامتر Terminate at signal روی مقدار ۲۳۵- میلی‌ولت تنظیم می‌گردد (شکل ۲۸). دستگاه پس از عبور از نقطه هم‌ارزی و رسیدن به این حد پتانسیل، عملیات تزریق را متوقف می‌سازد.



شکل ۲۸: تنظیمات تعیین پایان تیتراسیون (Terminate at signal)

۹- مراحل اجرایی آزمون

- نمونه‌برداری
- انتخاب روش آزمون از روش‌های پیش‌فرض (Default Titration) در نرم‌افزار
- اجرای آزمون (Play)
- اتمام اتوماتیک آزمون و دریافت پیام تایید ذخیره‌سازی
- ذخیره‌ی داده‌ها؛ در این مرحله دو فایل مجزا ایجاد می‌شود:

۱. فایل با پسوند ETA. جهت فراخوانی مجدد روش و تنظیمات در نرم‌افزار

۲. فایل PDF حاوی گزارش کامل و جزئیات آزمون

۱۰- نکته مهم قبل از اجرای آزمون

پیش از شروع کار با نرم‌افزار، توجه به موارد زیر الزامی است:

به‌روزرسانی غلظت تیترانت: وارد کردن غلظت دقیق تیترانت در نرم‌افزار بسیار حیاتی است. ابتدا بررسی کنید که غلظت NaOH (که قبلاً با KHP استانداردسازی شده است) به درستی در بخش Settings و در قسمت نام تیترانت



(NaOH (0.1M)) وارد شده باشد (شکل ۲۹). عدم ثبت غلظت دقیق، مستقیماً باعث خطای محاسباتی (صحت) در نتیجه نهایی می‌شود.

AUTOMATIC TITRATOR [ETA CO.]

File Edit View Action Help

mination of Hydrochloric Acid X

Library

- Default titrations
- User titrations
- Recent analysis
- Last reports
- Imported analysis
- Settings**

Settings

Titrant

All defined titrants:

Tip: To add new titrant, double click on last row of the following table.
[More tips...](#)

Name	Short name	Analytical Conc.	Determined Conc.	Unit	Show Remove button	Actions
Silver nitrate	AgNO3	0.1	0.09934	mol/L	☐	Remove
Sodium chloride	NaCl	0.1	0	mol/L	☐	Remove
Sodium hydroxide	NaOH	0.1	0.134605	mol/L	☒	Remove
Hydrochloric acid	HCl	0.1	0.102	mol/L	☐	Remove
Iodine	I2/I2	0.1	0	mol/L	☐	Remove
Iodine	I2	0.01	0	mol/L	☐	Remove
Sulfuric acid	H2SO4	0.05	0	mol/L	☐	Remove
Hydrochloric acid	HCl	1	1	mol/L	☒	Remove

Restore Backup

شکل ۲۹: به‌روزرسانی فاکتور و غلظت تیترانت - وارد کردن غلظت دقیق محلول استاندارد

۱۱- تنظیمات پارامترهای دستگاه

مقدار تنظیم شده	نام پارامتر	گروه تنظیمات
Content determination	Determination type	Titration Control
Equivalence Point (EQP)	Titration mode	
Hydrochloric acid solution	Sample name	Sample Data
ml	Sample amount unit	
5 ml	Sample amount	
Hydrochloric acid, M=36.46	Analyte #1	
1 (mol NaOH / mol HCl)	Stoichiometric ratio (Z)	
1	Equivalence point No	
Water / 50 mL	Solvent name / amount	
Dynamic	Addition mode	Titrant Addition
4 mV	$\Delta E(\text{set})$	
0.01 mL	$\Delta V(\text{min})$	
0.05 mL	$\Delta V(\text{max})$	
Equilibrium controlled (کنترل تعادل)	Analysis conditions	Measurement
Incremental / Relative	Mode / Type	Fast Conditions
35 mV	Control band [mV]	
0.08 mL / 0.2 sec	$\Delta V(\text{Fast}) / \Delta t$	
6.5 mV	ΔE	
2 sec	Δt	
3 sec	t(min)	
40 sec	t(max)	
3300 mV/mL	Threshold slope	Recognition
Negative	Tendency	
7 mL	Maximum termination vol	Termination
mol/L	Concentration unit	Presentation

۱۲- فرمول استفاده شده در محاسبات

برخلاف اندازه گیری خلوص اسید غلیظ که بر پایه ی جرم ($\text{w/w}\%$) انجام می گرفت، در تعیین غلظت اسیدهای رقیق، محاسبات کاملاً بر پایه ی حجم استوار است.

نرم افزار تیترا تور ETA با استفاده از رابطه ی استوکیومتری $C_1V_1 = C_2V_2$ و لحاظ کردن ضرایب اکی والان، غلظت مولی اسید را به صورت خودکار محاسبه می کند.



$$\text{Concentration (mol/L)} = \frac{V_{EQP}(\text{mL}) \times C_{NaOH}(\text{mol/L})}{V_{Sample}(\text{g})}$$

توضیح پارامترها:

V_{EQP} : حجم دقیق تیترانت سدیم هیدروکسید مصرف شده تا نقطه هم‌ارزی

C_{NaOH} : غلظت دقیق و کالیبره‌شده‌ی تیترانت NaOH (در این آزمایش ۰.۱۰۴۶۱ مول بر لیتر)

V_{Sample} : حجم دقیق نمونه اسید که توسط بورت نمونه برداشته شده است (در این آزمایش ۵.۰ میلی‌لیتر)

دستگاه از فرمول استاندارد بالا، برای محاسبه غلظت (مولاریته) اسید استفاده می‌کند.

