



تعیین غلظت دقیق (استانداردسازی) سدیم هیدروکسید ۰.۱ مولار، به روش تیتراسیون

پتانسیومتری با دستگاه تیترا تور اتوماتیک مدل ETA-106

- ۱- معرفی آنالیز استانداردسازی (تعیین غلظت) سدیم هیدروکسید ۰.۱ مولار _____ ۳
- ۲- تیتراسیون با دستگاه تیترا تور اتوماتیک _____ ۳
- ۳- مراجع و استانداردهای معتبر _____ ۴
- ۴- مفهوم نقطه هم‌ارزی و نحوه شناسایی آن _____ ۴
- ۴-۱- منحنی تیتراسیون سیگنال بر حسب تیرانت 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 تیتراسیون اندازه‌گیری درصد خلوص هیدروکلریک اسید تجاری _____ ۷
- ۶- مواد شیمیایی و تجهیزات استفاده شده _____ ۸
- ۷- آماده‌سازی نمونه _____ ۸
- ۸- مفاهیم پارامترهای دستگاه و چگونگی تنظیم آن‌ها _____ ۹
- ۸-۱- تنظیمات کنترل تیتراسیون (Titration Control Parameters) _____ ۱۰
- ۸-۲- داده‌های نمونه (Sample Data) _____ ۱۱
- ۸-۳- تنظیمات اطلاعات تیرانت (Titrant Data) _____ ۱۴
- ۸-۴- انتخاب واحد اندازه‌گیری (mV یا pH) _____ ۱۴
- ۸-۵- تنظیم پارامتر جهت‌گیری (Tendency) _____ ۱۵
- ۸-۶- آستانه شناسایی نقطه هم‌ارزی (Threshold) _____ ۱۷
- ۸-۷- کنترل دینامیک تزریق (Titrant Addition) _____ ۱۹
- ۸-۸- تنظیمات حالت سریع (Fast Mode) _____ ۲۲
- ۸-۹- تعیین پایان تیتراسیون (Terminate at signal) _____ ۲۷
- ۹- مراحل اجرایی آزمون _____ ۲۸
- ۱۰- تنظیمات پارامترهای دستگاه _____ ۲۹
- ۱۱- فرمول استفاده‌شده در محاسبات _____ ۲۹
- ۱۲- ارزیابی دقت روش و حدود مجاز پذیرش _____ ۳۰
- ۱۲-۱- هدف و مبانی محاسباتی _____ ۳۰



- ۳۰- ۲-۱۲ حد تکرارپذیری (Repeatability Limit - r) _____
- ۳۱- ۳-۱۲ حد مجاز اختصاصی برای تعیین غلظت (Molarity) اسیدهای رقیق _____
- ۳۱- ۱۳- نتایج _____
- ۳۲- ۱۴- منحنی تیراسیون و تفسیر آنها _____
- ۳۴- ۱۵- نکات آموزشی _____
- ۳۴- ۱-۱۵ عواملی که باعث عدم تکرارپذیری نتایج و ایجاد خطاهای فاحش می‌شوند؟ _____
- ۳۴- ۱-۱-۱۵ رطوبت موجود در استاندارد اولیه (KHP) _____
- ۳۵- ۲-۱-۱۵ خیس بودن ظروف توزین _____
- ۳۵- ۳-۱-۱۵ چسبیدن قطرات روی دیواره‌ها _____
- ۳۵- ۴-۱-۱۵ وجود حباب در مسر تزریق _____
- ۳۵- ۵-۱-۱۵ هم‌زدن نامناسب (Stirring Speed) _____
- ۳۵- ۶-۱-۱۵ آلودگی تداخل نمونه‌ها و تملری الکترود _____
- ۳۵- ۷-۱-۱۵ خوردگی الکترود شیشه‌ای _____
- ۳۶- ۲-۱۵ عواملی که باعث عدم یافس یا تعدد نقطه‌ی هم‌ارزی می‌شوند؟ _____
- ۳۶- ۱-۲-۱۵ تنظیم اشتباه پارامتر Tendency _____
- ۳۶- ۲-۲-۱۵ در نظر نگرفتن رزولوشن یا ΔV_{min} _____
- ۳۷- ۳-۲-۱۵ تنظیم اشتباه حد آستانه (Threshold) _____
- ۳۷- ۴-۲-۱۵ محدودیت در حجم پایان (Max Termination Volume) _____
- ۳۷- ۵-۲-۱۵ خطای کربنات ناسی از وجود CO_2 _____
- ۳۹- ۶-۲-۱۵ خشک شدن یا نگهداری غراصولی الکترود _____
- ۳۹- ۷-۲-۱۵ کهنگی الکترود و کند شدن زمان پاسخ‌دهی (Response Time) _____
- ۳۹- ۱۶- نکات ایمنی _____
- ۳۹- ۱۷- سوالات متداول _____
- ۳۹- ۱-۱۷ چرا بس تکرارهای مختلف آزمایش، اختلاف وجود دارد و نتایج تکرارپذیر نیستند (RSD بالا است)؟ _____
- ۴۰- ۲-۱۷ چرا خطای عدم یافس نقطه هم‌ارزی رخ داده می‌شود؟ _____
- ۴۱- ۳-۱۷ چرا دستگاه نقطه‌ی پایان را زودتر از موعد و روی یک نوسان کوچک (نویز) ثبت می‌کند؟ _____
- ۴۱- ۴-۱۷ چرا گراف رسم شده توسط دستگاه صاف نیست و نوسانات شدید (نویز) دارد؟ _____
- ۴۱- ۵-۱۷ چرا در نقطه هم‌ارزی، شیب منحنی کند است و جهش تری (پیک واضحی) ندارم؟ _____
- ۴۲- ۶-۱۷ بهترین روش برای نگهداری الکترود شیشه‌ای چیست تا خراب نشود؟ _____
- ۴۲- ۷-۱۷ آیا می‌توان در بسر، به جای ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر از ۱۰۰ میلی‌لیتر استفاده کرد؟ _____



