



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 هیدروکلریک اسید با استفاده از سدیم هیدروکسید ۱/۰ 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 تیرانت اضافه شده (نمودار S-شکل) (سیگموتیدی) _____ ۵
- ۴-۱- 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 _____ ۸
- ۸- مفاهیم پارامترهای دستگاه و چگونگی تنظیم آن‌ها _____ ۹
- ۸-۱- داده‌های نمونه (Sample Data) _____ ۱۱
- ۸-۲- انتخاب واحد اندازه‌گیری (mV یا pH) _____ ۱۳
- ۸-۳- تنظیم پارامتر جهت‌گیری (Tendency) _____ ۱۴
- ۸-۴- آستانه شناسایی نقطه هم‌ارزی (Threshold) _____ ۱۵
- 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 اجرایی آزمون _____ ۲۶
- ۱۰- نکات 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 مبانی محاسباتی _____ ۲۹
- ۱۳-۲- حد تکرارپذیری (Repeatability Limit - r) _____ ۲۹
- ۱۳-۳- حد مجاز اختصاصی برای محصول اسید هیدروکلریک _____ ۳۰
- ۱۴- نتایج _____ ۳۰
- ۱۵- منحنی تیراسیون و تفسیر آن‌ها _____ ۳۱



- ۱۶- نکات آموزشی
- ۳۳ _____
- ۱-۱۶- عواملی که باعث عدم تکرارپذیری نتایج و ایجاد خطاهای فاحش می‌شوند؟ _____
- ۳۳ _____
- ۱-۱-۱۶- تأخیر در رقیق‌سازی _____
- ۳۳ _____
- ۲-۱-۱۶- خیس بودن ظروف توزین _____
- ۳۳ _____
- ۳-۱-۱۶- چسبیدن قطرات اسید به دیواره‌ها _____
- ۳۳ _____
- ۴-۱-۱۶- وجود حباب در مسر تزریق _____
- ۳۴ _____
- ۵-۱-۱۶- هم‌زدن نامناسب (Stirring Speed) _____
- ۳۴ _____
- ۶-۱-۱۶- آلودگی تداخل نمونه‌ها و تملری الکرو _____
- ۳۴ _____
- ۷-۱-۱۶- 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- عدم تناسب مقدار نمونه (Sample Size) _____
- ۳۷ _____
- ۴-۲-۱۶- تنظیم اشتباه حد آستانه (Threshold) _____
- ۳۷ _____
- ۵-۲-۱۶- محدودیت در حجم پایان (Max Termination Volume) _____
- ۳۸ _____
- ۶-۲-۱۶- خطای کربنات ناسی از وجود CO_2 _____
- ۳۹ _____
- ۷-۲-۱۶- خشک شدن یا نگهداری غراصولی الکرو _____
- ۳۹ _____
- ۸-۲-۱۶- کهنگی الکرو و کند شدن زمان پاسخ‌دهی (Response Time) _____
- ۴۰ _____
- ۱۷- نکات ایمنی
- ۴۰ _____
- ۱۸- سوالات متداول
- ۴۰ _____
- ۱-۱۸- چرا بس تکرارهای مختلف آزمایش، اختلاف وجود دارد و نتایج تکرارپذیر نیستند (RSD بالا است)؟ _____
- ۴۱ _____
- ۲-۱۸- چرا خطای عدم یافس نقطه هم‌ارزی رخ داده می‌شود؟ _____
- ۴۱ _____
- ۳-۱۸- چرا دستگاه نقطه‌ی پایان را زودتر از موعد و روی یک نوسان کوچک (نویز) ثبت می‌کند؟ _____
- ۴۱ _____
- ۴-۱۸- چرا گراف رسم شده توسط دستگاه صاف نیست و نوسانات شدید (نویز) دارد؟ _____
- ۴۲ _____
- ۵-۱۸- چرا در نقطه هم‌ارزی، شیب منحنی کند است و جهش تری (پیک واضحی) ندارم؟ _____
- ۴۲ _____
- ۶-۱۸- بهترین روش برای نگهداری الکرو شیشه‌ای چیست تا خراب نشود؟ _____
- ۴۲ _____
- ۷-۱۸- در نرم‌افزار ETA-106، چرا کادر وارد کردن وزن نمونه (SAMPLE AMOUNT) غرفعال است؟ _____
- ۷-۱۸- آیا می‌توان برای رقیق‌سازی ۵ میلی‌لیتر اسید در بسر، به جای ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر از ۱۰۰ میلی‌لیتر استفاده کرد؟ _____
- ۴۳ _____

۱- معرفی آنالیز هیدروکلریک اسید با استفاده از سدیم هیدروکسید ۱۰۰ مولار

هیدروکلریک اسید (HCl) یکی از اسیدهای قوی معدنی پرکاربرد در صنایع مختلف از جمله داروسازی، فلزکاری، صنایع غذایی و شیمیایی می باشد. این اسید به دلیل قدرت خوردگی بالا و واکنش پذیری شدید، همواره نیازمند به کنترل کیفیت دقیق و محاسبه درصد خلوص می باشد. تعیین دقیق درصد خلوص آن، در جهت کنترل کیفیت مواد اولیه و محصول نهایی، ضرورت دارد. همان طور که میدانید محاسبه درصد خلوص این ماده با توجه به تجاری بودن آن، بر حسب واحد وزنی-وزنی (w/w%) می باشد.

با توجه به اهمیت ویژه و کاربرد های گسترده این ماده، آزمایشگاه های کنترل کیفیت (QC) و تحقیق و توسعه (R&D) موظف اند درصد خلوص HCl را با روش های دقیق و استاندارد اندازه گیری کنند. روش های تیتراسیون کلاسیک که در آنها از شناساگرهای رنگی استفاده می شود، به دلیل خطای چشمی و وابستگی به تجربه فرد، دیگر پاسخگوی نیازهای صنعتی نیستند. در مقابل، روش های تیتراسیون دستگاهی با دستگاه های تیترا تور اتوماتیک، دقت و تکرارپذیری بسیار بهتری دارند و همچنین با توجه به حذف خطای انسانی در اولویت قرار می گیرند.

در این فایل آموزشی، درصد خلوص هیدروکلریک اسید تجاری، 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 الکترو د 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 نسبتا 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 درصد خلوص، 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 درصد خلوص اسید هیدروکلریک، قادر است غلظت تیرانت 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 درصد خلوص 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 نمونه برداری و شیوه تحلیل نتایج ارائه شده در این فایل آموزشی، بر اساس تلفیقی از دستورالعمل های دستگاهی و استانداردهای معتبر ملی ایران و همچنین بین المللی ارایه گردیده است. به طور ویژه، در اجرای این آزمون و تطبیق الزامات کیفی، از استاندارد ملی ایران به شماره ۲۰۹ با عنوان «اسید کلریدریک - ویژگی ها و روش های آزمون» (چاپ اول، تجدید نظر دوم) استفاده شده است. این استاندارد که مرجع رسمی و قانونی کشور در خصوص ویژگی ها و روش های آنالیز هیدروکلریک اسید (صنعتی و آزمایشگاهی) به شمار می رود، از طریق پورتال رسمی سازمان ملی استاندارد ایران (INSO) برای تمامی محققین و صنعتگران قابل دسترسی و دانلود می باشد.

علاوه بر استاندارد ملی مذکور، از مرجع، استاندارد بین المللی ASTM E224، روش های استاندارد برای آنالیز هیدروکلریک اسید، نیز جهت بهینه سازی پارامترهای تیترا تور اتوماتیک بهره گیری شده است.

۴- مفهوم نقطه هم ارزی و نحوه شناسایی آن

در تیتراسیون های پتانسیومتری اسید و باز، نقطه هم ارزی (Equivalence Point) نقطه ای است که در آن مقدار تیرانت افزوده شده از نظر شیمیایی کاملاً با مقدار ماده مجهول (تیر شونده) برابر و هم ارز می شود. پایش این واکنش به واسطه تغییرات پتانسیل الکتریکی محلول بر حسب میلی ولت (mV) یا pH توسط الکترود انجام می شود که برای تشخیص دقیق این نقطه، نرم افزار دستگاه از منحنی های تیتراسیون و مشتقات ریاضی آن ها استفاده می کند.

در این نقطه، با توجه به اتمام آنالیت (در این مثال HCl) با افزودن مقدار ناچیزی از تیرانت (در این مثال NaOH با غلظت ۱۰۰ مولار) تغییرات ناگهانی و شدیدی در پتانسیل الکتریکی محلول (mV) یا معیارهای مرتبط با آن (pH) رخ می دهد. این تغییر شدید در سیگنال (mV یا pH) باعث ایجاد نقطه عطف در نمودار پتانسیل بر حسب حجم می شود که همان نمودار پتانسیومتری به شکل s (s-shape) می باشد. با مشتق گیری از این نمودار، نموداری زنگوله ای شکل ایجاد می شود که به نام نمودار مشتق اول معروف است. به طور کلی ماکزیمم یا مینیمم، در این نمودار مشتق مبنایی برای پیدا کردن نقطه هم ارزی توسط دستگاه های تیترا تور اتوماتیک می باشد.

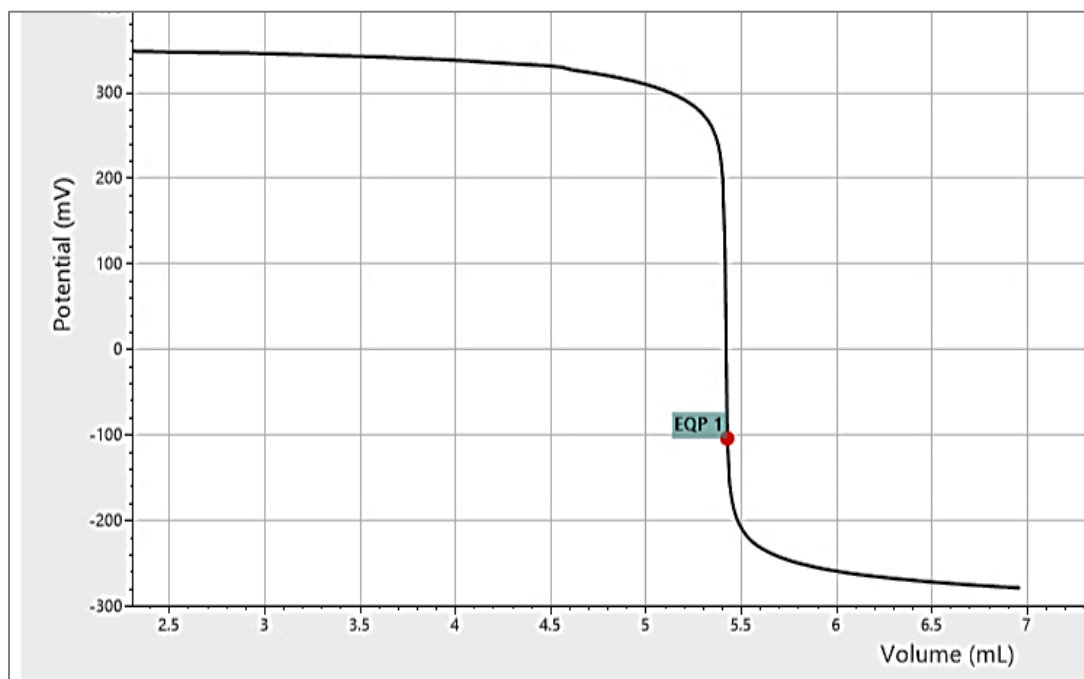
دستگاه های تیترا تور با استفاده از نمودار های سیگنال بر حسب حجم و همچنین مشتق اول بر حسب حجم، نقطه هم ارزی را محاسبه می نمایند. زمانی که در دستگاه های تیترا تور از مد EQP استفاده می کنیم، به این مفهوم است که پیدا کردن نقطه عطف به عنوان مبنا در نظر گرفته می شود و دستگاه با استفاده از دو نوع نمودار ذکر 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) (سیگموئیدی))

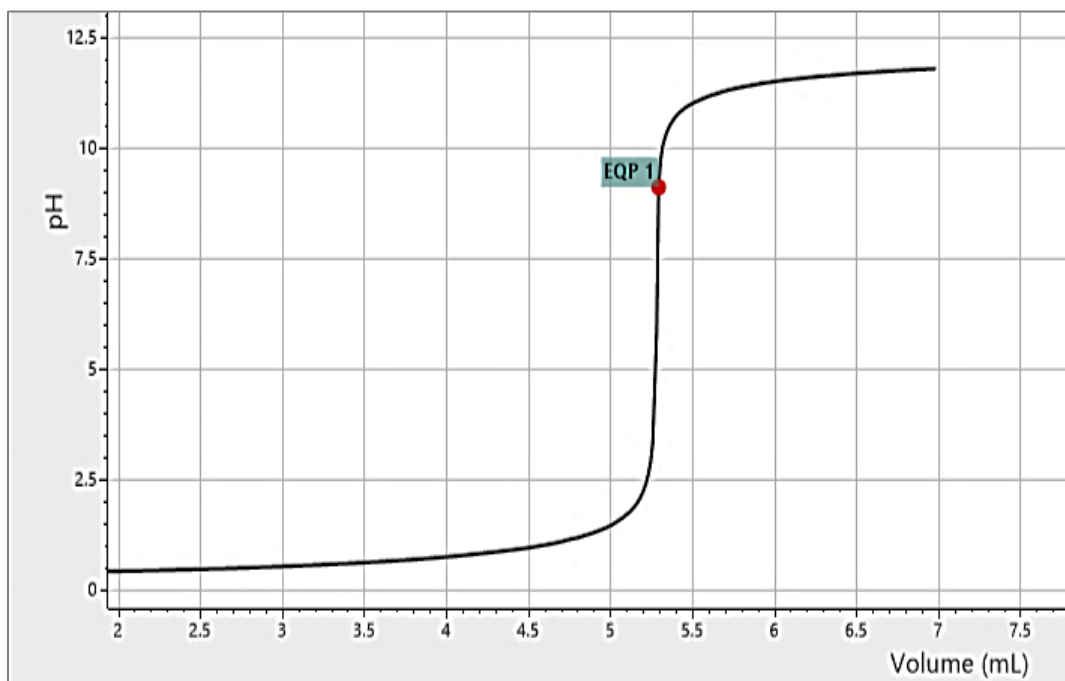
در طول فرایند تیتراسیون، با افزودن تدریجی محلول تیرانت، سیگنال (بر حسب میلی ولت (mV) یا pH)، به صورت پیوسته ثبت می شود. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، منحنی تغییرات پتانسیل (mV) بر حسب حجم تیرانت آورده شده که در این نمودار پتانسیل اندازه گرفته شده روندی نزولی دارد.

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.