۱۳- ارزیابی دقت روش و حدود مجاز پذیرش

۱۳-۱- هدف و مبانی محاسباتی

ارزیابی دقت (Precision) در آنالیزهای کیفی و کمی، میزان نزدیکی نتایج حاصل از تکرار آزمون تحت شرایط یکسان را نشان می‌دهد. شاخص اصلی برای ارزیابی این پارامتر، انحراف معیار نسبی (RSD%) یا ضریب تغییرات (CV%) است که طبق بخش ۳.۱.۶ استاندارد ASTM E180 به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$RSD (\%) = \left(\frac{S}{\bar{X}} \right) \times 100$$

S : انحراف معیار تکرارهای آزمون

$\bar{X}$: میانگین نتایج تکرارها

۱۳-۲- حد تکرارپذیری (Repeatability Limit - r)

بر اساس بخش ۹.۲.۲۵ استاندارد ASTM E180، برای تعیین حداکثر اختلاف مجاز بین دو بار تکرار آزمون توسط یک اپراتور در شرایط یکسان (با اطمینان ۹۵٪)، از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\text{Repeatability Limit (r)} = 2.8 \times RSD (\%)$$

ضوابط پذیرش: اگر اختلاف نسبی بین دو تکرار از حد r تجاوز کند، نتایج فاقد اعتبار بوده و فرایند سنجش باید تکرار گردد.

۱۳-۳- حد مجاز اختصاصی برای تعیین غلظت (Molarity) اسیدهای رقیق

از آنجا که در این آزمون با یک محلول رقیق استاندارد (۰.۱ مولار) سنجش می‌گردد، برای تعیین دقیق حدود مجاز پذیرش، مستقیماً به الزامات سخت‌گیرانه‌ی استاندارد ASTM E200 استناد می‌گردد. با توجه به حذف خطای تبخیر و استفاده از تجهیزات حجمی دقیق، معیارهای پذیرش به شرح زیر اعمال می‌شود:

حداکثر RSD مجاز تکرارپذیری: مطابق الزامات استانداردسازی حجمی، این مقدار باید $\leq 0.15\%$ باشد.

حد تکرارپذیری مطلق در غلظت (r): بر اساس بند ۲.۲.۱.۲۴ از استاندارد ASTM E200، حداکثر اختلاف مجاز در غلظت محاسبه‌شده بین دو تکرار متوالی در یک آزمایشگاه، نباید از $0.0002 \frac{mol}{L}$ تجاوز کند.

دستورالعمل اقدام در صورت عدم انطباق:

در صورتی که RSD تکرارهای آنالیز از مرز ۰.۱۵٪ عبور کند، یا اختلاف دو غلظت بیش از $0.0002 \frac{mol}{L}$ باشد؛ اپراتور موظف است صحت محلول‌های استاندارد (مانند سدیم هیدروکسید)، کالیبراسیون بورت (اطمینان از عدم وجود حباب هوا در مسیر بورت) یا تیترا تور و روش نمونه‌برداری و ساخت آن را بررسی نموده و آزمون را مجدداً تکرار نماید.

۱۴- نتایج

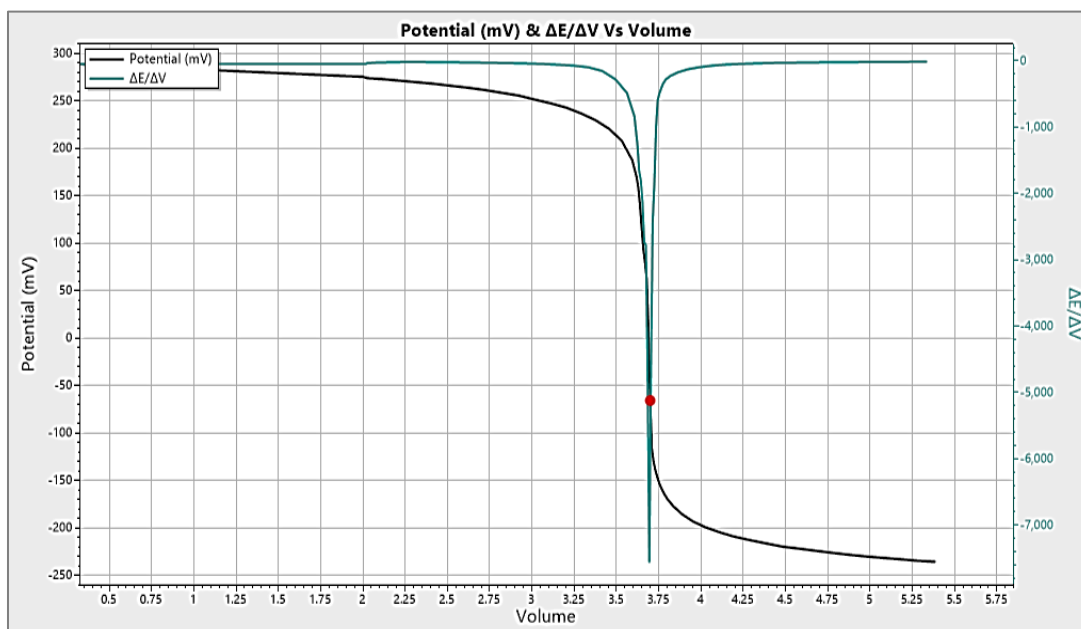
شماره تکرار	حجم نمونه (mL)	حجم مصرفی تیترانت (mL)	غلظت محاسبه شده (mol/L)
۱	۵.۰	۳.۶۸۸۲	۰.۰۹۹۲۹
۲	۵.۰	۳.۶۸۳۶	۰.۰۹۹۱۶
۳	۵.۰	۳.۶۸۹۲	۰.۰۹۹۳۱
۴	۵.۰	۳.۶۸۵۲	۰.۰۹۹۲
۵	۵.۰	۳.۶۸۵۵	۰.۰۹۹۲۱