۱- معرفی آنالیز استانداردسازی (تعیین غلظت) سدیم هیدروکسید ۰.۱ مولار

محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) یکی از پرکاربردترین تیترانت‌های بازی در صنایع مختلف، آزمایشگاه‌های شیمیایی، داروسازی و کنترل کیفیت می‌باشد. با این حال، NaOH به دلیل جذب شدید رطوبت و واکنش سریع با دی‌اکسید کربن (CO_2) موجود در هوا، یک ماده‌ی ناپایدار محسوب شده و نمی‌توان از آن مستقیماً به عنوان استاندارد اولیه (Primary Standard) استفاده کرد.

بنابراین، پیش از استفاده از این محلول در هرگونه آنالیز کمی، آگاهی از غلظت دقیق (Exact Molarity یا Titer) آن کاملاً حیاتی است. تعیین غلظت دقیق این محلول‌ها با استفاده از یک استاندارد اولیه بسیار پایدار نظیر پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) انجام می‌پذیرد.

در این فایل آموزشی، غلظت دقیق محلول سدیم هیدروکسید (با غلظت اسمی ۰.۱ مولار) به روش تیتراسیون پتانسیومتری با دستگاه تیترا تور اتوماتیک مدل ETA-106 اندازه‌گیری می‌شود. استفاده از سنسورهای الکتروشیمیایی به جای شناساگرهای رنگی چشمی، خطای دید را حذف کرده و دقت تعیین غلظت را تا چهار رقم اعشار تضمین می‌کند.

۲- تیتراسیون با دستگاه تیترا تور اتوماتیک

در روش تیتراسیون با دستگاه تیترا تور اتوماتیک، به مانند روش‌های کلاسیک، در ابتدای تیتراسیون که از نقطه هم‌ارزی فاصله حجمی وجود دارد، گام‌های تزریق نسبتاً بزرگی طی می‌شود تا در زمان صرفه‌جویی گردد. با نزدیک شدن به نقطه هم‌ارزی، مقدار حجم‌های تزریق بسیار کاهش یافته و این مقادیر حتی به ۰.۰۱ میلی‌لیتر نیز می‌رسد که با توجه به حجم بسیار کم تزریق، باعث بهبود صحت و تکرارپذیری در نتایج آنالیز می‌گردد. این روش تزریق در دستگاه‌های تیترا تور اتوماتیک به عنوان روش تزریق دینامیک (Dynamic) مطرح می‌گردد.

همچنین علاوه بر موارد ذکر شده در بهبود صحت و دقت آنالیز غلظت‌سنجی، دستگاه تیترا تور اتوماتیک مدل ETA-106، امکان ثبت داده‌های تیتراسیون، تحلیل‌های آماری (در صورتی که کاربر درخواست انجام چندین آزمون تکراری را داشته باشد که به صورت متوالی توسط دستگاه انجام گیرد)، بررسی آفلاین داده‌های تیتراسیون، قابلیت بررسی آنالیزهای انجام شده، حذف خطاها، قابلیت ویرایش و غیره را داراست که این موارد در تیتراسیون‌های دستی غیرممکن است.

بنابراین با توجه به موارد ذکر شده، پیشنهاد می‌شود که به جای تیتراسیون دستی، از دستگاه تیترا تور اتوماتیک استفاده شود.

۳- مراجع و استانداردهای معتبر

طراحی روش، نحوه نمونه‌برداری و رویکرد تحلیلی ارائه‌شده در این فایل آموزشی، بر اساس تلفیقی از دستورالعمل‌های دستگاهی و استانداردهای معتبر ملی و بین‌المللی تدوین گردیده است. به طور ویژه، برای تطبیق الزامات کیفی، محاسبات آماری و روش‌های آماده‌سازی، از مراجع زیر بهره‌گیری شده است:

۱- استانداردهای ملی ایران (ISIRI):

- استاندارد ملی ایران شماره ۲۵۳۰: هیدروکسید سدیم برای مصارف صنعتی - روش تعیین درجه خلوص.
- استاندارد ملی ایران شماره ۳۶۴: هیدروکسید سدیم صنعتی - ویژگی‌ها.
- استاندارد ملی ایران شماره ۲۵۲۹: هیدروکسید سدیم صنعتی - نمونه‌برداری.