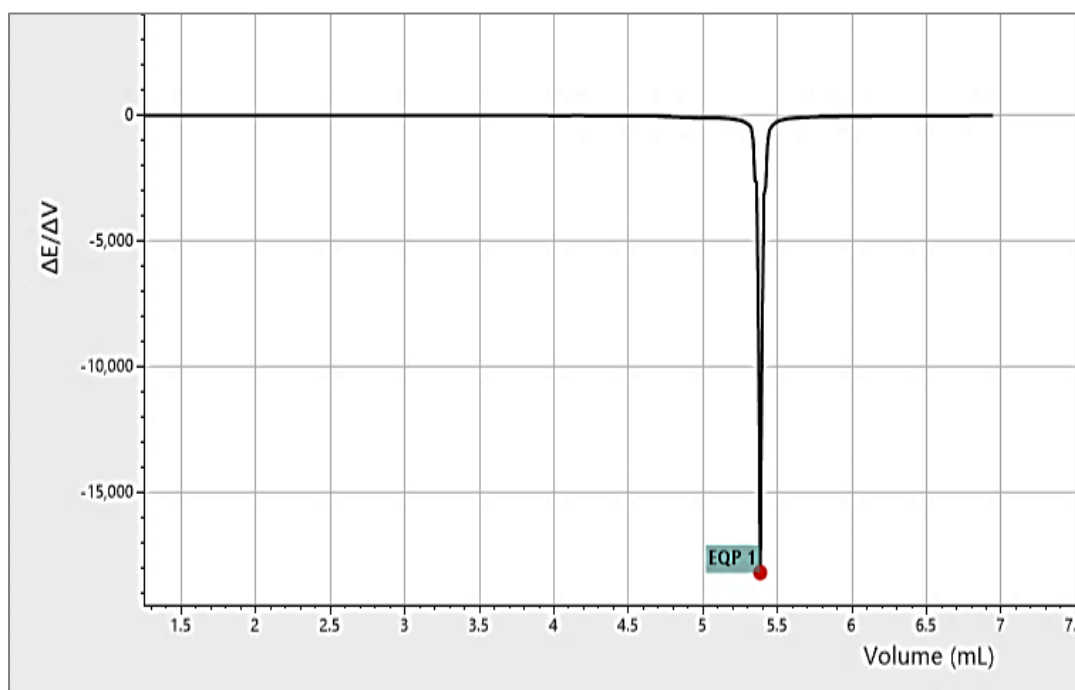
شکل ۱: منحنی پتانسیومتری تیتراسیون - نمودار تغییرات پتانسیل (mV) بر حسب حجم تیرانت مصرفی (mL)



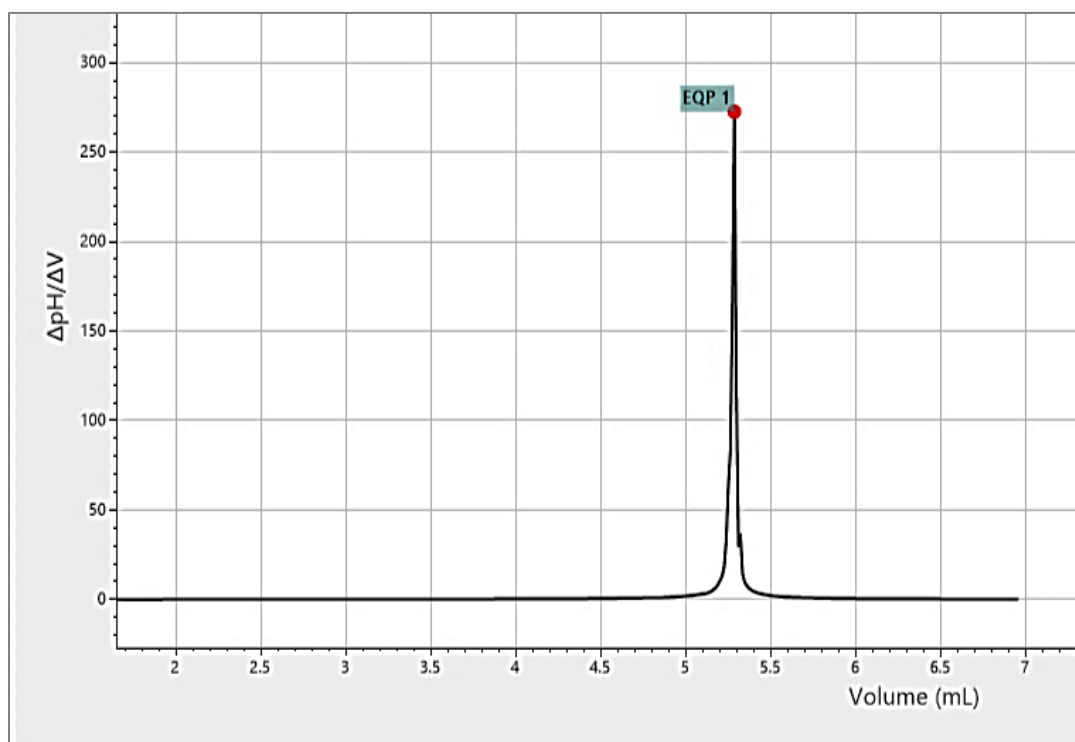
شکل ۲: منحنی pH سنجی تیتراسیون - نمودار تغییرات pH بر حسب حجم تیترانت مصرفی (mL)

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

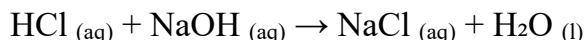


شکل ۴: نمودار مشتق اول سیگنال (صعودی) - تعیین دقیق نقطه هم‌ارزی در منحنی‌های رشد سیگنال



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. در این آزمایش، هیدروکلریک اسید (HCl) به عنوان یک اسید قوی تک ظرفیتی با سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان یک باز قوی تک ظرفیتی واکنش می دهد.



این واکنش ساده، پایه ی محاسبات درصد خلوص 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) بسیار شدید و دارای شیب زیادی (sharp) است.

۶- مواد شیمیایی و تجهیزات استفاده شده

نمونه ی مورد آزمایش: محلول هیدروکلریک اسید (HCl) غلیظ

حلال: آب مقطر دیونیزه

محلول تیتراست: محلول استاندارد سدیم هیدروکسید (NaOH) با غلظت تقریبی ۱ مولار

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

دستگاه تیترا تور پتانسیومتری اتوماتیک: مدل ETA-106 ساخت شرکت ابتکار تجهیز آزما، با رزولوشن ۰.۰۰۰۱

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 نمونه (طبق محاسبه ی استوکیومتری) با ترازو توزین شده و به بشر منتقل می گردد. جهت برداشتن دقیق نمونه می توان از قطره چکان استفاده نمود.

محاسبات استوکیومتری (فرض: مصرف تیتراست، در نقطه ی هم ارزی در محدوده ی ۷ میلی لیتر باشد):



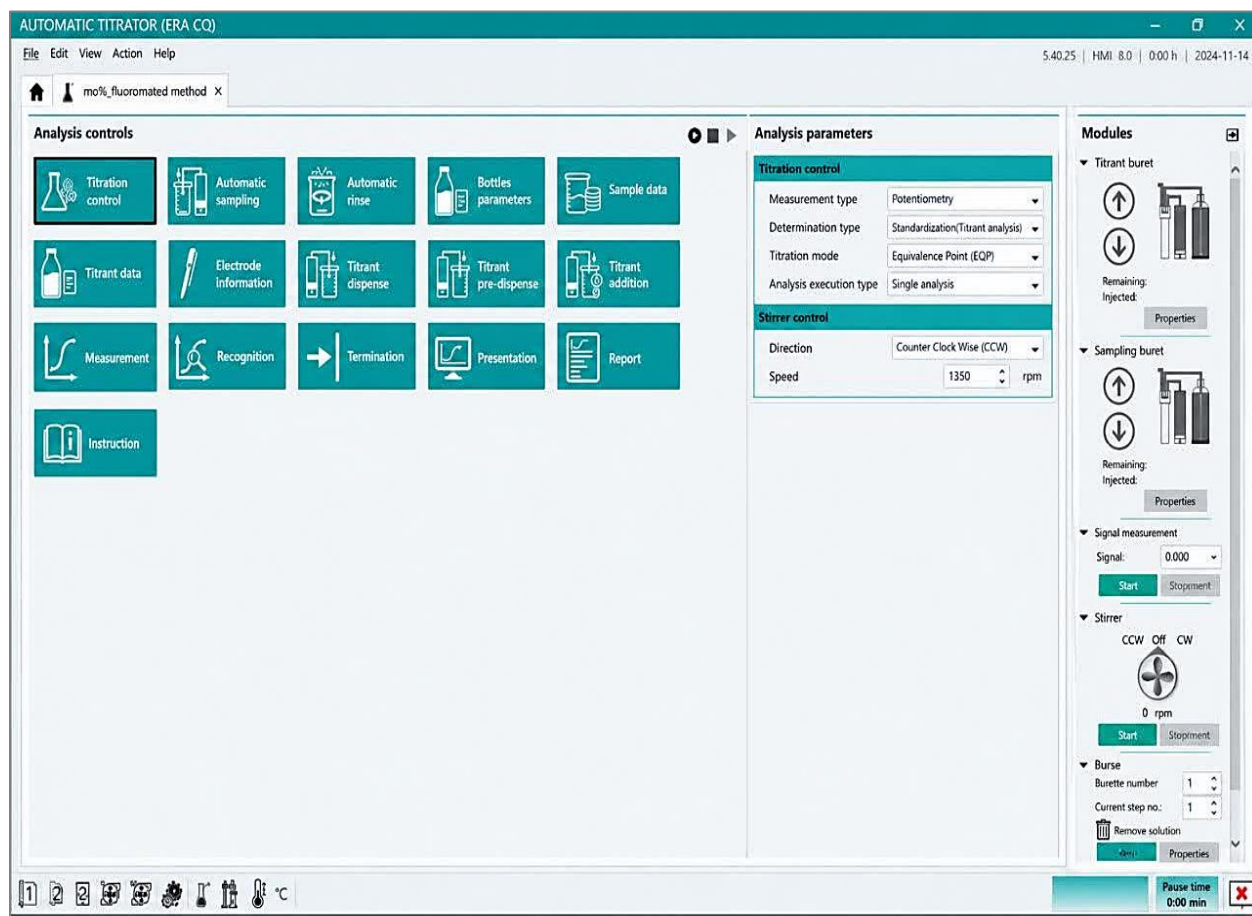
$$\text{Acid gr} = 7 \text{ ml NaOH} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml NaOH}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{36.46 \text{ gr HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ gr HCl}}{37 \text{ gr HCl}} = 0.68978 \text{ gr}$$

نکته مهم:

- عدم رعایت فاصله زمانی مناسب یا به تأخیر انداختن تیتراسیون بلافاصله پس از توزین نمونه، از خطاهای رایج آزمایشگاهی است که باعث برهم خوردن صحت و تکرارپذیری نتایج می شود. نمونه مورد آزمایش باید بلافاصله پس از توزین شدن، تیتراژ گردد.
- اگر اسید در بشر توزین شده و زمان زیادی در معرض هوا بماند، تبخیر گاز HCl باعث ایجاد خطای منفی در محاسبات درصد خلوص می شود. (استفاده از آمپول های شیشه ای که در روش های کلاسیک توصیه شده نیز در محیط صنعتی بسیار زمان بر و دشوار است).
- بلافاصله پس از توزین مقدار مشخصی از اسید (حدود ۰.۶ تا ۰.۷ گرم) در یک بشر خشک، باید فوراً مقدار معینی آب مقطر (حدود ۵۰ میلی لیتر) به صورت دورانی روی دیواره های داخلی بشر ریخته شود. این عمل بخارات اسید را در فاز آبی به دام انداخته، فشار بخار اسید را به شدت کاهش داده و مانع از افت غلظت نمونه می گردد.

۸- مفاهیم پارامترهای دستگاه و چگونگی تنظیم آن ها

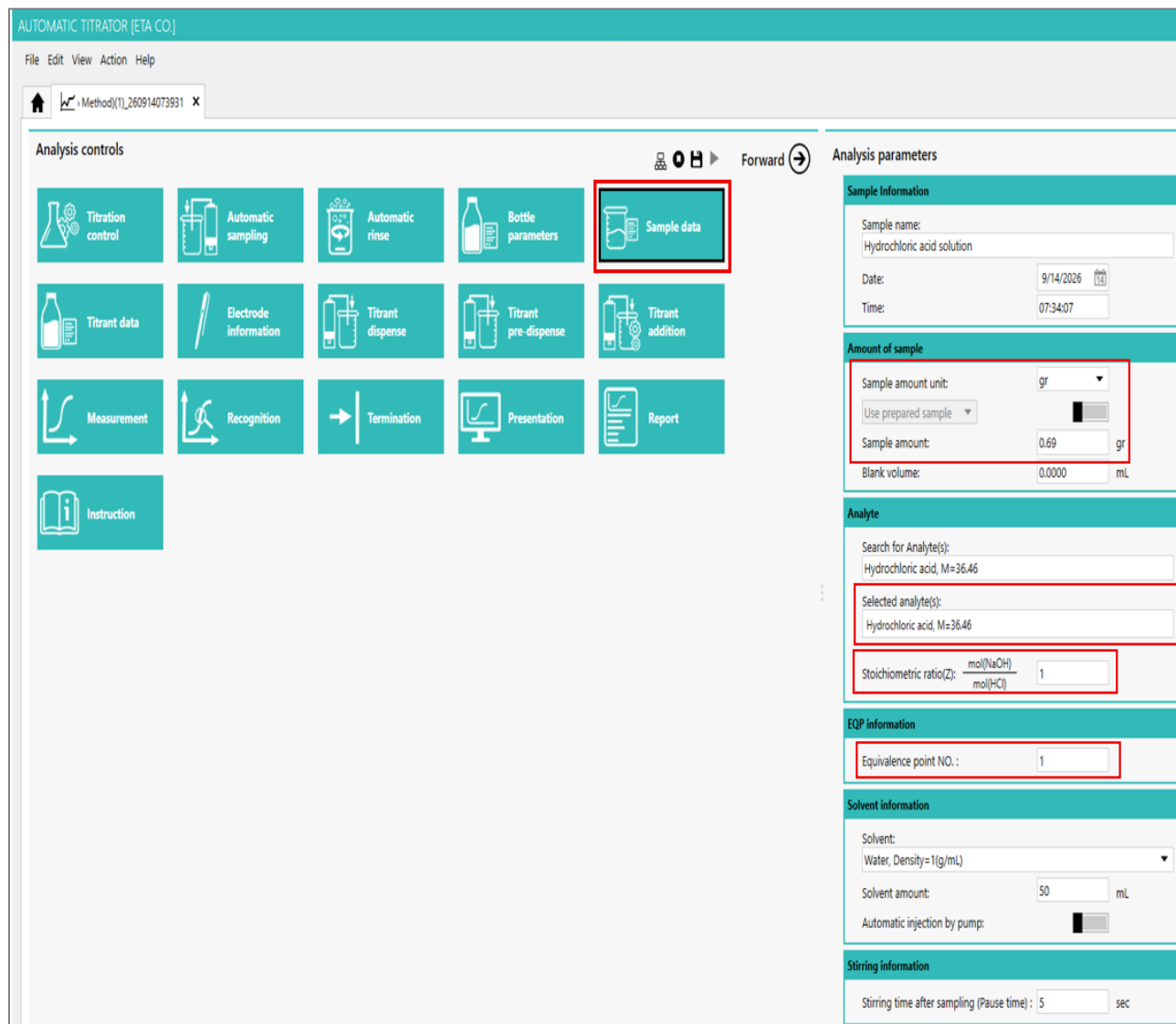
مطابق شکل ۵، در صفحه اول آنالیز نرم افزار، به منظور راحتی کاربر، تمامی پارامترهای تیتراسیون به ۱۶ قسمت تقسیم شده است که این قسمت ها، به صورت بلوک (مستطیل) نمایش داده شده است. به ازای هر بلوک تنظیماتی وجود دارد که کاربر می تواند با کلیک کردن بر روی آن، پارامترهای مربوطه را در پنل (قسمت) سمت راست مشاهده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