۰.۰۹۹۲۳۶	میانگین
$6/22896 \times 10^{-5}$	انحراف معیار استاندارد (SD)
۰.۰۶۲۷	انحراف معیار نسبی (RSD%)

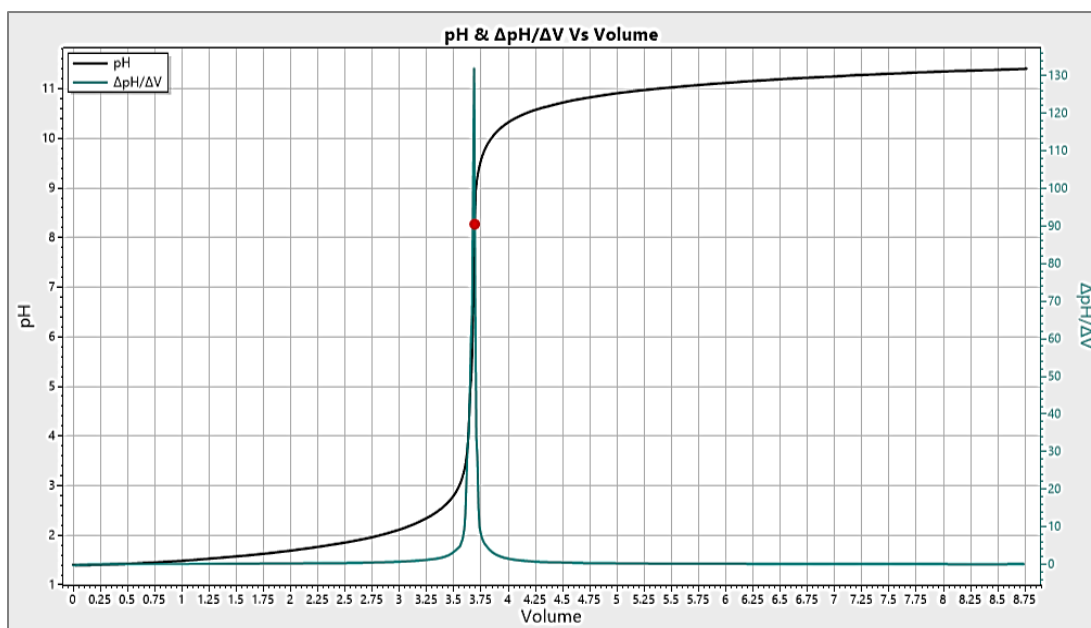
معیار پذیرش انحراف معیار نسبی (RSD) در تکرارهای یک آزمون، در آزمایش‌های تیتراسیون مطابق استاندارد مرجع (رجوع به قسمت قبل)، معمولاً باید زیر ۰.۱۵٪ درصد باشد. در این آزمایش، مقدار RSD کمتر از این حد است، بنابراین نتایج کاملاً قابل قبول و معتبر هستند.

انحراف معیار پایین نشان‌دهنده‌ی تکرارپذیری عالی روش است. هرچه در مرحله توزین و آماده‌سازی نمونه دقت و توجه بالاتر باشد، روش تکرار پذیر تر می‌شود.

۱۵- منحنی تیتراسیون و تفسیر آن‌ها



شکل ۳۰: نمودار S- شکل تغییرات mV و مشتق اول بر حسب حجم مصرفی پس از اصلاح تنظیمات



شکل ۳۱: نمودار S- شکل تغییرات pH بر حسب حجم مصرفی پس از اصلاح تنظیمات



در نرم افزار دستگاه تیترا تور ETA، برای تشخیص دقیق نقطه هم‌ارزی (EQP) بدون دخالت خطای چشمی، دو نمودار به صورت همزمان و بر روی یک محور حجم (محور X) رسم می‌شوند (شکل ۳۰ و ۳۱). این دو نمودار شامل منحنی مشکی رنگ (نمودار S-شکل) و منحنی سبز رنگ (مشتق اول) می‌باشند که تفسیر آن‌ها به شرح زیر است:

۱- منحنی مشکی رنگ (منحنی سیگنال نمودار S-شکل (سیگموئیدی)): این نمودار، نشان‌دهنده‌ی داده‌های خام (Raw Data) واکنش است.

محورها: در این نمودارها، محور افقی (X) نشان‌دهنده‌ی حجم تیترا ت مصرفی (mL) و محور عمودی (Y) نشان‌دهنده‌ی پتانسیل الکتریکی محلول (mV) (شکل ۳۰) و pH (شکل ۳۱) است.