۲- استانداردهای بین‌المللی (ASTM و ISO):

- استاندارد ASTM E200، از این استاندارد مرجع، جهت استخراج دستورالعمل‌های دقیق محلول‌سازی، خشک کردن استاندارد اولیه (KHP) و همچنین استخراج حدود مجاز تکرارپذیری در غلظت‌سنجی استفاده شده است.
- استاندارد ASTM E180: جهت استخراج فرمول‌های ارزیابی دقت و محاسبه حد تکرارپذیری
- استاندارد ASTM E691 - 18: اصول اجرای مطالعات بین‌آزمایشگاهی برای تعیین دقت روش‌های آزمون
- استاندارد ISO 979: سدیم هیدروکسید برای مصارف صنعتی - روش عیارسنجی

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 (تیترونده) 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 NaOH) با افزودن مقدار ناچیزی از تیترانت (در این مثال KHP) تغییرات ناگهانی و شدیدی در پتانسیل الکتریکی محلول (mV) یا معیارهای مرتبط با آن (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 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.

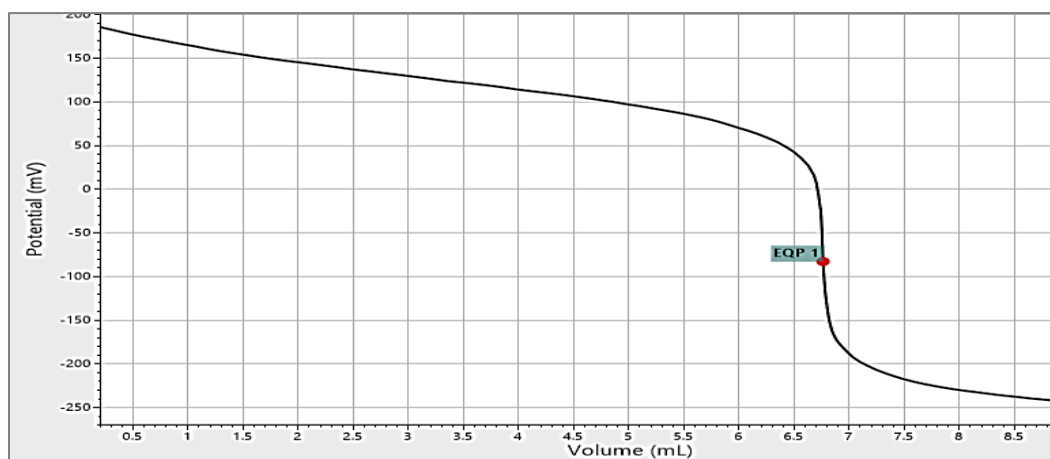
۴-۱- منحنی تیتراسیون سیگنال بر حسب تیرانت اضافه شده (نمودار S-شکل (سیگموئیدی))

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 مصرفی آورده شده که نموداری به شکل حرف S (منحنی سیگموئیدی) ایجاد می کند. در این نمودار پتانسیل اندازه گرفته شده روندی نزولی دارد.

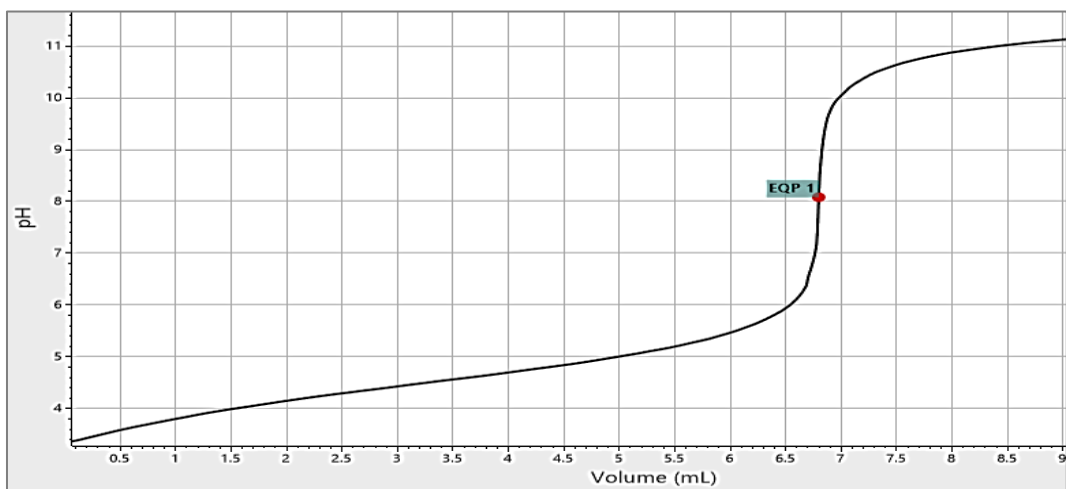
در مقابل، در شکل ۲ سیگنال بر حسب pH اندازه گیری شده است و منحنی تغییرات pH بر حسب حجم تیرانت مصرفی، دارای حالت صعودی است. لازم به ذکر است که pH و پتانسیل الکتریکی (mV) با یکدیگر رابطه عکس دارند و همین امر علت صعودی بودن یکی و نزولی بودن دیگری است.