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

۸-۱- داده‌های نمونه (Sample Data)

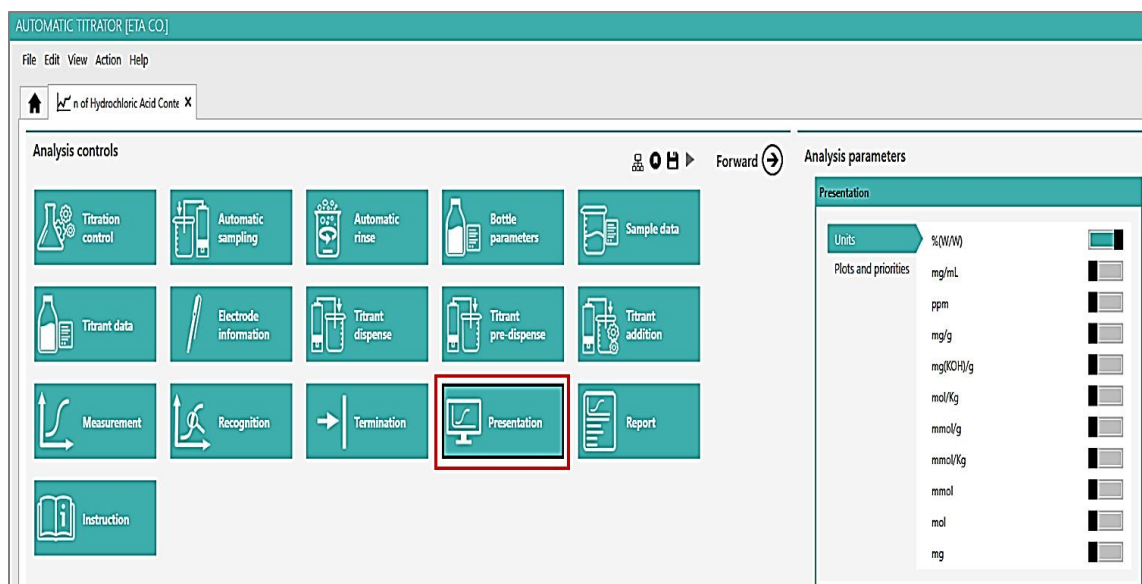
در نرم‌افزار تیترا تور ETA، مستطیل Sample Data حاوی پارامترهای کلیدی مربوط به مشخصات فیزیکی نمونه و استوکیومتری واکنش است. مقادیر وارد شده در این بخش، مستقیماً در فرمول محاسباتی درصد خلوص اعمال می‌شوند. با توجه به شکل ۶، تنظیمات استاندارد برای آنالیز اسید غلیظ به شرح زیر است:



شکل ۶: پنجره اطلاعات نمونه (Sample Data)

۱- واحد مقدار نمونه (Sample amount unit) و تناسب واحدها (ارتباط با مستطیل Presentation): یک قانون بسیار مهم در نرم‌افزار ETA وجود دارد؛ واحد

انتخاب شده در بخش Sample Data، مستقیماً تعیین کننده‌ی واحدهای مجاز در بخش گزارش گیری (Presentation) است. این پارامتر باید روی gr (گرم) تنظیم شود. به دلیل فراریت بالا و ویسکوزیته‌ی اسید هیدروکلریک غلیظ، برداشت حجمی آن دارای خطای بالایی است؛ لذا نمونه باید منحصراً روی ترازوی آنالیتیکال وزن شود. از آنجا که در این آزمایش واحد نمونه را وزنی (gr) انتخاب کرده ایم، در بخش Presentation، واحد نتیجه‌ی نهایی دارای مخرج وزنی می باشد (شکل ۷).



شکل ۷: واحد نهایی دارای مخرج وزنی

۲- گزینه‌ی استفاده از نمونه‌ی آماده سازی شده (Use prepared sample): این گزینه باید حتماً در حالت غیرفعال (طوسی رنگ) قرار داشته باشد. با غیرفعال کردن این گزینه، کادر Sample amount باز شده و کاربر می تواند وزن دقیق خوانده شده از روی ترازو (مثلاً ۰.۶۹ گرم) را مستقیماً در نرم افزار وارد کند. (در صورت فعال بودن این گزینه، نرم افزار فرض می کند نمونه از یک بالن حجمی رقیق شده برداشته شده و اجازه ورود مستقیم وزن را به کاربر نمی دهد).

۳- مشخصات آنالیت (Analyte): ماده‌ی هدف (Hydrochloric acid) با جرم مولی ۳۶.۴۶ گرم بر مول انتخاب می شود تا دستگاه آن را در فرمول نهایی قرار دهد.

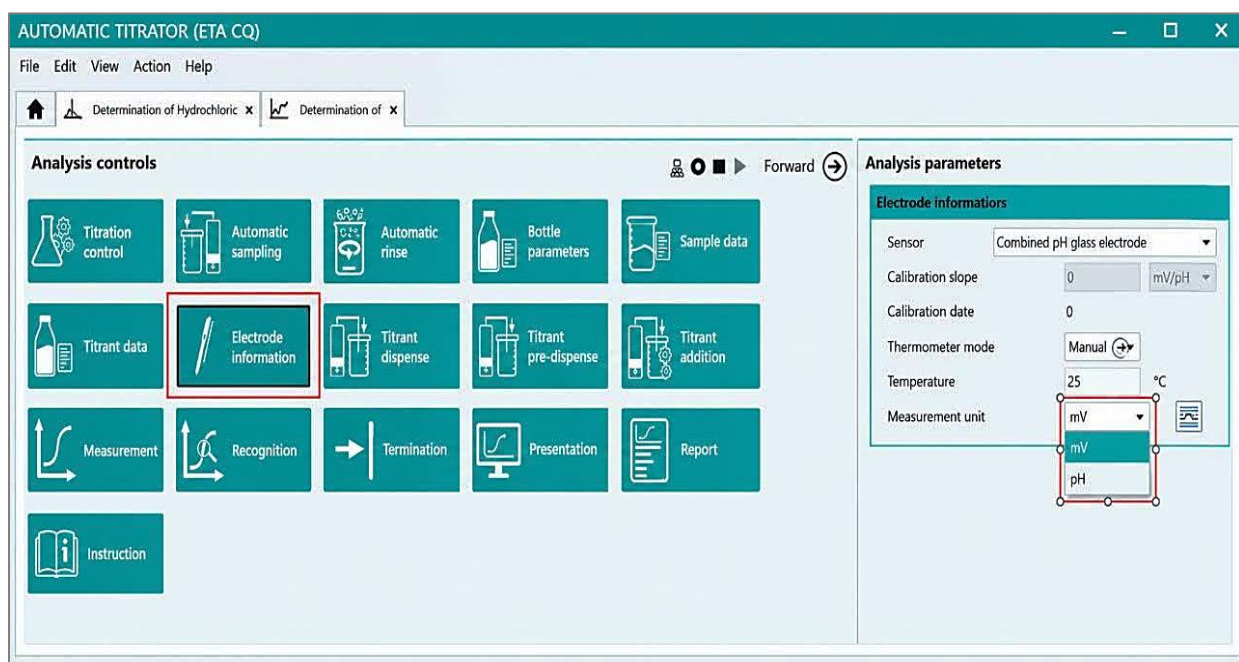
۴- نسبت استوکیومتری (Stoichiometric ratio - Z): با توجه به اینکه واکنش خنثی سازی بین اسید تک ظرفیتی (HCl) و باز تک ظرفیتی (NaOH) انجام می گیرد، نسبت مولی واکنش برابر با ۱ تنظیم می شود.

۵- شماره نقطه ی هم ارزی (Equivalence point NO): روی عدد ۱ تنظیم می گردد؛ زیرا در این واکنش تک مرحله ای، تنها به دنبال یافتن اولین و تنها نقطه ی جهش در منحنی تیتراسیون هستیم.

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 ۸).

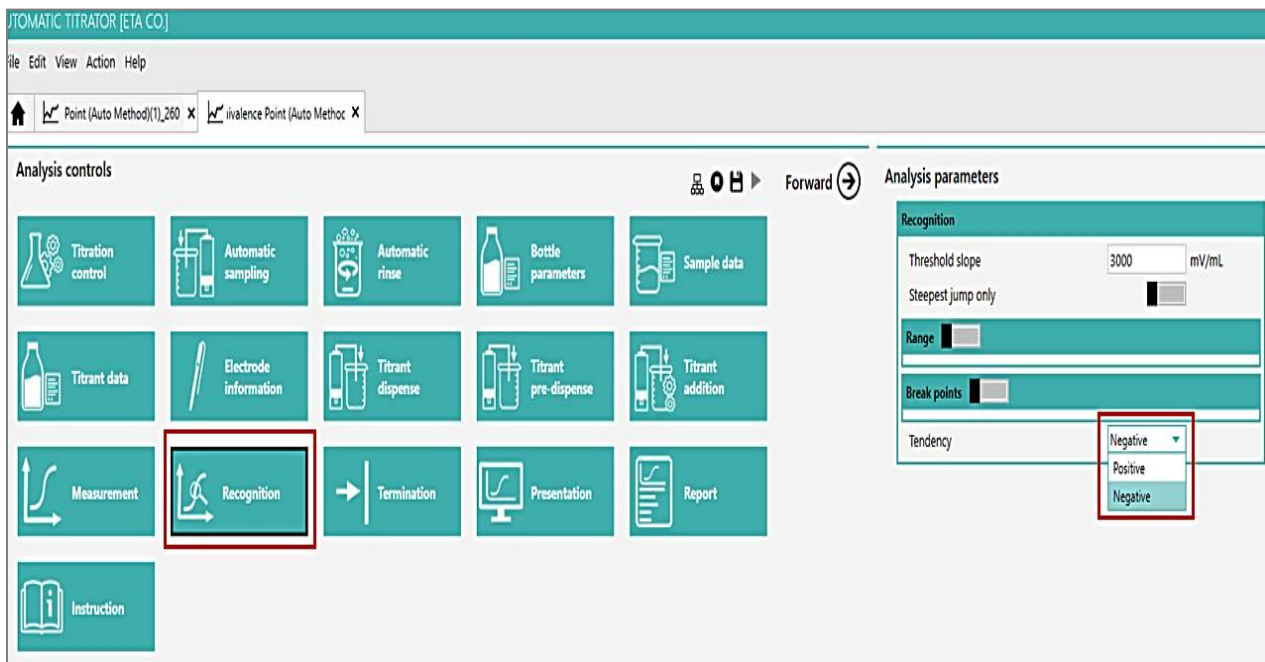
از آنجا که این تیتراسیون براساس حالت EQP (Equivalence Point) انجام می شود و دستگاه نقطه هم ارزی را بر اساس جستجوی نقطه عطف و محاسبه مشتق اول، شناسایی می کند. بنابراین در این تیتراسیون نیازی نیست که سیگنال به نقطه خاص و از پیش تعیین شده برسد (مد EP). در این حالت استفاده از واحد میلی ولت (mV) ارجحیت دارد؛ زیرا مقادیر عددی مشتق در حالت mV نسبت به زمانی که واحد pH است، بسیار بزرگتر (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 ۸: پنجره اطلاعات الکترود (Electrode Information) - تنظیم نوع، شناسه و پارامترهای شناسایی الکترود

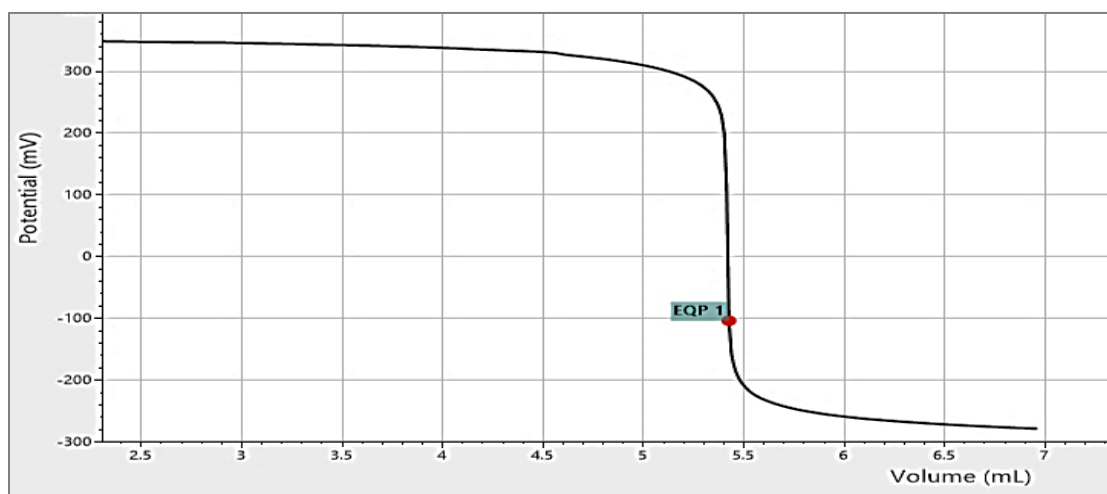
۸-۳- تنظیم پارامتر جهت گیری (Tendency)

پس از تعیین واحد اندازه گیری، در مستطیل Recognition باید پارامتر Tendency تنظیم شود (شکل ۹). این پارامتر به دستگاه می گوید که در طول واکنش، جهت حرکت سیگنال الکتریکی به چه صورت است (صعودی یا نزولی).



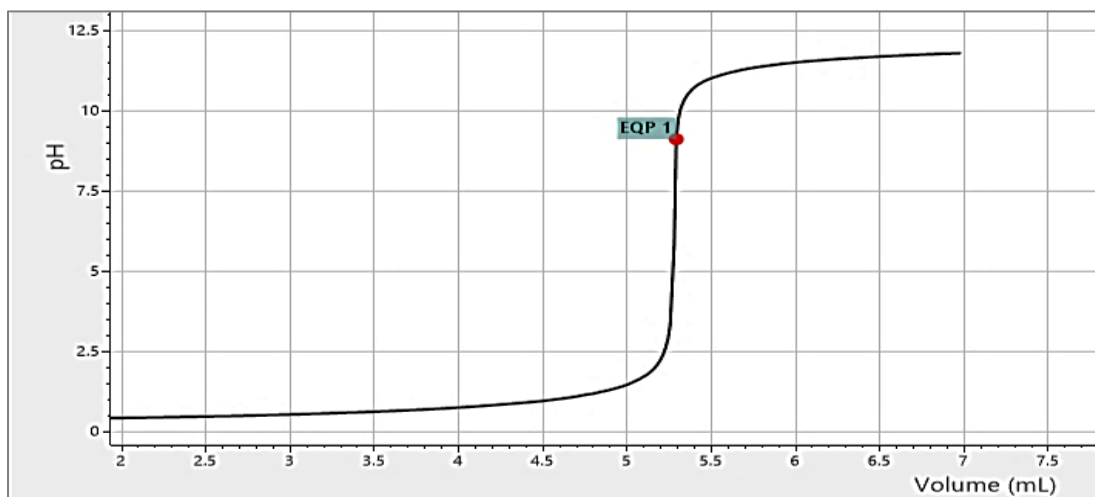
شکل ۹: بخش تنظیمات روند منحنی (Tendency) - تعیین جهت تغییرات سیگنال در طول تیترسیون

در صورت انتخاب واحد mV، از آنجا که با افزودن باز، پتانسیل کاهش می یابد، Tendency باید روی Negative قرار گیرد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰: روند منفی (Tendency: Negative) - تنظیم نرم افزار برای واکنش های کاهش سیگنال

در صورت انتخاب واحد pH، با افزودن باز، pH افزایش یافته و Tendency باید روی Positive تنظیم شود (شکل ۱۱).