تحلیل رفتار: در ابتدای تیتراسیون، به دلیل غلظت بالای اسید، تغییرات پتانسیل با افزودن باز (NaOH) بسیار نامحسوس است و منحنی به صورت یک خط با شیب بسیار ملایم پیش می‌رود. اما با نزدیک شدن به نقطه‌ی هم‌ارزی (جایی که تمام اسید در حال خنثی شدن است)، ناگهان با افزودن تنها یک قطره از تیترا ت، پتانسیل الکتریکی افت بسیار شدیدی پیدا می‌کند (جهش پتانسیل). این امر باعث ایجاد یک نمودار سیگموئیدی (S-شکل) می‌شود.

نکته: پیدا کردن مرکز دقیق این سقوط آزاد (نقطه عطف) با چشم غیرمسلح دارای خطا است؛ به همین دلیل دستگاه از نمودار دوم (نمودار سبز) استفاده می‌کند.

۲- منحنی سبز رنگ (منحنی مشتق اول یا پیک زنگوله‌ای): این نمودار، نمایانگر محاسبات ریاضی هوشمند دستگاه است و از طریق مشتق‌گیری ریاضی از منحنی مشکی به دست می‌آید.

محورها: محور افقی (X) همان حجم تیترا ت است؛ اما محور عمودی (Y) (سمت راست نمودارها) نشان‌دهنده‌ی نسبت تغییرات پتانسیل به تغییرات حجم $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$ (شکل ۳۰) و تغییرات سیگنال pH نسبت به حجم مصرفی $\left(\frac{\Delta pH}{\Delta V}\right)$ (شکل ۳۱)، می‌باشد.

تحلیل رفتار: تا زمانی که منحنی مشکی مسطح است، منحنی سبز رنگ نیز روی خط صفر (یا نزدیک به آن) حرکت می‌کند (زیرا تغییرات ناچیز است). اما دقیقاً در لحظه‌ای که منحنی مشکی سقوط (جهش) می‌کند، منحنی سبز رنگ به شکل یک قله‌ی تیز (پیک) در می‌آید.

یافتن نقطه هم‌ارزی: الگوریتم دستگاه تیترا تور، دقیقاً به دنبال بیشینه (ماکزیمم یا مینیمم مطلق) در این پیک سبز رنگ می‌گردد. نوک این قله (بزرگترین شیب)، دقیقاً منطبق بر نقطه‌ی عطف منحنی مشکی است و دستگاه حجم متناظر با این قله را به عنوان نقطه‌ی هم‌ارزی (EQP) ثبت کرده و در فرمول محاسباتی قرار می‌دهد.



نکته: خط افقی و مقداری که به عنوان Threshold (حد آستانه) در نرم افزار تنظیم می کنید، مستقیماً روی همین منحنی سبز رنگ (مشتق اول) اعمال می شود تا دستگاه، قله های کوچک (نویزها) را نادیده گرفته و فقط قله ی اصلی (خشی سازی اسید و باز) را شناسایی کند.

۱۶- نکات آموزشی

۱۶-۱- عواملی که باعث عدم تکرارپذیری نتایج و ایجاد خطاهای فاحش می شوند؟

۱۶-۱-۱- خیس بودن ظروف توزین

اگر پیت مدرج یا قطره چکانی که برای برداشتن اسید استفاده می شود از قبل خیس باشند، حجم ثبت شده دچار خطا شده و محاسبات استوکیومتری بر اساس وزن اشتباه انجام می گیرد.

۱۶-۱-۲- وجود حباب در مسیر تزریق

وجود حباب هوا در شلنگ های بورت باعث می شود که دستگاه به جای محلول، هوا تزریق کند. این امر سبب تزریق نامنظم، ایجاد نوسان شدید (نویز) در منحنی و خطای مثبت در حجم مصرفی می شود. پیش از شروع کار حتماً مسیر را به کمک دستور هواگیری (Buret Prepare) شستشو دهید.

۱۶-۱-۳- هم زدن نامناسب (Stirring Speed)

سرعت هم زن مغناطیسی باید به گونه ای باشد که یک گرداب ملایم ایجاد کند تا واکنش به سرعت به تعادل برسد. اما اگر سرعت بیش از حد بالا باشد، حباب های هوا وارد محلول شده و با برخورد به غشای الکترود، باعث نوسان در خوانش پتانسیل می گردند.

۱۶-۱-۴- آلودگیِ تداخل نمونه ها و تمیزی الکترود

عدم شستشوی کافی الکترود بین دو آنالیز، باعث انتقال آلودگی می شود. حتماً بین هر تست، الکترود و نازل تزریق را کاملاً با آب دیونیزه شستشو دهید.

۱۶-۱-۵- خوردگی الکترود شیشه ای

قرار دادن مستقیم الکترود در محلول اسیدی غلیظ، باعث شوک الکتروشیمیایی، خوردگی غشای شیشه ای و تغییر رنگ الکترولیت داخل سل می شود. همواره الکترود را در محلول رقیق شده قرار دهید.