در واکنش های اسید و باز قوی یا استاندارد سازی با KHP، این منحنی در ابتدا شیب ملایمی دارد، اما با نزدیک شدن به نقطه هم ارزی، ناگهان افت (یا صعود) بسیار شدیدی پیدا می کند.

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)

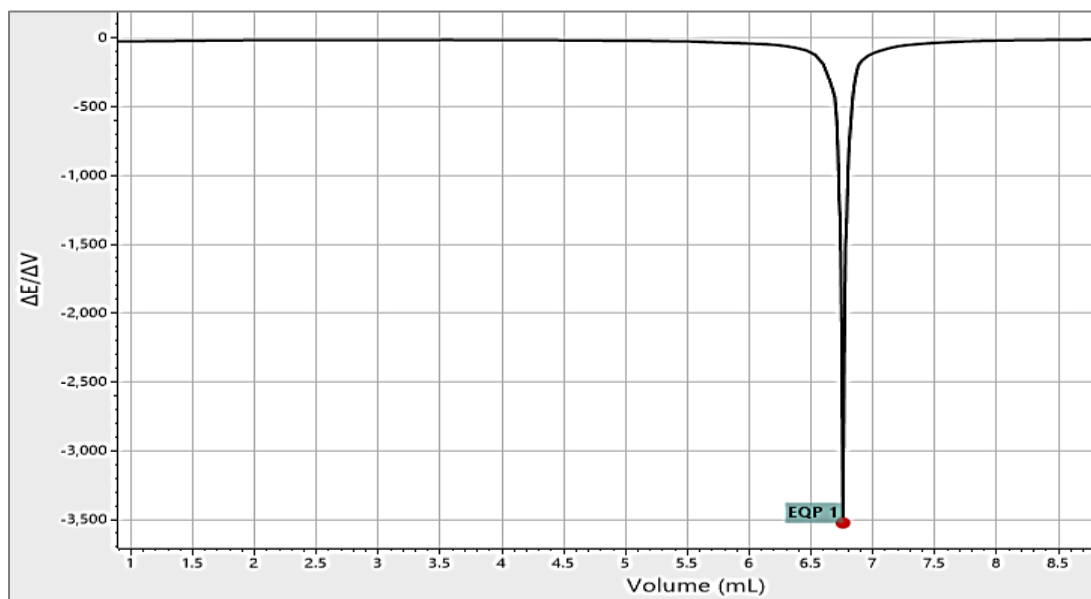


شکل ۲: منحنی pH سنجی تیتراسیون - نمودار تغییرات pH بر حسب حجم تیترانت مصرفی (mL)

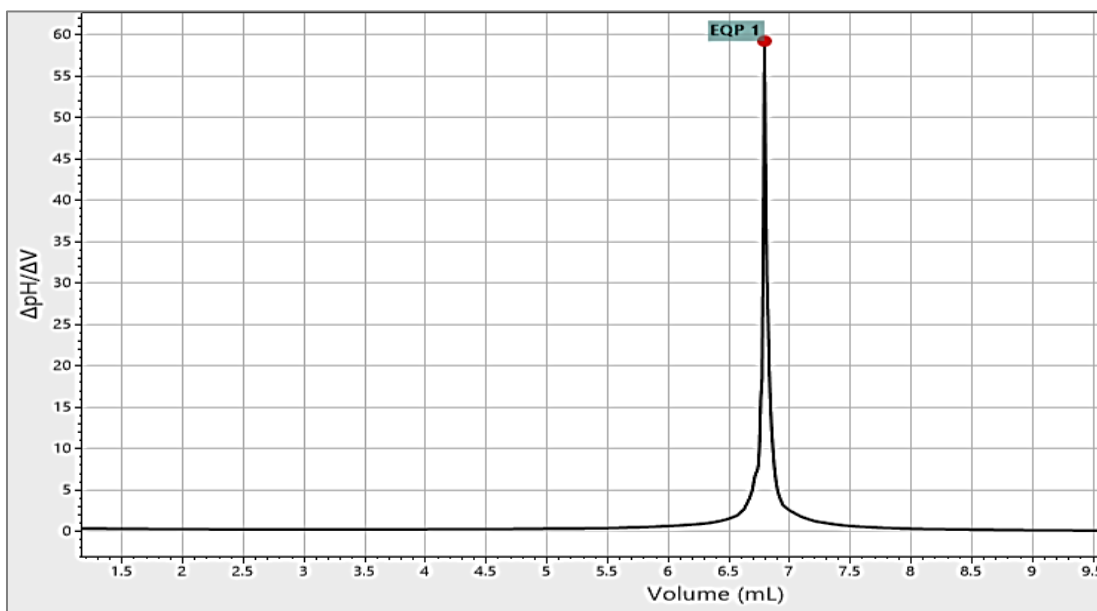
۴-۲- منحنی مشتق اول ($\frac{\Delta E}{\Delta V}$ یا $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$)

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.