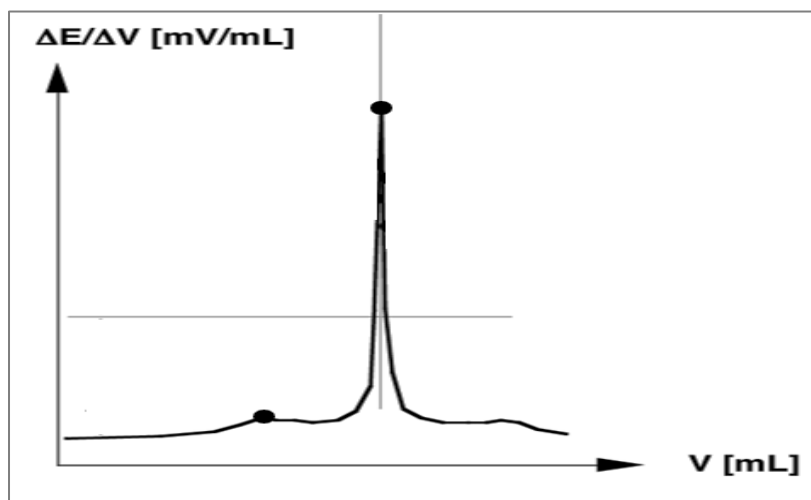


شکل ۱۱: روند مثبت (Tendency: Positive) - تنظیم نرم افزار برای واکنش های افزایش سیگنال

توجه: در صورت تنظیم اشتباه این پارامتر (مثلاً انتخاب Positive برای mV)، دستگاه قادر به شناسایی نقطه هم ارزی نخواهد بود و تمام تزریق ها با حداکثر گام (ΔV_{max}) انجام می شوند.

۸-۴- آستانه شناسایی نقطه هم ارزی (Threshold)

همان طور که قبلاً گفته شد، الگوریتم پیدا کردن نقطه هم ارزی در دستگاه های تیترا تور اتوماتیک بر اساس محاسبه مشتق اول ($\Delta V/\Delta E$)، می باشد. به جهت جلوگیری از ثبت نویزهای الکتریکی در این نمودار به عنوان نقطه هم ارزی، تعریف حد آستانه (Threshold Slope) الزامی است (شکل ۱۲).

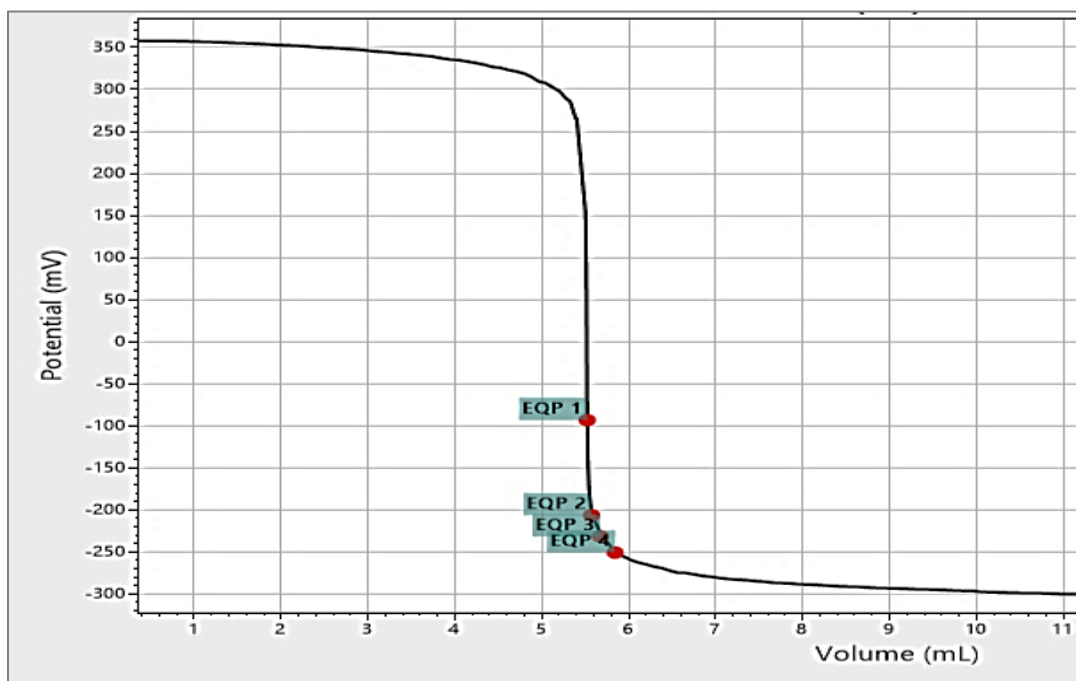


شکل ۱۲: تعیین حد آستانه شناسایی (Threshold) - نحوه تمایز نقاط هم‌ارزی واقعی از نویزهای زمینه‌ای

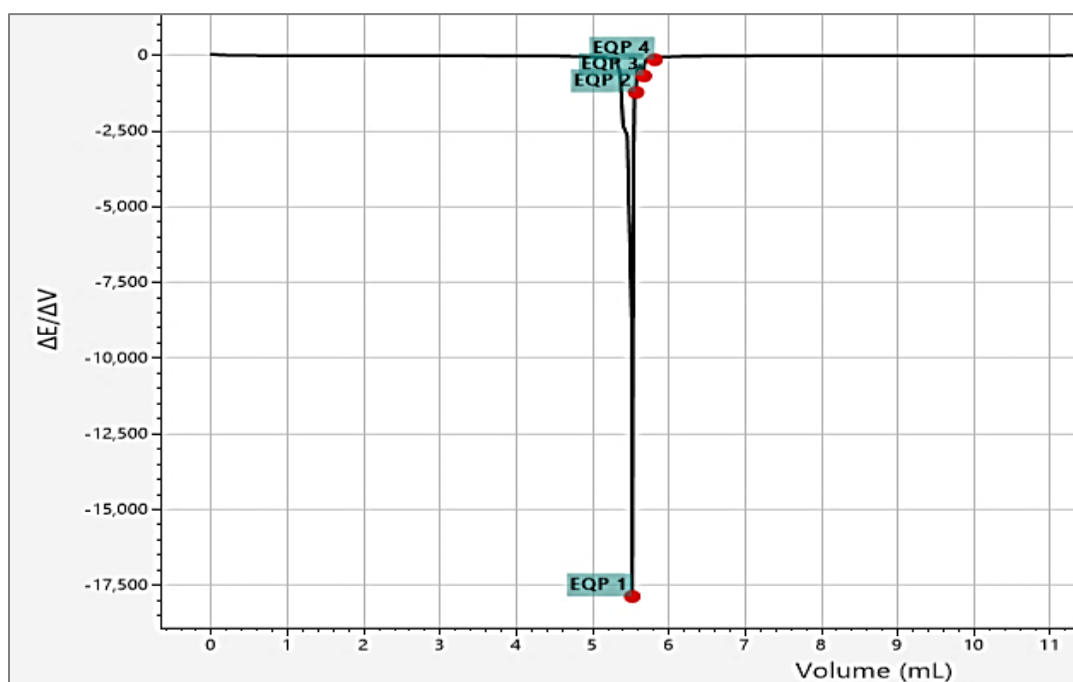
الگوریتم دستگاه با محاسبه‌ی مشتق اول $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$ ، نقطه هم‌ارزی را شناسایی می‌کند. برای جلوگیری از ثبت نویزهای الکتریکی به عنوان نقطه هم‌ارزی، تعریف حد آستانه (Threshold Slope) الزامی است.

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 ۱۳ و ۱۴)، اگر پیک نویز، دارای شیبی حدود ۲,۰۰۰ باشد و پیک اصلی خنثی‌سازی شیبی حدود ۱۷,۵۰۰ داشته باشد، تنظیم Threshold روی اعداد پایین باعث توقف زود هنگام دستگاه روی نویز می‌شود. در این حالت، با تنظیم عدد Threshold برابر با ۸,۰۰۰، دستگاه تمام نویزهای زیر این عدد را نادیده گرفته و تنها پیک اصلی را به عنوان نقطه پایان واقعی (EQP) شناسایی می‌کند.

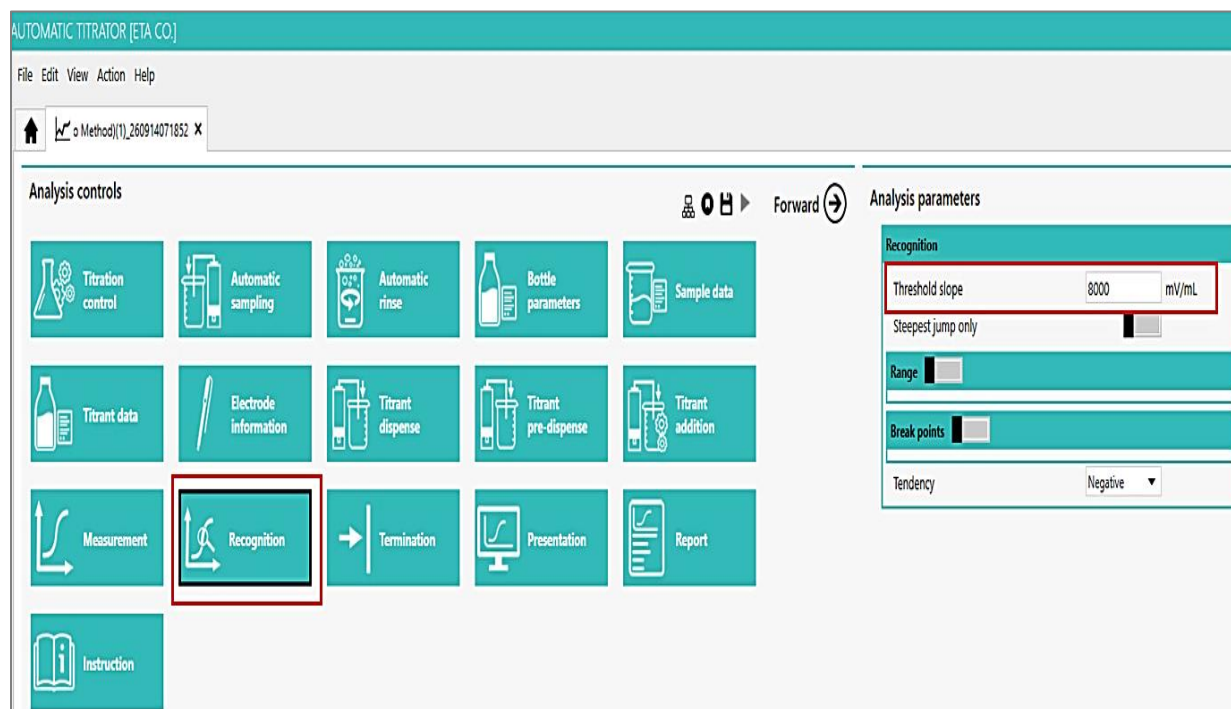


شکل ۹: خطای شناسایی نقاط کاذب - مشاهده ۴ نقطه هم‌ارزی ناشی از تنظیم نامناسب آستانه



شکل ۱۰: نمایش خروجی نقاط کاذب - ثبت ۳ نقطه هم‌ارزی نامعتبر (EQP) در نمودار مشتق اول

در نتیجه تنظیمات این بخش، به مانند شکل ۱۴ انجام می‌شود:



شکل ۱۱: مستطیل تنظیمات Threshold - بهینه‌سازی مقدار آستانه جهت حذف نویز و ثبت نقاط هم‌ارزی واقعی

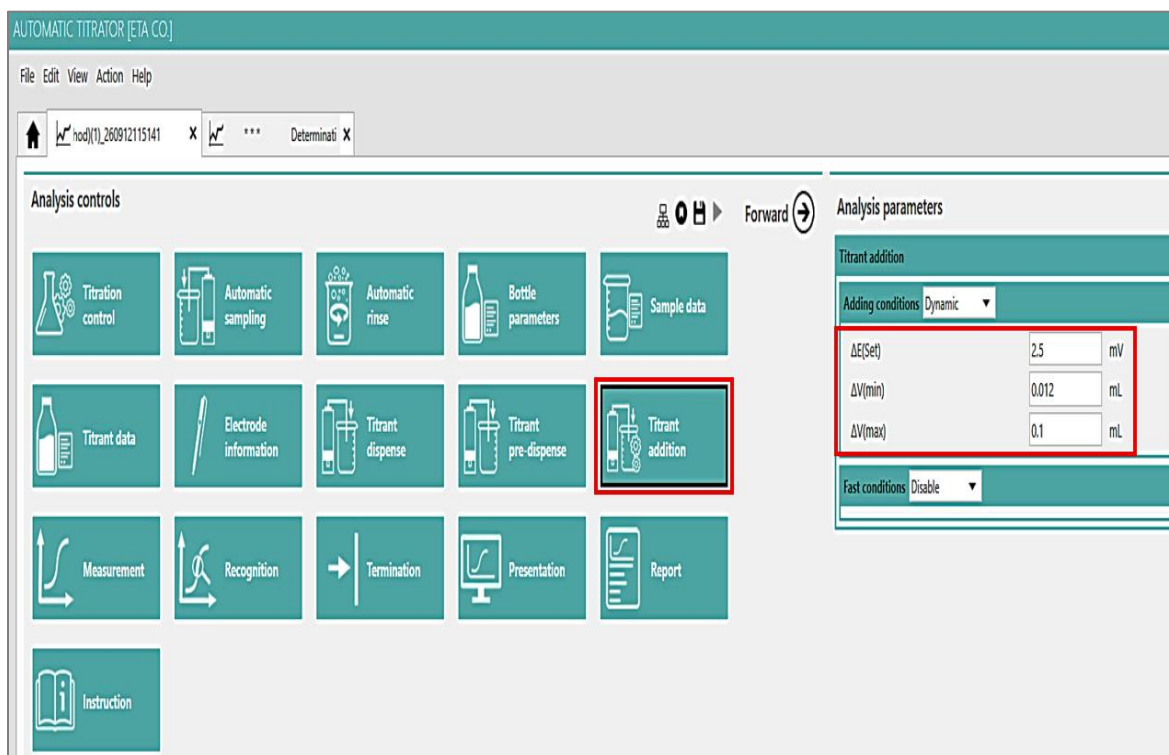
۸-۵- کنترل دینامیک تزریق (Titrant Addition)

برای رسم دقیق منحنی و یافتن نقطه عطف، دستگاه نباید تیترانت را با سرعت و حجم ثابت تزریق کند. در نرم‌افزار ETA، کنترل دینامیک با سه پارامتر اساسی تعریف می‌شود (شکل ۱۵):

- **حداکثر حجم تزریق در یک گام (ΔV_{max}):** مقداری است (مثلاً ۰.۱ میلی‌لیتر) که دستگاه در مناطق مسطح منحنی (که از نقطه هم‌ارزی دور هستیم) با سرعت بیشتری تزریق می‌کند تا در زمان آزمایش صرفه‌جویی شود.
- **حداقل حجم تزریق در یک گام (ΔV_{min}):** مقداری بسیار کوچک است (مثلاً ۰.۰۱۲ میلی‌لیتر یا ۱۲ میکرولیتر) که دستگاه در زمان رسیدن به شیب تند منحنی تزریق می‌کند. این گام‌های میکروبی تضمین می‌کنند که دستگاه بین ۴ تا ۱۰ نقطه را دقیقاً روی شیب تند ثبت کند (تیتراسیون به صورت بسیار ریز انجام می‌شود).
- **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 ۳ میلی‌ولت) بیشتر شد، یعنی به شیب تند رسیده‌ایم، پس حجم تزریق را از ΔV_{max} به سمت ΔV_{min} کاهش بده.