۱۶-۲- عواملی که باعث عدم یافتن یا تعدد نقطه‌ی هم‌ارزی می‌شوند؟

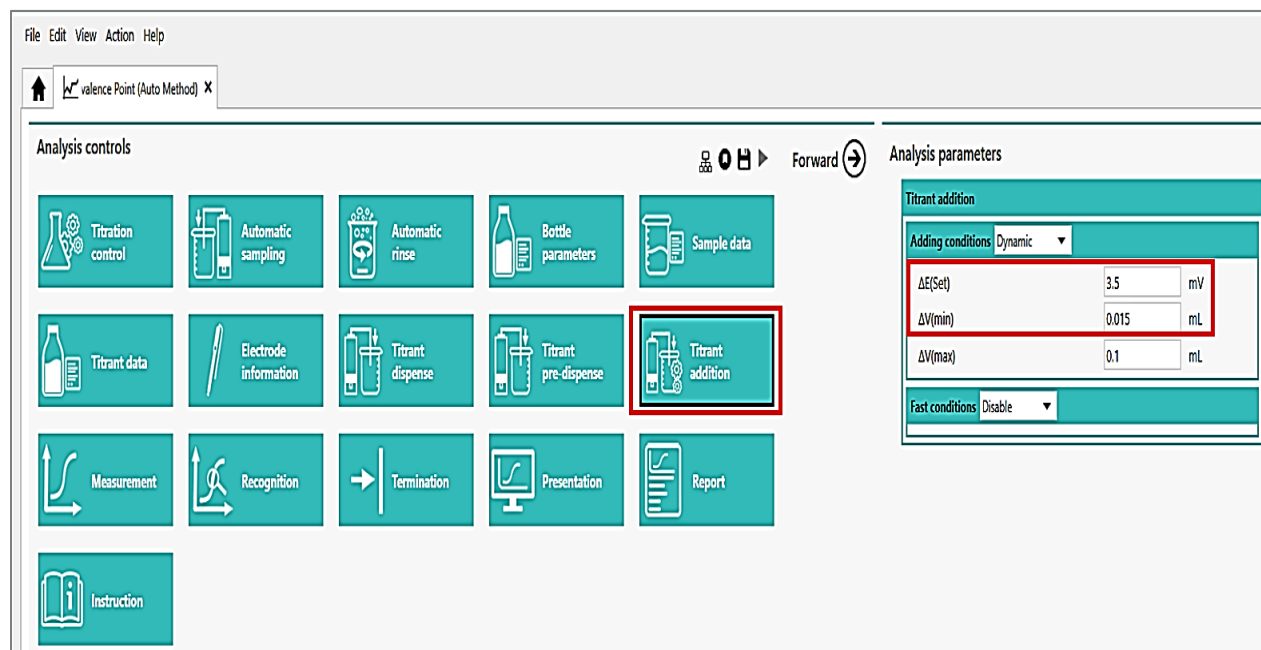
۱۶-۲-۱- تنظیم اشتباه پارامتر Tendency

این پارامتر به دستگاه می‌گوید که آیا منحنی صعودی است یا نزولی.

- اگر واحد روی mV است، با افزودن باز، پتانسیل کاهش می‌یابد؛ پس حتماً باید روی Negative باشد. (اگر Positive باشد، دستگاه نقطه‌ای پیدا نخواهد کرد).
- اگر واحد روی pH است، با افزودن باز، pH بالا می‌رود؛ پس حتماً باید روی Positive باشد.

۱۶-۲-۲- در نظر نگرفتن رزولوشن یا ΔV_{min}

اگر مقدار تنظیم اولیه حد آستانه (Threshold) پایین بود اما دستگاه پیک یا نقطه‌ی هم‌ارزی نشان نمی‌دهد؛ یکی از دلایل می‌تواند عدم توانایی الکتروود در تشخیص رزولوشن یعنی عدد وارد شده برای ΔV_{min} باشد. در چنین مواقعی باید مقدار عددی این پارامتر را افزایش دهید (شکل ۳۲).



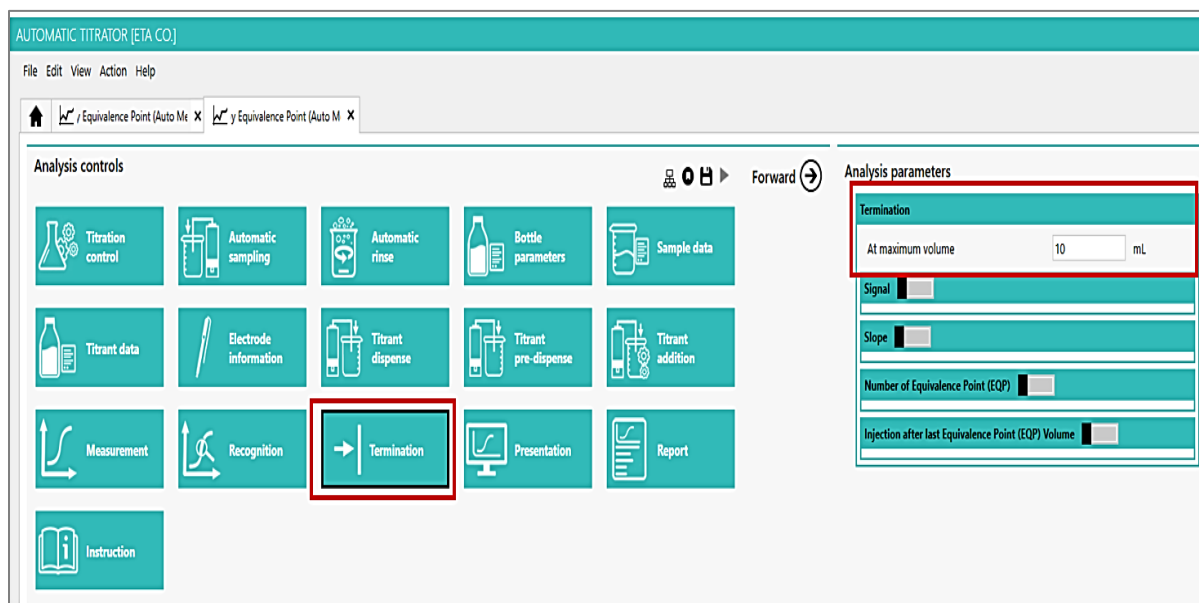
شکل ۳۰: بهینه‌سازی پارامتر ΔV_{min} - تنظیمات دقیق حجم تزریق در اطراف نقطه هم‌ارزی