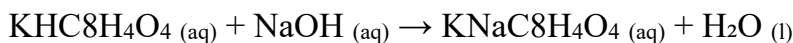
شکل ۳: نمودار مشتق اول سیگنال (نزولی) - تعیین دقیق نقطه هم‌ارزی در منحنی‌های افت سیگنال



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 پایه‌ی واکنش‌های استوکیومتری انجام می‌شود. این آزمایش، بر پایه‌ی واکنش خنثی‌سازی استوکیومتری بین یک اسید ضعیف، پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) به عنوان استاندارد اولیه و یک باز قوی، سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان تیرانت انجام می‌شود:



این واکنش ساده، پایه‌ی محاسبات تعیین غلظت NaOH است. نکته‌ی مهم آن است که نسبت مولی واکنش یک به یک است؛ یعنی هر مول KHP دقیقاً با یک مول NaOH واکنش می‌دهد. بنابراین، با دانستن وزن دقیق KHP و یافتن حجم مصرفی تیترانت در نقطه هم‌ارزی، می‌توان غلظت دقیق و واقعی تیترانت را بر اساس قوانین استوکیومتری محاسبه نمود. در این واکنش، به دلیل تفکیک کامل، جهش پتانسیل در نقطه هم‌ارزی (Equivalence Point - EQP) با افزودن کسری از قطره‌ی تیترانت، بسیار شدید و دارای شیب زیادی (sharp) است.

۶- مواد شیمیایی و تجهیزات استفاده شده

استاندارد اولیه: پودر جامد پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) با خلوص ۹۹.۵٪

محلول تیترانت: محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) با غلظت تقریبی ۰.۱ مولار

حلال: آب مقطر دیونیزه

ظرف برای ساخت محلول تیترانت: بالن ژوژه‌ی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر

دستگاه تیترا تور پتانسیومتری اتوماتیک: مدل ETA-106 ساخت شرکت ابتکار تجهیز آزما، با رزولوشن ۰.۰۰۰۰۰۴

استپ (step) به ازای یک بورت

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

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

۷- آماده‌سازی نمونه

برای انجام آزمون، مقدار مشخصی از سدیم هیدروکسید (NaOH) (طبق محاسبه‌ی استوکیومتری) با ترازو توزین شده و به بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی‌لیتری جهت ساخت محلول، منتقل می‌گردد و تا خط نشانه، آب مقطر ریخته می‌شود (به حجم رسانده می‌شود).

محاسبات استوکیومتری برای تهیه محلول ۰.۱ سدیم هیدروکسید (NaOH) از اسید غلیظ تجاری (با درصد

خلوص ۹۵٪ و جرم مول $\frac{g}{mol}$ ۴۰ در ۱ لیتر آب:

$$\text{NaOH gr} = 1000 \text{ ml H}_2\text{O} \times \frac{0.1 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{40 \text{ gr NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{100 \text{ gr NaOH}}{95 \text{ gr NaOH}} = 4.2105 \text{ gr}$$



برخلاف آنالیز نمونه‌های مجهول، در فرآیند استانداردسازی (Standardization)، آماده‌سازی صحیح ماده استاندارد اولیه (KHP) نقشی کلیدی در صحت نتایج دارد:

۱- **خشک کردن استاندارد اولیه (مطابق با ASTM E200):** پودر KHP جاذب رطوبت است. پیش از توزین، حتماً باید این پودر به مدت حداقل ۲ ساعت در آون با دمای ۱۰۵ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و سپس در دسیکاتور خنک گردد. عدم رعایت این مورد باعث می‌شود وزن رطوبت به اشتباه به عنوان وزن KHP لحاظ شده و غلظت تیترانت کمتر از حد واقعی محاسبه گردد. (حتماً پودر KHP در هاون چینی کاملاً کوبیده‌شود)