مابقی مراحل تیتراسیون بین این دو نقطه ($\Delta V_{\max}$ و $\Delta V_{\min}$) به صورت هوشمند کنترل می‌شود. با توجه به حساسیت الکتروود و توانایی دستگاه در تزریق مقادیر بسیار ریز، مقدار $\Delta V_{\min}$ برابر با 0.012 میلی لیتر انتخاب شده است.



شکل ۱۲: 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 ۱۶) 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)
	004.9561	000.0261	299.4100	-003.3500	-091.8060	2.430	3.017	00:37
	004.9865	000.0304	296.9700	-002.4400	-105.8720	2.429	3.019	00:40
	005.0244	000.0379	294.1600	-002.8100	-092.8460	2.309	3.072	00:43
	005.0631	000.0387	290.7100	-003.4500	-088.1360	0.811	3.078	00:47
	005.0995	000.0364	287.3500	-003.3600	-095.4800	1.073	3.008	00:50
	005.1355	000.0360	283.5700	-003.7800	-105.4240	0.651	3.009	00:53
	005.1696	000.0341	279.5900	-003.9800	-120.1620	1.995	3.089	00:56
	005.2018	000.0322	275.6000	-003.9900	-139.3360	2.258	3.017	01:00
	005.2330	000.0312	270.5200	-005.0800	-166.3920	2.263	3.022	01:03
	005.2582	000.0252	265.7700	-004.7500	-198.2320	2.430	3.018	01:06
	005.2796	000.0214	260.6300	-005.1400	-239.1320	2.258	3.017	01:09
	005.2931	000.0135	256.9100	-003.7200	-304.9180	2.421	3.009	01:12
	005.3051	000.0120	252.9700	-003.9400	-343.6360	2.511	3.017	01:16
	005.3171	000.0120	247.0700	-005.9000	-407.7300	1.094	3.020	01:19
	005.3291	000.0120	242.4900	-004.5800	-510.0520	2.352	3.020	01:22
	005.3411	000.0120	235.7600	-006.7300	-981.1587	2.267	3.017	01:25
	005.3531	000.0120	226.3100	-009.4500	-2580.2833	2.267	3.026	01:28
	005.3651	000.0120	210.8200	-015.4900	-2684.0033	2.511	3.270	01:32
	005.3771	000.0120	139.1400	-071.6800	-8487.3333	5.355	7.461	01:39
EQP 1	005.3891	000.0120	-079.2300	-218.3700	-	22.425	28.475	02:08
					18197.5500			
	005.4011	000.0120	-159.0200	-079.7900	-8880.5733	6.289	8.556	02:17
	005.4131	000.0120	-180.5600	-021.5400	-3171.5767	3.028	3.869	02:21
	005.4251	000.0120	-193.4100	-012.8500	-2885.6920	2.318	3.078	02:24
	005.4371	000.0120	-202.0400	-008.6300	-1197.8753	2.429	3.016	02:27
	005.4491	000.0120	-209.0800	-007.0400	-638.9340	2.351	3.019	02:31

شکل ۱۳: 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 ۱۷)، 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.

	005.2796	000.0214	260.6300
	005.2931	000.0135	256.9100
	005.3051	000.0120	252.9700
	005.3171	000.0120	247.0700
	005.3291	000.0120	242.4900
	005.3411	000.0120	235.7600
	005.3531	000.0120	226.3100
	005.3651	000.0120	210.8200
	005.3771	000.0120	139.1400
EQP 1	005.3891	000.0120	-079.2300

شکل ۱۴: تزریق‌های ریز پیش از نقطه پایانی - انجام ۸ تزریق متوالی با حجم ΔV_{min} در نزدیک نقطه هم‌ارزی

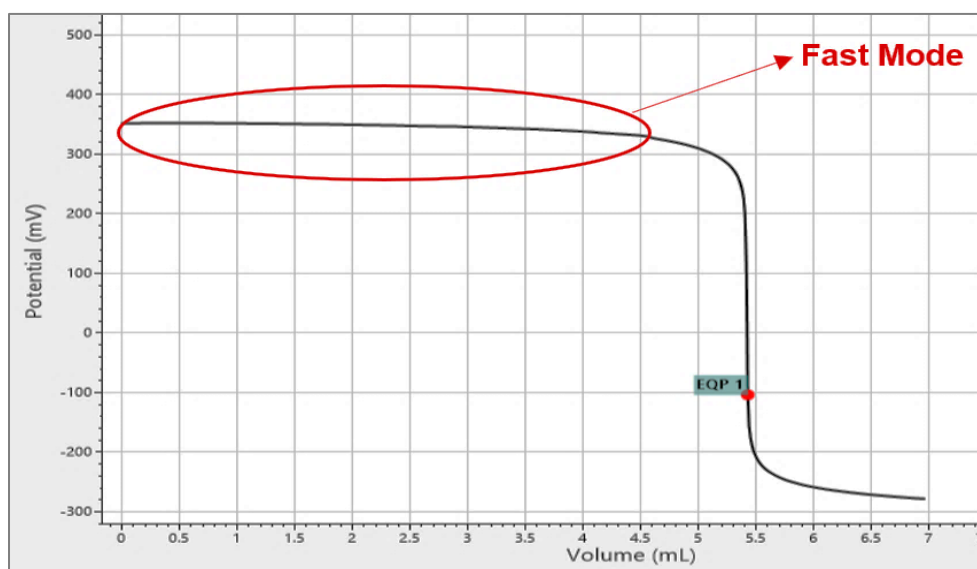
۸-۶- تنظیمات حالت سریع (Fast Mode)

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 ۸۵٪ حجم پیش‌بینی شده) را به صورت پیوسته و با سرعت بالا تزریق کرده (شکل ۱۸) 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 بلوک های 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 ۱۵: 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 ۱۹) و می‌خواهیم از نتایج آن برای تنظیم پارامترهای Fast Mode در آنالیزهای بعدی استفاده کنیم:

۸۵ % تیتراسیون

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	338.1500	338.1500	002.7267	0.000	0.000	00:00
	000.0800	000.0800	338.5600	000.4100	001.9450	0.000	0.214	00:00
	000.1600	000.0800	338.8100	000.2500	002.0320	0.000	0.233	00:00
	000.2400	000.0800	338.7700	-000.0400	002.4200	0.000	0.233	00:01
	000.3200	000.0800	338.9600	000.1900	001.6320	0.000	0.223	00:01
	000.4000	000.0800	339.1200	000.1600	001.0820	0.000	0.223	00:02
	000.4800	000.0800	339.2200	000.1000	001.2120	0.000	0.223	00:02
	000.5600	000.0800	339.2400	000.0200	000.7480	0.000	0.233	00:03
	000.6400	000.0800	339.2600	000.0200	-000.2120	0.000	0.223	00:03
	000.7200	000.0800	339.2600	000.0000	-000.3800	0.000	0.233	00:04
	000.8000	000.0800	339.0300	-000.2300	-000.6140	0.000	0.223	00:04
	000.8800	000.0800	339.0600	000.0300	-000.9500	0.000	0.223	00:05
	000.9600	000.0800	338.9900	-000.0700	-001.1320	0.000	0.233	00:05
	001.0400	000.0800	338.8800	-000.1100	-000.6400	0.000	0.223	00:06
	001.1200	000.0800	338.8100	-000.0700	-001.2360	0.000	0.233	00:07
	001.2000	000.0800	338.7800	-000.0300	-001.4540	0.000	0.233	00:07
	001.2800	000.0800	338.5700	-000.2100	-001.6660	0.000	0.233	00:08
	001.3600	000.0800	338.4100	-000.1600	-002.0060	0.000	0.223	00:08
	001.4400	000.0800	338.2100	-000.2000	-002.3040	0.000	0.233	00:09
	001.5200	000.0800	338.0100	-000.2000	-002.3740	0.000	0.223	00:09
	001.6000	000.0800	337.8600	-000.1500	-002.1860	0.000	0.233	00:10
	001.6800	000.0800	337.6200	-000.2400	-002.9580	0.000	0.223	00:10
	001.7600	000.0800	337.5400	-000.0800	-002.6980	0.000	0.233	00:11
	001.8400	000.0800	337.0300	-000.5100	-002.6500	0.000	0.233	00:11
	001.9200	000.0800	336.9300	-000.1000	-002.6340	0.000	0.233	00:12
	002.0000	000.0800	336.8000	-000.1300	-003.1480	0.000	0.213	00:12
	002.0800	000.0800	336.5700	-000.2300	-002.5000	0.000	0.233	00:13
	002.1600	000.0800	336.2800	-000.2900	-003.0520	0.000	0.224	00:13
	002.2400	000.0800	336.0300	-000.2500	-003.4020	0.000	0.233	00:14
	002.3200	000.0800	335.7100	-000.3200	-003.6060	0.000	0.233	00:14
	002.4000	000.0800	335.4400	-000.2700	-003.4860	0.000	0.233	00:15
	002.4800	000.0800	335.1200	-000.3200	-003.4780	0.000	0.233	00:15
	002.5600	000.0800	334.8800	-000.2400	-003.3520	0.000	0.233	00:16
	002.6400	000.0800	334.6400	-000.2400	-003.6040	0.000	0.223	00:16
	002.7200	000.0800	334.3700	-000.2700	-003.9020	0.000	0.223	00:17
	002.8000	000.0800	333.9900	-000.3800	-004.0340	0.000	0.233	00:17
	002.8800	000.0800	333.5600	-000.4300	-004.9400	0.000	0.233	00:18
	002.9600	000.0800	333.2700	-000.2900	-005.0900	0.000	0.233	00:18
	003.0400	000.0800	332.6600	-000.6100	-005.2940	0.000	0.233	00:19
	003.1200	000.0800	332.3300	-000.3300	-005.6680	0.000	0.233	00:19
	003.2000	000.0800	331.8800	-000.4500	-005.3060	0.000	0.233	00:20
	003.2800	000.0800	331.2900	-000.5900	-005.5380	0.000	0.233	00:20
	003.3600	000.0800	331.1500	-000.1400	-006.1100	0.000	0.233	00:21
	003.4400	000.0800	330.4500	-000.7000	-006.5300	0.000	0.223	00:21
	003.5200	000.0800	329.8900	-000.5600	-006.9760	0.000	0.223	00:22
	003.6000	000.0800	329.2600	-000.6300	-007.5000	0.000	0.224	00:22
	003.6800	000.0800	328.5000	-000.7600	-007.6520	0.000	0.233	00:23
	003.7600	000.0800	328.1500	-000.3500	-009.3660	0.000	0.233	00:23
	003.8400	000.0800	327.3800	-000.7700	-010.0400	0.000	0.233	00:24
	003.9200	000.0800	326.1400	-001.2400	-009.0600	0.000	0.233	00:24
	004.0000	000.0800	325.2500	-000.8900	-011.8120	0.000	0.226	00:25
	004.0800	000.0800	324.8800	-000.3700	-012.1560	0.000	0.234	00:25
	004.1600	000.0800	323.4200	-001.4600	-011.4640	0.000	0.233	00:26
	004.2400	000.0800	322.5200	-000.9000	-011.9700	0.000	0.233	00:26
	004.3200	000.0800	321.5500	-000.9700	-013.4640	0.000	0.233	00:27
	004.4000	000.0800	320.4600	-001.0900	-013.8780	0.000	0.233	00:27
	004.4800	000.0800	319.5000	-000.9600	-015.3740	0.000	0.233	00:28
	004.5600	000.0800	317.8700	-001.6300	-017.9000	0.000	0.223	00:28
	004.6400	000.0800	316.3700	-001.5000	-020.8260	0.000	0.233	00:29
	004.7200	000.0800	314.3900	-001.9800	-022.1660	0.000	0.233	00:29
	004.8000	000.0800	312.1300	-002.2600	-049.5740	0.000	0.233	00:30
	004.8800	000.0800	310.6300	-001.5000	-071.5580	0.000	0.233	00:30
	004.9300	000.0500	302.7600	-007.8700	-082.6180	2.310	3.061	00:34
Eblekar Tajh-e Azma (ETA)								
page 5 of 7						Titration ID: USER-101		
Measured values								
بصورت عادی و آهسته	004.9561	000.0261	299.4100	-003.3500	-091.8060	2.430	3.017	00:37
	004.9865	000.0304	296.9700	-002.4400	-105.8720	2.429	3.019	00:40
	005.0244	000.0379	294.1600	-002.8100	-092.8460	2.309	3.072	00:43
	005.0631	000.0387	290.7100	-003.4500	-088.1360	0.811	3.078	00:47
	005.0995	000.0364	287.3500	-003.3600	-095.4800	1.073	3.008	00:50
	005.1355	000.0360	283.5700	-003.7800	-105.4240	0.651	3.009	00:53
	005.1696	000.0341	279.5900	-003.9800	-120.1620	1.995	3.089	00:56
	005.2018	000.0322	275.6000	-003.8900	-139.3360	2.258	3.017	01:00
	005.2330	000.0312	270.5200	-005.0800	-166.3920	2.263	3.022	01:03
	005.2582	000.0252	265.7700	-004.7500	-198.2320	2.430	3.018	01:06
	005.2796	000.0214	260.6300	-005.1400	-239.1320	2.258	3.017	01:09
	005.2931	000.0135	256.9100	-003.7200	-304.9180	2.421	3.009	01:12
	005.3051	000.0120	252.9700	-003.8400	-343.6360	2.511	3.017	01:16
	005.3171	000.0120	247.0700	-005.9000	-407.7300	1.094	3.020	01:19
	005.3291	000.0120	242.4900	-004.5800	-510.0520	2.352	3.020	01:22
	005.3411	000.0120	235.4900	-006.7300	-981.1587	2.267	3.017	01:25
	005.3531	000.0120	226.3100	-009.4500	-2580.2833	2.267	3.026	01:28
	005.3651	000.0120	210.8200	-015.4900	-2684.0033	2.511	3.270	01:32
005.3771	000.0120	139.1400	-071.6800	-8487.3333	5.355	7.461	01:39	
EQP 1	005.3891	000.0120	-079.2300	-218.3700	-	22.425	28.475	02:08
	005.4011	000.0120	-159.0200	-079.7900	-8880.5733	6.289	8.556	02:17
	005.4131	000.0120	-180.5600	-021.5400	-3171.5767	3.028	3.869	02:21

شکل ۱۶: نمایش نتایج آنالیز اولیه - ارزیابی داده‌های به‌دست آمده از سنجش مقدماتی



در آنالیز اولیه، نقطه هم‌ارزی در حجم ۵.۳۸۹۱ میلی‌لیتر به دست آمده است (شکل ۲۰).