۱۶-۲-۳- تنظیم اشتباه حد آستانه (Threshold)

این پارامتر مرز بین نویز الکتریکی و نقطه‌ی هم‌ارزی واقعی را مشخص می‌کند. اگر عدد آن خیلی پایین باشد (مثلاً زیر ۱۰۰۰)، دستگاه زودتر از موعد روی یک نویز متوقف شده و نقطه‌ی کاذب ثبت می‌کند. اگر این عدد خیلی بالا باشد، پیک اصلی خنثی‌سازی را نادیده گرفته و تیتراسیون بدون یافتن نقطه‌ی هم‌ارزی تا انتها پیش می‌رود.

۱۶-۲-۴- محدودیت در حجم پایان (Max Termination Volume)

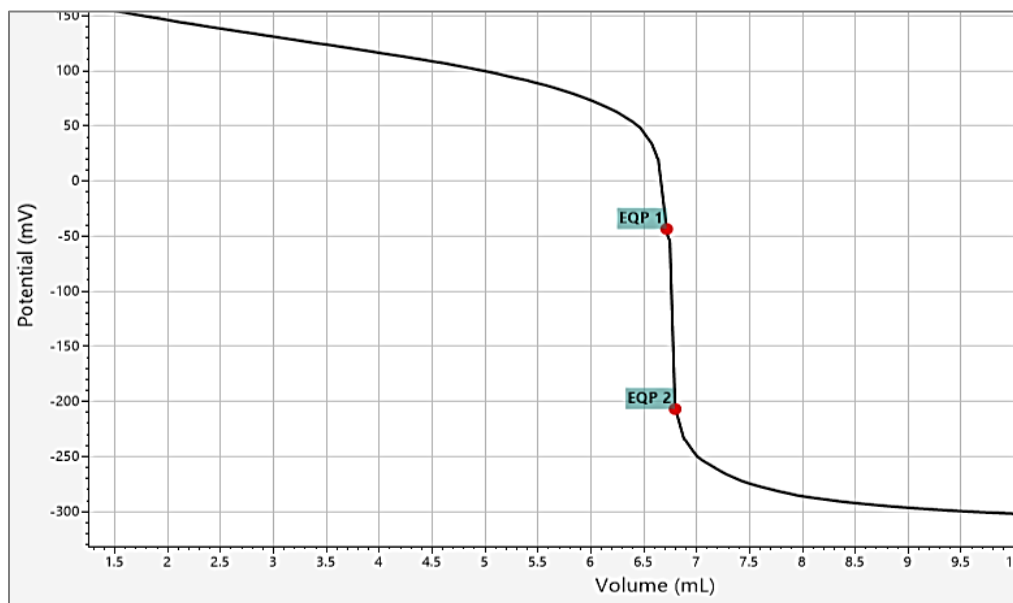
اگر اسید بیشتری وزن کرده باشید اما این پارامتر را روی عدد کوچکی (مثلاً ۱۰ میلی‌لیتر) تنظیم کرده باشید، دستگاه پیش از رسیدن به نقطه هم‌ارزی متوقف می‌شود و خطای پایان حجم تزریق تیرانت قبل از رسیدن به نقطه‌ی هم‌ارزی رخ می‌دهد. این پارامتر باید همواره کمی بیشتر از حجم مورد انتظار تیتراسیون تا نقطه‌ی هم‌ارزی تنظیم شود (شکل ۳۳).



شکل ۳۳: تنظیمات حجم پایان آنالیز (Max Termination Volume) - تعیین سقف حجم مصرفی کلی تیتراسیون

۱۶-۲-۵- خطای کربنات ناشی از وجود CO₂

محلول تیرانت هیدروکسید سدیم (NaOH) پایدار نیست و به سرعت دی‌اکسید کربن (CO₂) موجود در هوای اطراف را جذب کرده و به سدیم کربنات (Na₂CO₃) تبدیل می‌شود. این پدیده علاوه بر تغییر غلظت و فاکتور تیرانت، باعث ایجاد دو نقطه هم‌ارزی (تعدد پیک) در نمودار تیتراسیون اسید قوی می‌شود (شکل ۳۴).