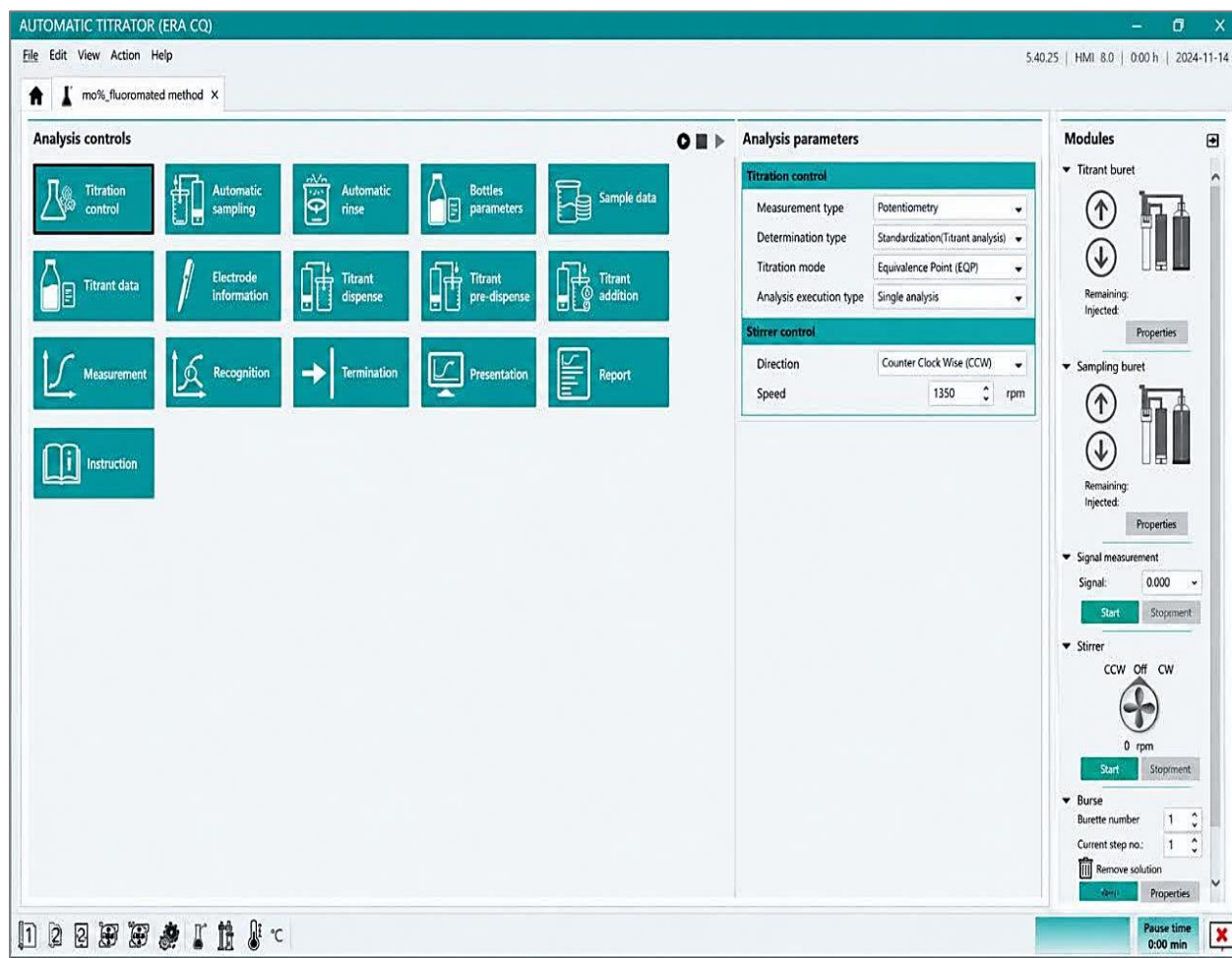
۲- **توزین نمونه:** برای آنکه حجم مصرفی تیترانت (۰.۱ مولار) در یک محدوده‌ی بهینه (حدود ۷ میلی‌لیتر) قرار گیرد، بر اساس محاسبات استوکیومتری، حدود ۱.۴۳۶ گرم KHP به دقت روی ترازوی آنالیتیکال توزین شده و به بشر تیتراسیون منتقل می‌گردد. محاسبات استوکیومتری برای تهیه محلول پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) (با درصد خلوص ۹۹.۵٪ و جرم مول $204.22 \frac{g}{mol}$) (فرض: مصرف تیترانت، در نقطه‌ی هم‌ارزی در محدوده‌ی ۷ میلی‌لیتر باشد):

$$\text{KHP gr} = 7 \text{ ml NaOH} \times \frac{0.1 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{204.22 \text{ gr KHP}}{1 \text{ mol KHP}} \times \frac{100 \text{ gr KHP}}{99.5 \text{ gr KHP}} = 0.1436 \text{ gr}$$

۳- **حل کردن:** حدود ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه به بشر اضافه می‌شود تا پودر KHP به طور کامل حل شده و حباب شیشه‌ای الکتروود و نازل تزریق نیز در محلول غوطه‌ور گردد. (افزودن آب مقطر خنثی، هیچ تأثیری در تعداد مول‌ها 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