	005.3771	000.0120	139.1400
EQP 1	005.3891	000.0120	-079.2300

شکل ۱۷: تعیین دقیق حجم نقطه هم‌ارزی - محاسبه حجم تیترانت مصرفی در نقطه هم‌ارزی

هدف ما این است که ۰.۸۵٪ از حجم تیتراسیون تا نقطه هم‌ارزی به صورت سریع انجام شود:

$$5.3891 \times 0.85 = 4.5807$$

با مراجعه به جدول داده‌های خروجی، نزدیک‌ترین حجم به این عدد، ۴.۵۶۰۰ میلی‌لیتر است (شکل ۲۱). سیگنال مربوط به این حجم برابر با ۳۱۷.۸۷۰۰ میلی‌ولت می‌باشد.

	004.3200	000.0800	321.5500	-000.9700
	004.4000	000.0800	320.4600	-001.0900
	004.4800	000.0800	319.5000	-000.9600
	004.5600	000.0800	317.8700	-001.6300
	004.6400	000.0800	316.3700	-001.5000
	004.7200	000.0800	314.3900	-001.9800
	004.8000	000.0800	312.1300	-002.2600

شکل ۱۸: حد سیگنال در حالت Fast Mode - تعیین میزان سیگنال مورد نیاز جهت تغییر حالت تزریق

سیگنال اولیه (شروع تیتراسیون) برابر با ۳۳۸.۱۵۰۰ میلی‌ولت بوده است (شکل ۲۲).

EQP	Volume (mL)	Increment (mL)	Signal (mV)
	000.0000	000.0000	338.1500
	000.0800	000.0800	338.5600
	000.1600	000.0800	338.8100

شکل ۲۲: بررسی اولین سیگنال ثبت شده

میزان افت سیگنال در محدوده سریع برابر است با:

$$\Delta E = 338.1500 - 317.8700 = 20.2800 \text{ mV}$$



در نتیجه تنظیمات در مستطیل‌های Titrant Addition و Measurement ، به شکل ۲۳ و شکل ۲۴ انجام

می‌شود:

Analysis controls

Analysis parameters

Titrant addition

Adding conditions: Dynamic

$\Delta E(\text{Set})$: 2.5 mV

$\Delta V(\text{min})$: 0.012 mL

$\Delta V(\text{max})$: 0.04 mL

Fast conditions: Incremental

Type: Relative

Control band: 20.28 mV

$\Delta V(\text{Fast})$: 0.08 mL

شکل ۱۹: تنظیمات نحوه افزودن تیترانت (Titrant Addition) - تعیین افت پتانسیل نسبی و حجم گام‌های تزریق

Analysis controls

Analysis parameters

Measurement

Pre-analysis conditions

RSD cutoff: 0.0001 %

Data No.: 20

RSD timeout: 3 sec

Analysis conditions: Equilibrium controlled

ΔE : 6.5 mV

Δt : 2 sec

$t(\text{min})$: 3 sec

$t(\text{max})$: 40 sec

Fast conditions: Timed increment

Type: Relative

Control band: 20.28 mV

$\Delta t(\text{Fast})$: 0.2 sec

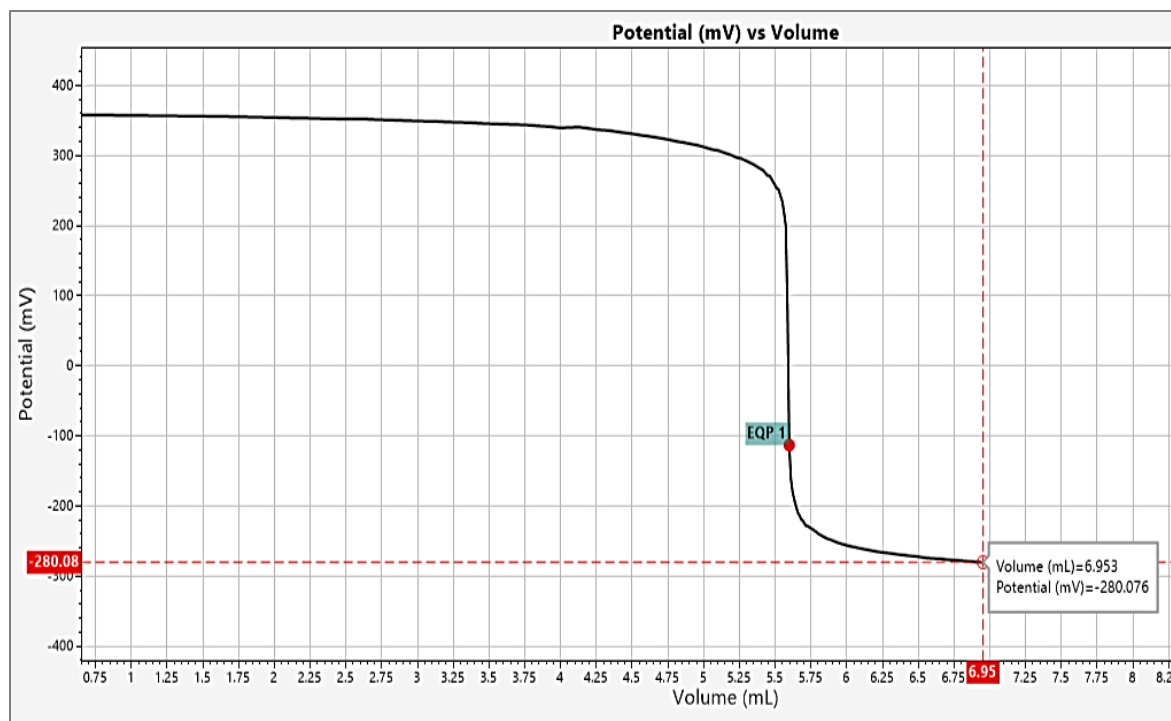
شکل ۲۰: تنظیمات اندازه‌گیری (Measurement Parameters) - پایداری سیگنال و زمان انتظار

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)

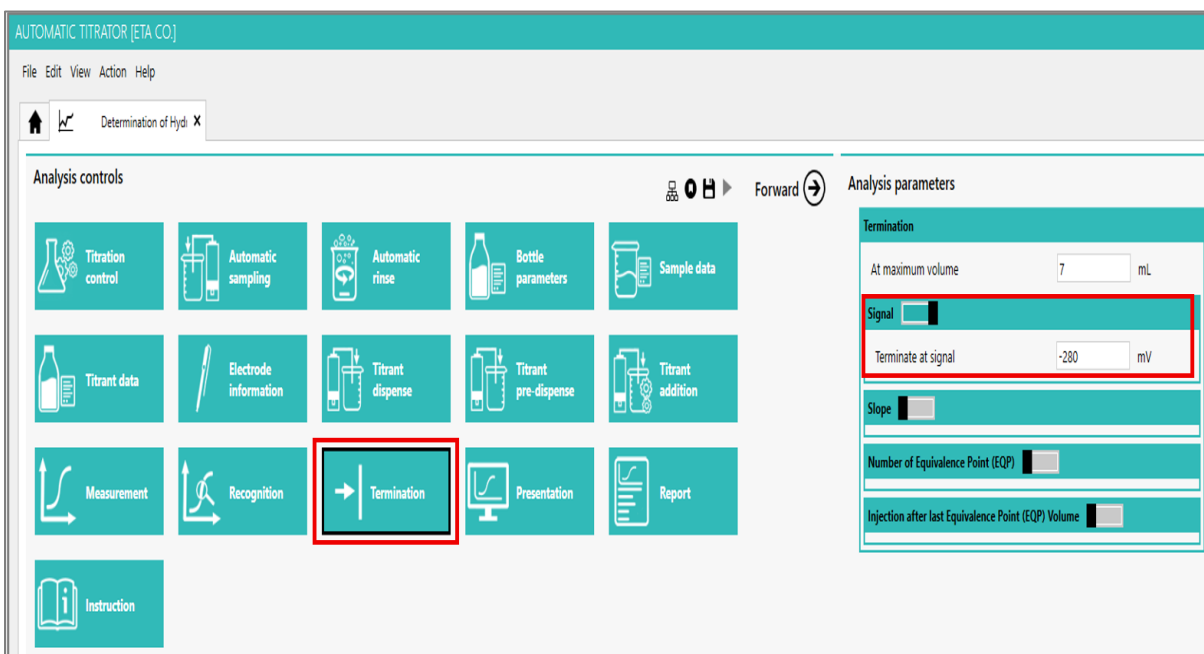
برای اینکه تیتراستور بلافاصله پس از کامل شدن منحنی S شکل و گذر از نقطه هم‌ارزی انتخاب شده (بعد از تنظیم Threshold Slope) متوقف شود و مصرف تیتراست اضافه کاهش یابد، باید پارامتر Terminate at signal را در بخش Termination تنظیم کنید.

با توجه به نمودار (شکل ۲۵)، نقطه هم‌ارزی حدود پتانسیل ۸۰- تا ۱۵۰- میلی‌ولت رخ می‌دهد و منحنی S پس از رسیدن به پتانسیل حدود ۲۸۰- میلی‌ولت کاملاً صاف می‌شود (کفه پایینی منحنی شکل می‌گیرد).



شکل ۲۱: تشخیص کفه پایینی منحنی S شکل

در نتیجه، پارامتر Terminate at signal روی مقدار ۲۸۰- میلی‌ولت تنظیم می‌گردد (شکل ۲۶). دستگاه پس از عبور از نقطه هم‌ارزی و رسیدن به این حد پتانسیل، عملیات تزریق را متوقف می‌سازد.



شکل ۲۲: تنظیمات تعیین پایان تیتراسیون (Terminate at signal)

۹- مراحل اجرایی آزمون

- نمونه برداری
 - انتخاب روش آزمون از روش‌های پیش فرض (Default Titration) در نرم افزار
 - اجرای آزمون (Play)
 - اتمام اتوماتیک آزمون و دریافت پیام تایید ذخیره سازی
 - ذخیره‌ی داده‌ها؛ در این مرحله دو فایل مجزا ایجاد می‌شود:
۱. فایل با پسوند ETA. جهت فراخوانی مجدد روش و تنظیمات در نرم افزار
 ۲. فایل PDF حاوی گزارش کامل و جزئیات آزمون

۱۰- نکات مهم قبل از اجرای آزمون

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

به روزرسانی غلظت تیترانت: وارد کردن غلظت دقیق تیترانت در نرم افزار 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 (1M)) وارد شده باشد (شکل ۲۷). عدم ثبت غلظت دقیق، مستقیماً باعث خطای محاسباتی (صحت) در نتیجه نهایی می‌شود.

ATOMATIC TITRATOR [ETA CO.]

File Edit View Action Help

Auto Method(1)_2609140824 x

Library

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

Settings

Titrant

Analyte

Solvent

Burets

Electrodes

Elec. Calibration

Automatic rinse

Bottles parameters

Drift

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
Perchloric acid	HClO4	0.1	0.1	mol/L	☒	Remove
Hydrochloric acid in 2-Propanol	HCl in 2-PrOH	0.1	0.12345	mol/L	☒	Remove
Karl fischer reagent	KF	5	4.31	mg/mL	☒	Remove
Karl Fischer reagent	KF	5	4.835	mg/mL	☒	Remove
Silver nitrate in 2-propanol	AgNO ₃ in 2-PrOH	0.01	0.01025	mol/L	☒	Remove
Sodium hydroxide	NaOH	1	0.90521	mol/L	☒	Remove
Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.1	0.1	mol/L	☒	Remove
Silver nitrate in 2-Propanol	AgNO ₃ in 2-PrOH	0.01	0.1	mol/L	☒	Remove
Sodium thiosulfate	Na ₂ S ₂ O ₃	0.01	0.0097	mol/L	☒	Remove
Silver nitrate	AgNO ₃	0.1	0.098	mol/L	☒	Remove
EDTA	EDTA	0.1	0.10101	mol/L	☒	Remove
Silver nitrate	AgNO ₃	0.05	0.05	mol/L	☒	Remove
Sodium thiosulfate	Na ₂ S ₂ O ₃	0.1	0.1003	mol/L	☒	Remove
Silver nitrate	AgNO ₃	0.01	0.0106	mol/L	☒	Remove
Silver nitrate in 2-Propanol	AgNO ₃ in 2-PrOH	0.01	0.01	mol/L	☒	Remove
Potassium hydroxide in 2-Propanol	NaOH	0.1	0.1	mol/L	☒	Remove
Silver nitrate in 2-Propanol	AgNO ₃	0.01	0.00968	mol/L	☒	Remove
Ethylenediaminetetraacetic acid	EDTA	0.1	0.02	mol/L	☒	Remove
Silver nitrate	AgNO ₃	0.01	0.0102	mol/L	☒	Remove
Sodium hydroxide	NaOH	0.02	0.02	mol/L	☒	Remove
Sodium hydroxide	NaOH	1	1.05005	mol/L	☒	Remove

شکل ۲۷: 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
gr	Sample amount unit	
0.653 gr (متغیر برای هر تست)	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
3 mV	$\Delta E(\text{set})$	
0.012 mL	$\Delta V(\text{min})$	
0.05 mL	$\Delta V(\text{max})$	
Equilibrium controlled (کنترل تعادل)	Analysis conditions	Measurement
6.5 mV	ΔE	
2 sec	Δt	
3 sec	t(min)	
40 sec	t(max)	
3000 mV/mL	Threshold slope	Recognition
Negative	Tendency	
7 mL	Maximum termination vol	Termination
% (w/w)	Concentration unit	Presentation

۱۲- فرمول استفاده شده در محاسبات

درصد خلوص وزنی-وزنی اسید هیدروکلریک از رابطه زیر به دست می آید:

$$\text{Pure HCl (\%w/w)} = [(V_{\text{EQP}}(\text{mL}) \times M_{\text{NaOH}}(\text{mol/L}) \times M_{\text{WHCl}}(\text{g/mol}) \times 100) / (W_{\text{Sample}} \times 1000)]$$

یا

$$\text{Pure HCl (\%w/w)} = \frac{V_{\text{EQP}}(\text{mL}) \times M_{\text{NaOH}}(\text{mol/L}) \times M_{\text{WHCl}}(\text{g/mol}) \times 100}{W_{\text{Sample}}(\text{g}) \times 1000}$$

توضیح پارامترها:

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

M_{NaOH} : غلظت استاندارد شده‌ی تیترانت سدیم هیدروکسید

MW_{HCl} : جرم مولکولی اسید هیدروکلریک برابر با ۳۶.۴۶ گرم بر مول

W_{Sample} : وزن نمونه اسید برداشته شده بر حسب گرم

علت وجود ضریب ۱۰۰۰ در مخرج: تبدیل حجم میلی‌لیتر (mL) به لیتر (L) است؛ تا واحد مولاریته (mol/L) ساده شود.