شکل ۳۱: ایجاد دو نقطه هم‌ارزی به دلیل وجود CO_2 در تیترانت

برای جلوگیری از ورود CO_2 به ظرف تیترانت، باید حتماً روی ظرف نگهداری NaOH و ورودی هوای بورت اتوماتیک، ظرف محافظ جاذب CO_2 ، حاوی سودالیم (Soda lime) قرار داده شود (شکل ۳۵). همچنین آب مقطر باید دیونیزه و عاری از CO_2 محلول باشد.



شکل ۳۲: ظرف محافظ جاذب CO_2 ، حاوی سودالیم (Soda lime)

سودالیم مخلوطی از هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)_2) و هیدروکسید سدیم (NaOH) است که با جذب CO_2 هوا، مانع از آلوده شدن محلول سود می‌شود.

۱۶-۲-۶- خشک شدن یا نگهداری غیر اصولی الکترودهی

الکترودهی pH به هیچ وجه نباید در آب مقطر یا خشک نگهداری شود. نگهداری در آب مقطر باعث پدیده Leaching (خروج یون‌های الکترولیت از غشای شیشه‌ای به داخل آب) شده و باعث کم شدن قدرت تشخیص (رزولوشن) الکترودهی می‌گردد. حباب شیشه‌ای الکترودهی باید همواره در محلول استاندارد ($\text{NH}_4\text{Cl}(3\text{M})$) نگهداری شود تا هیدراتاسیون غشا و تعادل یونی آن حفظ گردد. اگر الکترودهی در محلول KCl نگهداری شود، در این حالت یون پتاسیم به غشای بیرونی الکترودهی برخورد کرده و باعث کند شدن پاسخ‌دهی الکترودهی می‌شود.

۱۶-۲-۷- کهنگی الکترودهی و کند شدن زمان پاسخ‌دهی (Response Time)

الکترودهی‌های pH با گذشت زمان و بر اثر کارکرد مداوم، دچار کهنگی (پایان یافتن عمر مفید) یا مسدود شدن دیافراگم (Junction) می‌شوند. این امر باعث کاهش حساسیت (دقت) غشای شیشه‌ای و افزایش زمان پاسخ‌دهی (Response Time) الکترودهی می‌گردد.

در صورتی که الکترودهی کند شده باشد، واکنش نشان‌دادن آن با تأخیر همراه است یعنی سرعت رسیدن به تعادل کم شده و زمان انجام تیتراسیون طولانی می‌شود. اگر دستگاه با سرعت معمولی تیترانت را تزریق کند، پیش از آنکه الکترودهی مقدار واقعی پتانسیل یا pH را ثبت کند، قطره بعدی اضافه می‌شود. این امر منجر به رد شدن از نقطه هم‌ارزی (از دست دادن نقطه هم‌ارزی)، پهن شدن منحنی تیتراسیون و ایجاد خطای محاسباتی در حجم مصرفی می‌شود. الکترودهی باید به طور منظم کالیبره و در صورت افت شیب کالیبراسیون (Slope)، تعویض گردد.

۱۷- نکات ایمنی

استفاده از تجهیزات حفاظت فردی (روپوش، عینک ایمنی، دستکش مقاوم شیمیایی و شیلد) الزامی است. کار با اسید هیدروکلریک غلیظ حتماً زیر هود شیمیایی با تهویه مناسب انجام شود.

۱۸- سوالات متداول

۱۸-۱- چرا بین تکرارهای مختلف آزمایش، اختلاف وجود دارد و نتایج تکرارپذیر نیستند (RSD بالا است)؟

پاسخ: این مشکل معمولاً ریشه در مراحل آماده‌سازی نمونه دارد، نه دستگاه. عوامل اصلی که باعث این خطا می‌شوند:

- ۱- خیس بودن ظروف: اگر بشر یا قطره‌چکان شما از قبل خیس باشد، وزن صفر ترازو دچار خطا شده و محاسبات استوکیومتری به هم می‌ریزد.



- ۲- چسبیدن قطرات به دیواره‌ها: اگر قطرات اسید به دیواره‌های بالایی بالن ژوژه بچسبند و با آب شسته نشوند، در واکنش شرکت نمی‌کنند. حتماً آب مقطر را به صورت دورانی روی دیواره‌ها بریزید.
- ۳- وجود آلودگی متقاطع و تمیز نبودن الکتروود: عدم شستشوی کافی الکتروود بین دو آنالیز، باعث انتقال آلودگی می‌شود. حتماً بین هر تست، الکتروود و نازل تزریق را کاملاً با آب دیونیزه شستشو دهید.
- ۴- خوردگی در الکتروود شیشه‌ای: قرار دادن مستقیم الکتروود در محلول اسیدی غلیظ، باعث شوک الکتروشیمیایی، خوردگی غشای شیشه‌ای و تغییر رنگ الکتروولیت داخل سل می‌شود. همواره الکتروود را در محلول رقیق‌شده قرار دهید.