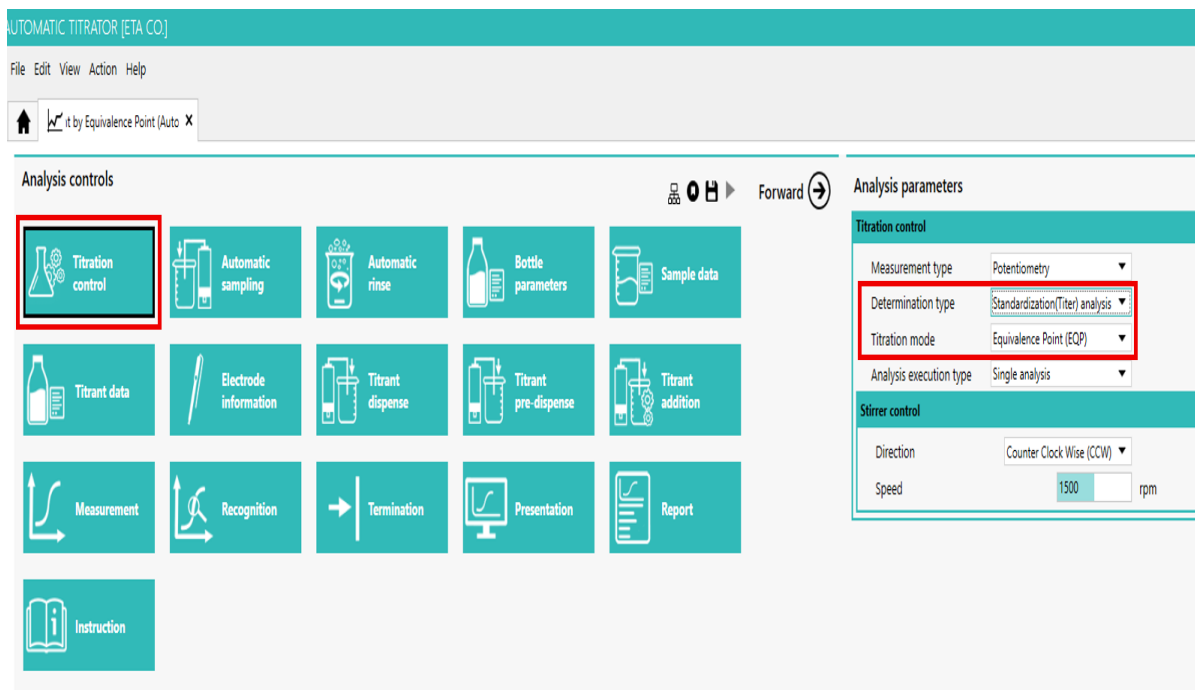
۸-۱- تنظیمات کنترل تیتراسیون (Titration Control Parameters)

در مستطیل Titration control، هویت آنالیز و الگوریتم محاسباتی دستگاه تعیین می شود. تنظیمات کلیدی این بخش به شرح زیر است:

نوع آنالیز (Determination type): با تغییر این پارامتر از حالت تعیین محتوا به Standardization(Titer) analysis، به نرم افزار اعلام می شود که هدف آزمون، یافتن غلظت دقیق تیترانت (NaOH) است. با این انتخاب، فرمول های دستگاه به صورت خودکار به حالت محاسبه ی مولاریته تغییر می کنند.



حالت تیتراسیون (Titration mode): روی Equivalence Point (EQP) تنظیم می‌گردد تا دستگاه به جای توقف در یک پتانسیل ثابت، با محاسبه مشتق اول به دنبال نقطه عطف ترمودینامیکی (بیشترین شیب) بگردد. این کار خطای کالیبراسیون الکتروود را کاملاً خنثی می‌کند.



شکل ۶: پنجره کنترل تیتراسیون (Titration Control)

۸-۲- داده‌های نمونه (Sample Data)

مستطیل Sample Data در نرم‌افزار دستگاه ETA-106، پل ارتباطی بین نمونه‌ی داخل بشر و موتور محاسباتی دستگاه است. برای تعیین غلظت (استانداردسازی) سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰.۱ مولار، تنظیمات این بخش دارای نکته‌ی خاصی است که عدم رعایت آن‌ها منجر به توقف دستگاه یا خطای محاسباتی می‌شود (شکل ۶).



AUTOMATIC TITRATOR [ETA CO.]