دستگاه از فرمول استاندارد بالا، برای محاسبه درصد خلوص استفاده می‌کند.

۱۳- ارزیابی دقت روش و حدود مجاز پذیرش

۱-۱۳- 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

۲-۱۳- 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 محصول اسید هیدروکلریک

در عیارسنجی (Assay) و تعیین درصد خلوص اسید هیدروکلریک به روش تیتراسیون حجمی اسید و باز (مطابق با استاندارد ASTM E224)، به دلیل بالا بودن غلظت ترکیب اصلی و واکنش استوکیومتری کامل، حدود پذیرش به شرح زیر اعمال می شود:

حداکثر RSD مجاز تکرارپذیری: $0.5\% \leq$ (در الزامات سخت گیرانه کنترل کیفیت QC: $0.2\% \leq$)

حد تکرارپذیری مطلق در غلظت (r): حداکثر 0.1% تا 0.15% ؛ اختلاف در درصد خلوص نهایی

دستورالعمل اقدام در صورت عدم انطباق:

در صورتی که RSD تکرارهای آنالیز خلوص اسید هیدروکلریک از مرز 0.5% عبور کند، اپراتور موظف است صحت محلول های استاندارد (مانند سدیم هیدروکسید)، کالیبراسیون بورت یا تیترا تور و روش نمونه برداری را بررسی نموده و آزمون را مجدداً تکرار نماید.

۱۴- نتایج

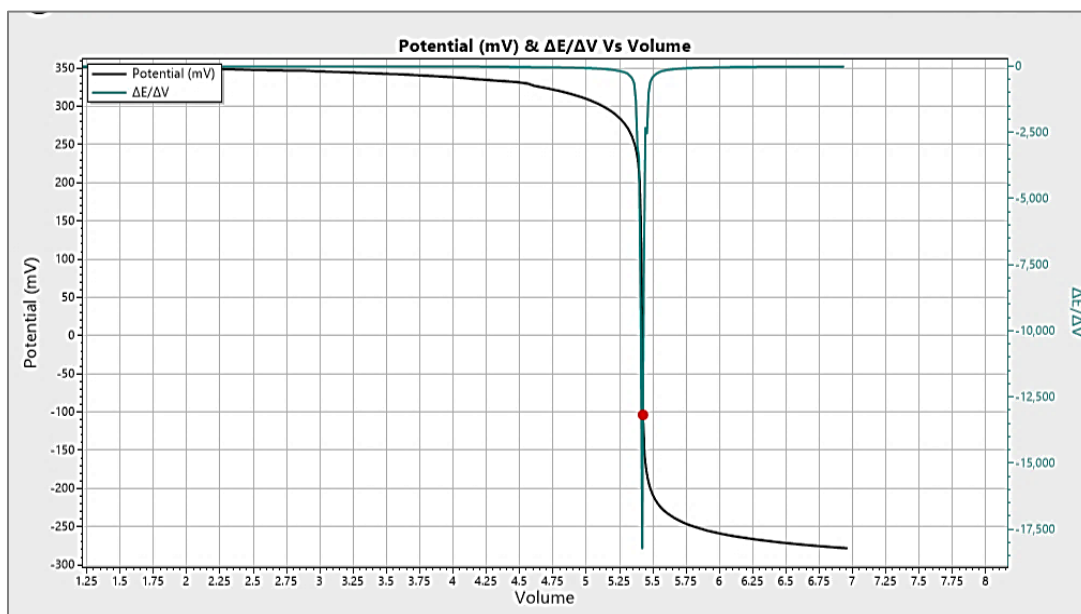
شماره تکرار	حجم نمونه (mL)	حجم مصرفی تیترا nt (mL)	درصد خلوص $(w/w)\%$
۱	۰/۶۶۲	۵/۵۱۶۱۱	۳۱/۹۰۸
۲	۰/۶۶۵	۵/۵۵۱۶۴	۳۱/۹۶۱۴۴
۳	۰/۶۷۴	۵/۶۳۶۷۳	۳۲/۰۱۷۹۸
۴	۰/۶۸۲	۵/۶۹۶۶۴	۳۱/۹۷۸۷۲
۵	۰/۶۷۵	۵/۶۶۰۳۰	۳۲/۱۰۴۲۴

۳۱/۹۹۲۶۴	میانگین
۰/۰۷۵۳۳	انحراف معیار استاندارد (SD)
۰/۲۳۵	انحراف معیار نسبی (RSD%)

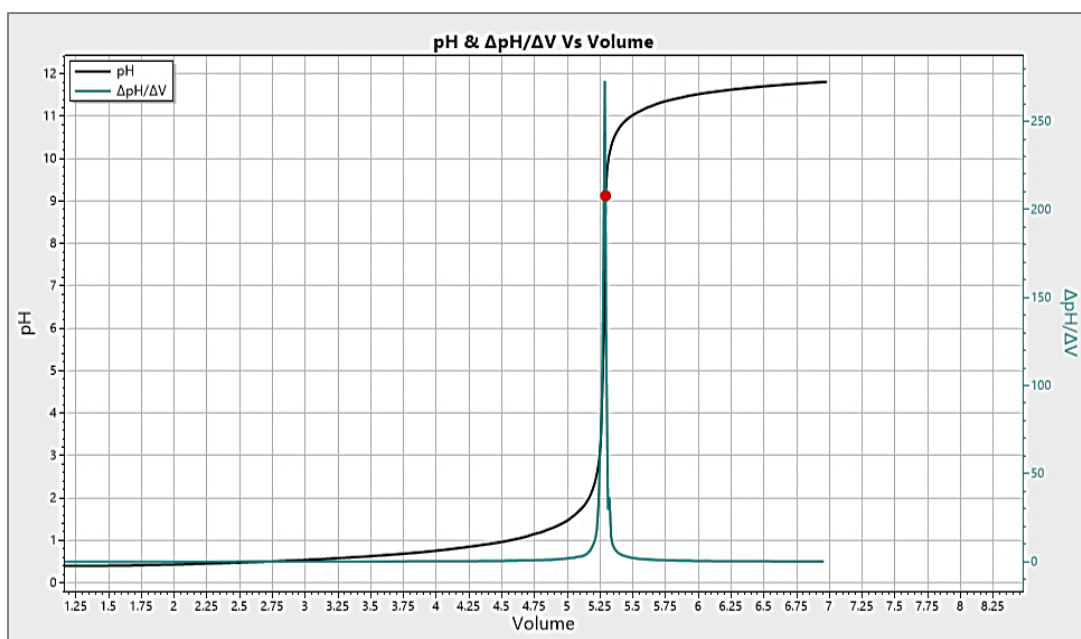
معیار پذیرش انحراف معیار نسبی (RSD) در تکرارهای یک آزمون، در آزمایش های تیتراسیون مطابق استاندارد مرجع (رجوع به قسمت قبل)، معمولاً باید زیر 0.5% درصد باشد. در این آزمایش، مقدار RSD کمتر از این حد است، بنابراین نتایج کاملاً قابل قبول و معتبر هستند.

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



شکل ۲۴: 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 ۲۸ و ۲۹). 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 ۲۸) و pH (شکل ۲۹) 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 ۲۸) و تغییرات سیگنال pH نسبت به حجم مصرفی $\left(\frac{\Delta pH}{\Delta V}\right)$ (شکل ۲۹)، 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 (خشتی 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- تأخیر در رقیق سازی

هیدروکلریک اسید فرار است. ریختن اسید در بشر و تأخیر در اضافه کردن آب به آن، باعث فرار سریع بخارات HCl به محیط می شود. این امر منجر به کاهش کاذب درصد خلوص محاسبه شده در نتایج خواهد شد. (آب مقطر باید بلافاصله پس از توزین، جهت ایجاد تله ی آبی به بشر اضافه شود).

۱۶-۱-۲- خیس بودن ظروف توزین

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

۱۶-۱-۳- چسبیدن قطرات اسید به دیواره ها

اگر هنگام توزین، قطرات اسید به دیواره های بالایی بشر بچسبند و هنگام اضافه کردن آب مقطر شسته نشوند، در واکنش با تیتранت شرکت نکرده و حجم مصرفی تیتранت به اشتباه کمتر از مقدار واقعی ثبت می شود. حتماً آب مقطر را به صورت دورانی روی دیواره ها بریزید تا تمام اسید وارد فاز آبی شود.

۱۶-۱-۴- 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.



۱۶-۱-۵- هم‌زدن نامناسب (Stirring Speed)

سرعت هم‌زن مغناطیسی باید به گونه‌ای باشد که یک گرداب ملایم ایجاد کند تا واکنش به سرعت به تعادل برسد. اما اگر سرعت بیش از حد بالا باشد، حباب‌های هوا وارد محلول شده و با برخورد به غشای الکتروود، باعث نوسان در خوانش پتانسیل می‌گردند.

۱۶-۱-۶- آلودگی تداخل نمونه‌ها و تمیزی 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.

۱۶-۱-۷- خوردگی 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.

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

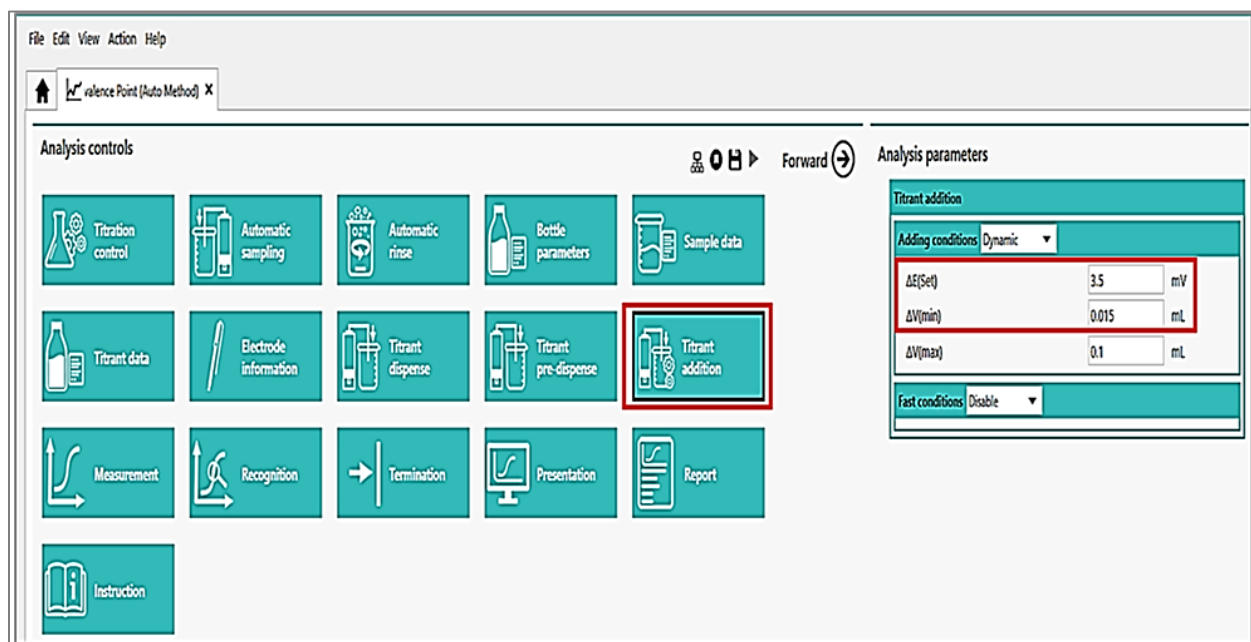
۱۶-۲-۱- تنظیم اشتباه پارامتر Tendency

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}

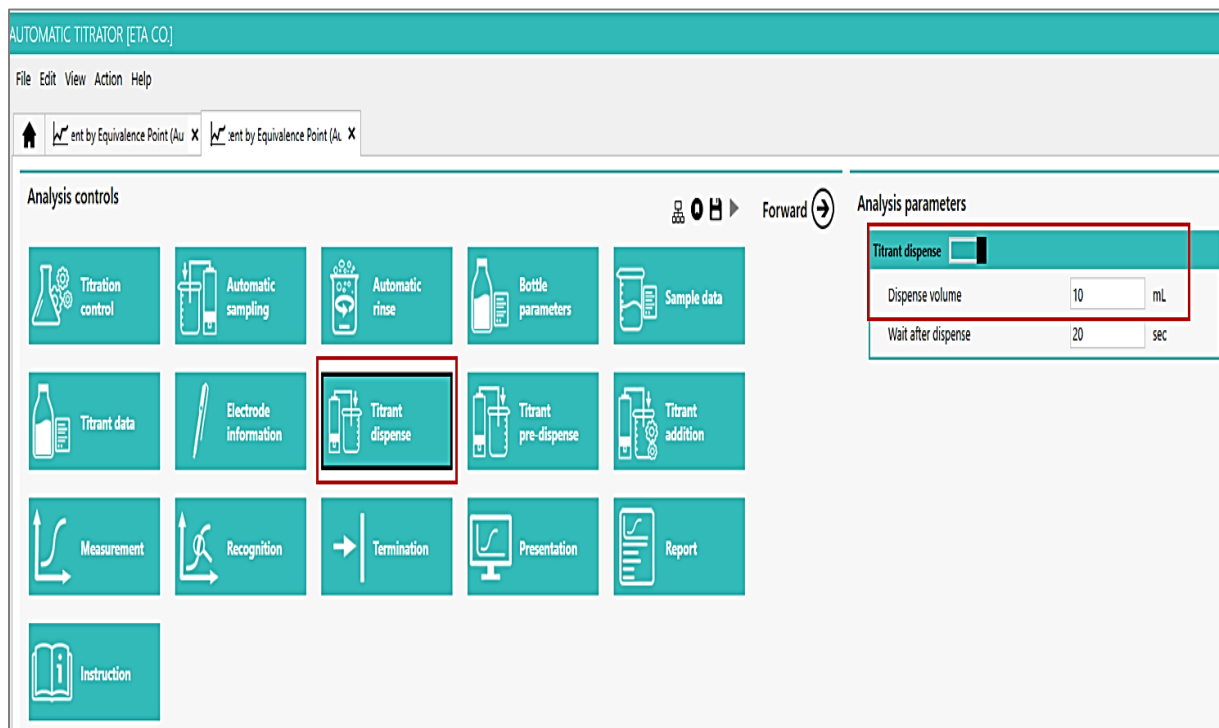
اگر مقدار تنظیم اولیه حد آستانه (Threshold) پایین بود اما دستگاه پیک یا نقطه‌ی هم‌ارزی نشان نمی‌دهد؛ یکی از دلایل می‌تواند عدم توانایی الکتروود در تشخیص رزولوشن یعنی عدد وارد شده برای ΔV_{min} باشد. در چنین مواقعی باید مقدار عددی این پارامتر را افزایش دهید (شکل ۳۰).