۱۸-۲- چرا خطای عدم یافتن نقطه هم‌ارزی رخ داده می‌شود؟

- پاسخ: دستگاه نتوانسته جهش استاندارد مربوط به خنثی‌سازی را پیدا کند. دلایل اصلی عبارتند از:
- ۱- تنظیم اشتباه روند (Tendency): اگر واحد شما mV است، پتانسیل با افزودن باز افت می‌کند، پس حتماً باید این پارامتر روی Negative باشد. (اگر روی Positive باشد، دستگاه منتظر صعود گراف می‌ماند و نقطه‌ای پیدا نمی‌کند). اگر واحد روی pH است، با افزودن باز، pH بالا می‌رود؛ پس حتماً باید روی Positive باشد.
 - ۲- در نظر نگرفتن رزولوشن یا ΔV_{min} : عدم توانایی الکتروود در تشخیص رزولوشن یعنی عدد وارد شده برای ΔV_{min} خیلی پایین باشد. در چنین مواقعی باید مقدار عددی این پارامتر را افزایش دهید. (در صورتی که مقدار تن حد آستانه (Threshold) پایین وارد شده باشد).
 - ۳- محدودیت حجم (Max Termination Volume): اگر این عدد (مثلاً ۵ میلی‌لیتر) کمتر از حجم مورد نیاز برای خنثی‌سازی باشد، دستگاه پیش از رسیدن به نقطه پایان، کار را متوقف می‌کند.
 - ۴- وارد کردن مقدار باند کنترل (Control Band) اشتباه در مد Fast: اگر عدد Control Band را به اشتباه خیلی بزرگ وارد کرده باشید، دستگاه از نقطه پایان با سرعت بالا عبور می‌کند و نمی‌تواند جهش را به درستی ثبت کند.

۱۸-۳- چرا دستگاه نقطه‌ی پایان را زودتر از موعد و روی یک نوسان کوچک (نویز) ثبت می‌کند؟

پاسخ: ریشه‌ی این مشکل در تنظیم پارامتر آستانه (Threshold) است. اگر عدد Threshold خیلی پایین تنظیم شده باشد (مثلاً زیر ۱۰۰۰)، الگوریتم دستگاه بسیار حساس شده و کوچکترین نوسان الکتریکی یا حباب هوا را به عنوان



نقطه پایان می‌شناسد. این عدد باید روی حدود ۵۰ درصد بزرگترین شیب منحنی مشتق (مثلاً روی ۸۰۰۰) تنظیم شود تا نویزها فیلتر شوند.

۱۸-۴- چرا گراف رسم شده توسط دستگاه صاف نیست و نوسانات شدید (نویز) دارد؟

پاسخ: نوسانات در حین رسم منحنی دو دلیل فیزیکی دارد:

- ۱- حباب هوا در مسیر: وجود حباب در شلنگ‌های بورت (Tubing) باعث تزریق نامنظم تیترانت می‌شود. حتماً پیش از آزمایش، مسیر را با دستور Buret Prepare هواگیری کنید.
- ۲- سرعت هم‌زن نامناسب: اگر مگنت با سرعت خیلی زیاد بچرخد، حباب‌های هوا وارد محلول شده و با برخورد به حباب شیشه‌ای الکتروود، باعث نوسان در خوانش پتانسیل می‌شوند. سرعت باید در حد ایجاد یک گرداب ملایم باشد.

۱۸-۵- چرا در نقطه هم‌ارزی، شیب منحنی کند است و جهش تیزی (پیک واضحی) ندارم؟

پاسخ: کند شدن جهش پتانسیل نشان‌دهنده افت کیفیت در سنسور یا تیترانت است:

- ۱- جذب CO_2 توسط تیترانت: سدیم هیدروکسید (NaOH) جاذب شدید دی‌اکسید کربن هواست و به کربنات تبدیل می‌شود. حضور کربنات باعث پهن شدن نقطه جهش یا حتی ایجاد دو پیک می‌شود. حتماً از لوله جاذب روی بطری تیترانت استفاده کنید.
- ۲- کهنگی الکتروود: اگر دیافراگم الکتروود مسدود شده باشد یا عمر مفید آن تمام شده باشد، زمان پاسخ‌دهی (Response Time) کند می‌شود. الکتروود باید مرتباً کالیبره و در صورت افت عملکرد تعویض گردد.

۱۸-۶- بهترین روش برای نگهداری الکتروود شیشه‌ای چیست تا خراب نشود؟

پاسخ: بزرگترین اشتباه آزمایشگاهی، نگهداری الکتروود pH در آب مقطر یا رها کردن آن به صورت خشک است. آب مقطر باعث پدیده Leaching (خروج یونها از غشای شیشه به داخل آب) و کوری الکتروود می‌شود. الکتروود باید همواره در محلول ۳ مولار پتاسیم کلرید (NH_4Cl 3M) نگهداری شود تا غشای آن هیدراته و متعادل بماند. همچنین هرگز الکتروود را مستقیماً در اسید غلیظ (پیش از رقیق‌سازی با آب) قرار ندهید، زیرا شوک الکتروشیمیایی به آن وارد می‌شود.



۱۸-۷- آیا می‌توان در بشر، به جای ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر از ۱۰۰ میلی‌لیتر استفاده کرد؟

پاسخ: بله. افزودن آب مقطر صرفاً برای غوطه‌ور شدن کامل سنسور الکتروود انجام می‌شود. آب ختشی، تعداد مول‌های اسید را تغییر نمی‌دهد و در نتیجه تغییری در حجم تیترانت مصرفی (و محاسبه غلظت نهایی) ایجاد نمی‌کند. با این حال، افزودن بیش از حد آب باعث می‌شود تغییرات پتانسیل (جهش منحنی) کمی ملایم‌تر شود، لذا حفظ یک حجم ثابت (مثلاً ۵۰ میلی‌لیتر) در تمام تکرارها توصیه می‌شود.