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

۱۶-۲-۳ - عدم تناسب مقدار نمونه (Sample Size)

یکی از دلایل اصلی پیدا نشدن نقطه هم‌ارزی، برداشتن مقدار بسیار کمی از نمونه است. اگر اسید توزین شده کم باشد، حجم تیترانت مصرفی ناچیز خواهد بود. در نتیجه، جهش پتانسیل ضعیف بوده و در میان نویزهای ابتدای آزمایش گم می‌شود. راه‌حل در صورت بروز این مشکل و کوتاه بودن منحنی، باید وزن بیشتری از اسید (مثلاً به جای ۰.۶ گرم، حدود ۲ گرم) بردارید تا تیتراسیون در حجم بالاتری از تیترانت رخ دهد و پیک مشتق (جهش منحنی) بسیار واضح‌تر و تیزتر تشکیل گردد. در این حالت حجم تیترانت مصرف شده در نقطه‌ی هم‌ارزی به طبع بالاتر می‌رود و در این حالت، برای ابتدای تیتراسیون، میتوان از مستطیل Dispense استفاده کرد (شکل ۳۱). (به این گونه عمل میکند که در ابتدای آزمایش بر اساس عدد وارد شده (به فرض ۱۰ میلی‌لیتر) تزریق میکند. سپس ادامه‌ی روند آزمایش را طی می‌کند.)



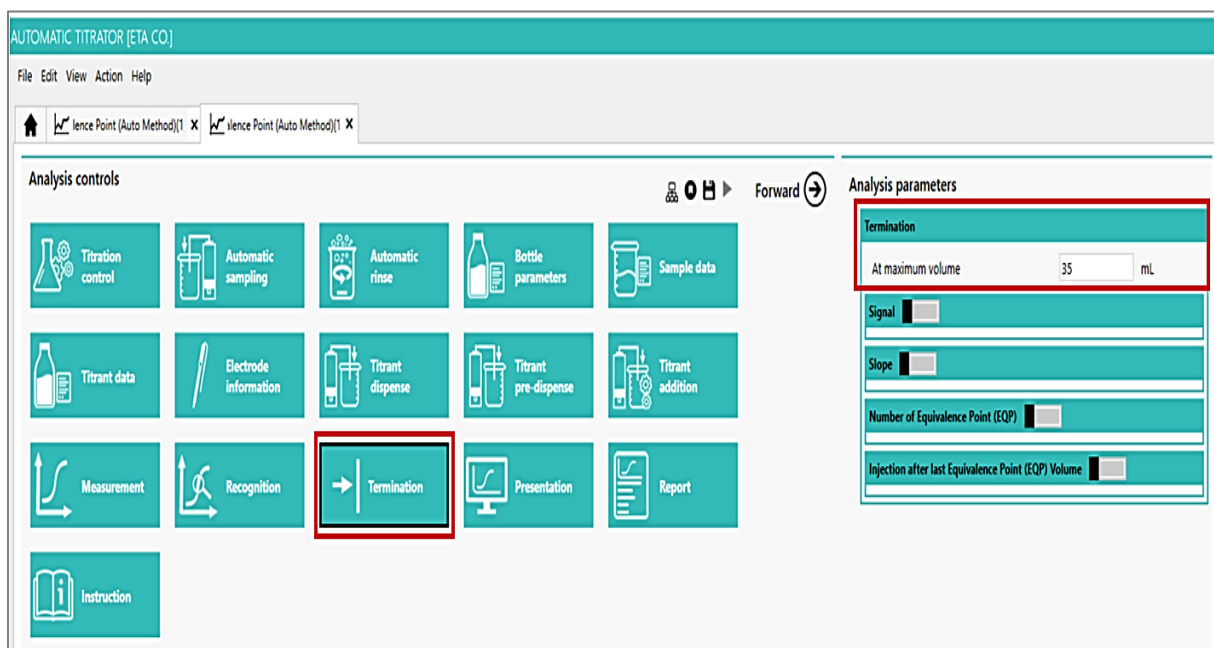
شکل ۳۱: تنظیمات مستطیل تزریق Dispense

نکته مهم در صورت افزایش مقدار نمونه:

چنانچه مقدار نمونه را بیشتر برداریم (مثلاً به جای ۰.۶ گرم، حدود ۱.۵ الی ۲ گرم)، حجم تیرانت مورد نیاز برای رسیدن به نقطه هم‌ارزی نیز به همان نسبت افزایش می‌یابد. در این حالت، اگر از قابلیت تزریق اولیه (Dispense Volume) مثلاً به میزان ۱۰ میلی‌لیتر استفاده می‌شود، به‌طبع حتماً باید پارامتر حداکثر حجم پایان (At maximum volume) در مستطیل Termination اصلاح و بزرگتر تنظیم شود.

قاعده تنظیم:

مقدار At maximum volume باید ۲ تا ۳ برابر حجم وارد شده در Dispense (یا متناسب با ۲ تا ۳ برابر عدد وارد شده برای حجم پیش‌بینی شده) لحاظ گردد (مطابق شکل ۳۲) تا دستگاه پیش از اتمام کامل واکنش و شناسایی نقطه هم‌ارزی، دچار خطای توقف حجمی نشود.



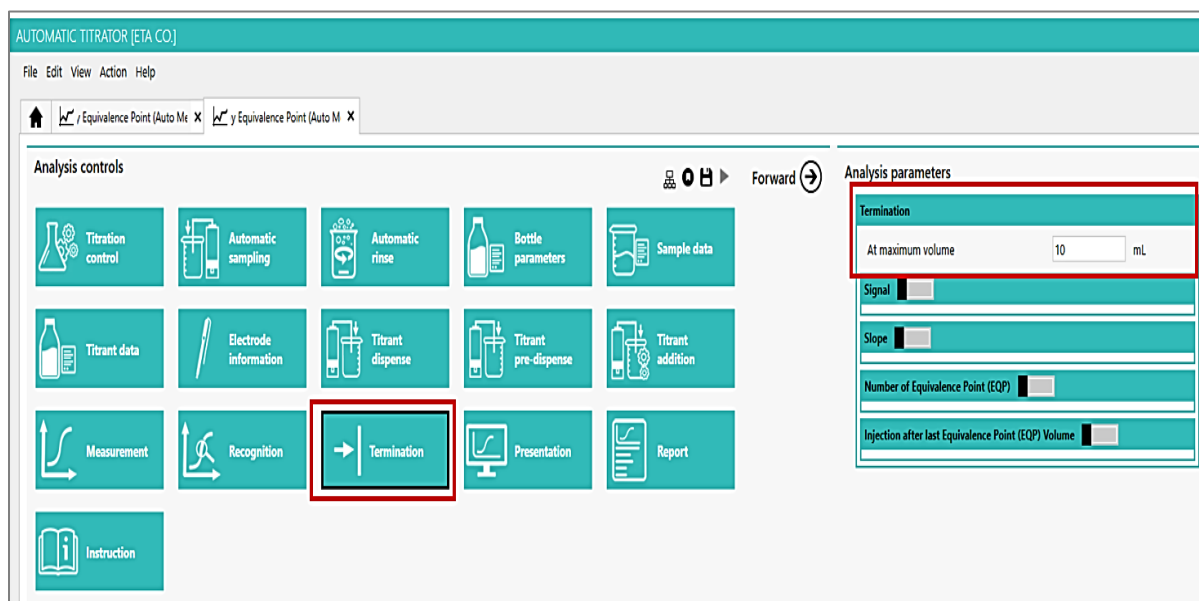
شکل ۲۵: تنظیم شرط توقف بر اساس حداکثر حجم (At Maximum Volume) - تعریف حد مجاز مصرف تیترانت

۱۶-۲-۴- 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.

۱۶-۲-۵- محدودیت در حجم پایان (Max Termination Volume)

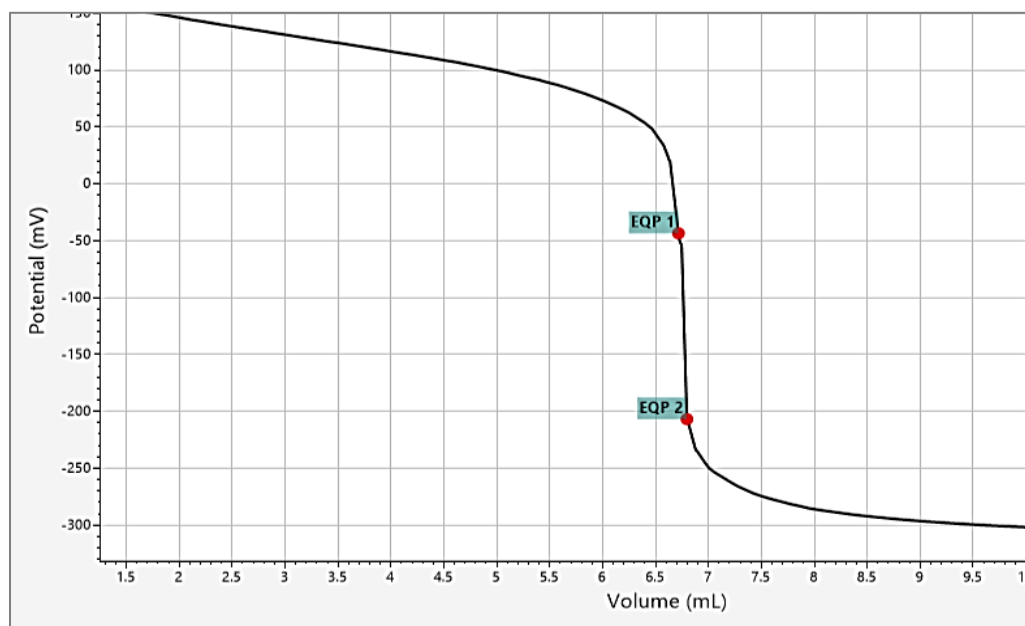
اگر اسید بیشتری وزن کرده باشید اما این پارامتر را روی عدد کوچکی (مثلاً ۱۰ میلی‌لیتر) تنظیم کرده باشید، دستگاه پیش از رسیدن به نقطه هم‌ارزی متوقف می‌شود و خطای پایانِ حجم تزریق تیترانت قبل از رسیدن به نقطه‌ی هم‌ارزی رخ می‌دهد. این پارامتر باید همواره کمی بیشتر از حجم مورد انتظار تیتراسیون تا نقطه‌ی هم‌ارزی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



شکل ۲۶: تنظیمات حجم پایان آنالیز (Max Termination Volume) - تعیین سقف حجم مصرفی کلی تیتراسیون

۱۶-۲-۶ - خطای کربنات ناشی از وجود CO_2

محلول تیترانت هیدروکسید سدیم (NaOH) پایدار نیست و به سرعت دی‌اکسید کربن (CO_2) موجود در هوای اطراف را جذب کرده و به سدیم کربنات (Na_2CO_3) تبدیل می‌شود. این پدیده علاوه بر تغییر غلظت و فاکتور تیترانت، باعث ایجاد دو نقطه هم‌ارزی (تعدد پیک) در نمودار تیتراسیون اسید قوی می‌شود (شکل ۳۴).



شکل ۲۷: 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 ۳۵: 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.

۱۶-۲-۷- خشک شدن یا نگهداری غیراصولی الکترود

الکترود pH به هیچ‌وجه 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) الکترود می‌گردد. حباب شیشه‌ای الکترود 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 الکترود در محلول KCl نگهداری شود، در این حالت یون پتاسیم به غشای بیرونی الکترود برخورد کرده و باعث کندشدن پاسخ‌دهی الکترود می‌شود.

۱۶-۲-۸- کهنگی الکترود و کند شدن زمان پاسخ‌دهی (Response Time)

الکترودهای 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) الکترود می‌گردد.

در صورتی که الکتروود کند شده باشد، واکنش نشان دادن آن با تأخیر همراه است یعنی سرعت رسیدن به تعادل کم شده و زمان انجام تیتراسیون طولانی می شود. اگر دستگاه با سرعت معمولی تیترانت را تزریق کند، پیش از آنکه الکتروود مقدار واقعی پتانسیل یا pH را ثبت کند، قطره بعدی اضافه می شود. این امر منجر به رد شدن از نقطه هم‌ارزی (از دست دادن نقطه‌ی هم‌ارزی)، پهن شدن منحنی تیتراسیون و ایجاد خطای محاسباتی در حجم مصرفی می شود. الکتروود 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- فرار بودن اسید: اگر پس از توزین اسید، اضافه کردن آب مقطر به تأخیر بیفتد، بخارات HCl تبخیر شده و درصد خلوص به صورت کاذب کم می‌شود (خطای منفی). حتماً آب مقطر را فوراً اضافه کنید تا «تله آبی» تشکیل شود.
- ۲- خیس بودن ظروف: اگر بشر یا قطره‌چکان شما از قبل خیس باشد، وزن صفر ترازو دچار خطا شده و محاسبات استوکیومتری به هم می‌ریزد.
- ۳- چسبیدن قطرات به دیواره‌ها: اگر قطرات اسید به دیواره‌های بالایی بشر بچسبند و با آب شسته نشوند، در واکنش شرکت نمی‌کنند. حتماً آب مقطر را به صورت دورانی روی دیواره‌ها بریزید.
- ۴- 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.
- ۵- 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- مقدار نمونه بسیار کم است: اگر اسید بسیار کمی وزن کرده باشید، حجم تیترانت مصرفی ناچیز خواهد بود و جهش پتانسیل در میان نویزهای ابتدای کار گم می‌شود. راه‌حل: وزن بیشتری از اسید (مثلاً از ۰.۶ گرم به ۱.۵ گرم) بردارید تا منحنی واضح‌تر و جهش تیزتری ایجاد شود.

۲- 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.

۳- 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).

۴- 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.

۵- 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 نشان‌دهنده‌ی افت کیفیت در سنسور یا تیترانت است:

۱- **جذب CO₂ 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 (NH₄Cl 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- در نرم‌افزار ETA-106، چرا کادر وارد کردن وزن نمونه (Sample Amount) غیرفعال است؟

پاسخ: در مستطیل Sample Data پارامتری به نام Use Prep Sample وجود دارد. اگر این گزینه روشن (ON)

باشد، نرم‌افزار فرض می‌کند که شما از محلول‌های پیش‌ساخته‌ی حجمی استفاده می‌کنید و کادر وزن را قفل می‌کند. برای

وارد کردن مستقیم وزن اسید (مثلاً ۰.۶۵۳ گرم)، حتماً باید این گزینه را غیرفعال (OFF) کنید.



۱۸-۷- آیا می توان برای رقیق سازی ۵ میلی لیتر اسید در بشر، به جای ۵۰ میلی لیتر آب مقطر از ۱۰۰ میلی لیتر

استفاده کرد؟

پاسخ: بله. افزودن آب مقطر صرفاً برای غوطه ور شدن کامل سنسور الکتروود انجام می شود. آب خشی، تعداد مول های اسید را تغییر نمی دهد و در نتیجه تغییری در حجم تیترانت مصرفی (و محاسبه درصد خلوص) ایجاد نمی کند. با این حال، افزودن بیش از حد آب باعث می شود تغییرات پتانسیل (جهش منحنی) کمی ملایم تر شود، لذا حفظ یک حجم ثابت (مثلاً ۵۰ میلی لیتر) در تمام تکرارها توصیه می شود.