File Edit View Action Help

quivalence Point (Auto Meth) x hod(1)_260930094717 x

Analysis controls

Titration control Automatic sampling Automatic rinse Bottle parameters **Sample data**

Titrant data Electrode information Titrant dispense Titrant pre-dispense Titrant addition

Measurement Recognition Termination Presentation Report

Instruction

Forward

Analysis parameters

Sample Information

Sample name: Potassium hydrogen phthalate

Date: 9/30/2026

Time: 09:34:50

Amount of sample

Sample amount unit: gr

Use prepared sample

Sample amount: 0.143 gr

Blank volume: 0.0000 mL

Purity: 99.5 %

Analyte

Search for Analyte(s): Potassium hydrogen phthalate, M=204.22

Selected analyte(s): Potassium hydrogen phthalate, M=204.22

Stoichiometric ratio(Z): $\frac{\text{mol}(\text{NaOH})}{\text{mol}(\text{KHP})}$ 1

EQP information

Equivalence point NO.: 1

Solvent information

Solvent: Water, Density=1(g/mL)

Solvent amount: 50 mL

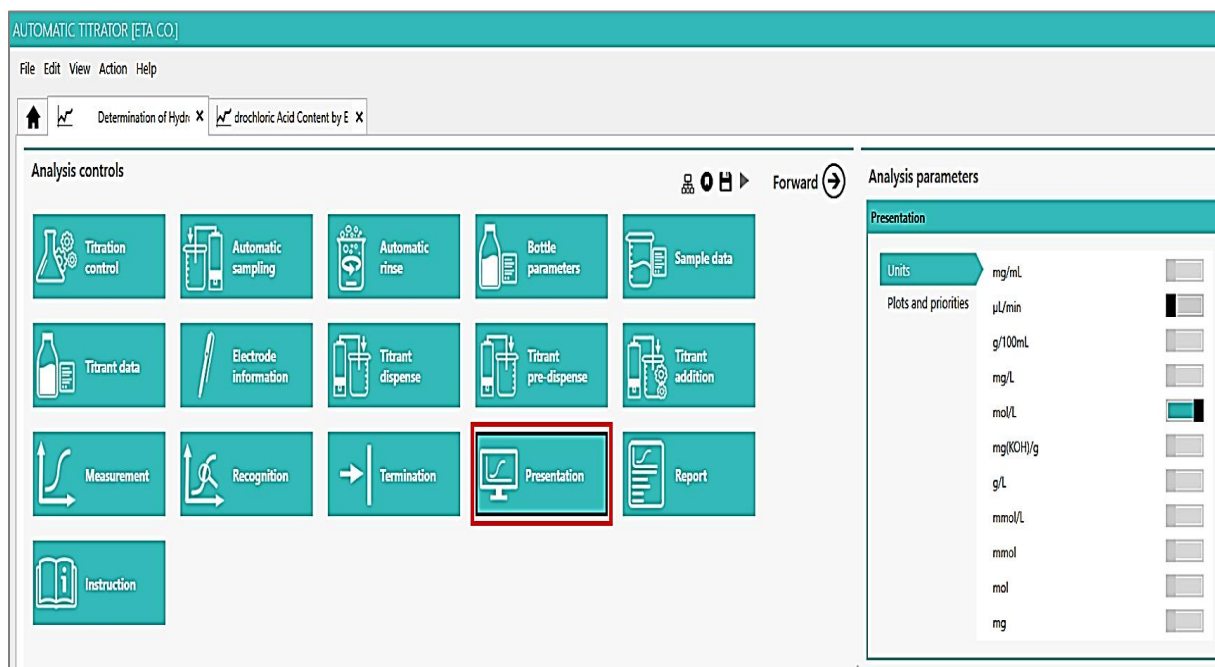
Automatic injection by pump:

Stirring information

Stirring time after sampling (Pause time): 60 sec

شکل ۷: پنجره اطلاعات نمونه (Sample Data)

واحد مقدار نمونه (Sample amount unit) و تناسب واحدها (ارتباط با مستطیل Presentation): یک قانون بسیار مهم در نرم افزار ETA وجود دارد؛ واحد انتخاب شده در بخش Sample Data، مستقیماً تعیین کننده واحدهای مجاز در بخش گزارش گیری (Presentation) است. این پارامتر باید روی gr (گرم) تنظیم شود. به دلیل فراریت بالا و ویسکوزیته ی 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 نتیجه ی نهایی دارای مخرج وزنی می باشد (شکل ۷).



شکل ۸: واحد نهایی دارای مخرج وزنی

گزینه‌ی استفاده از نمونه‌ی آماده‌سازی‌شده (**Use prepared sample**): این گزینه باید حتماً در حالت غیرفعال (طوسی‌رنگ) قرار داشته باشد. با غیرفعال کردن این گزینه، کادر **Sample amount** باز شده و کاربر می‌تواند وزن دقیق خوانده‌شده از روی ترازو (مثلاً ۰.۱۴۳۶ گرم) را مستقیماً در نرم‌افزار وارد کند. (در صورت فعال بودن این گزینه، نرم‌افزار فرض می‌کند نمونه از یک بالن حجمی رقیق‌شده برداشته شده و اجازه ورود مستقیم وزن را به کاربر نمی‌دهد).

وارد کردن درصد خلوص (**Purity**): در تب **Sample Data**، حتماً درصد خلوص پودر **KHP** را (۹۹.۵٪) وارد کنید. دستگاه این عدد را در فرمول تعیین غلظت لحاظ می‌کند.

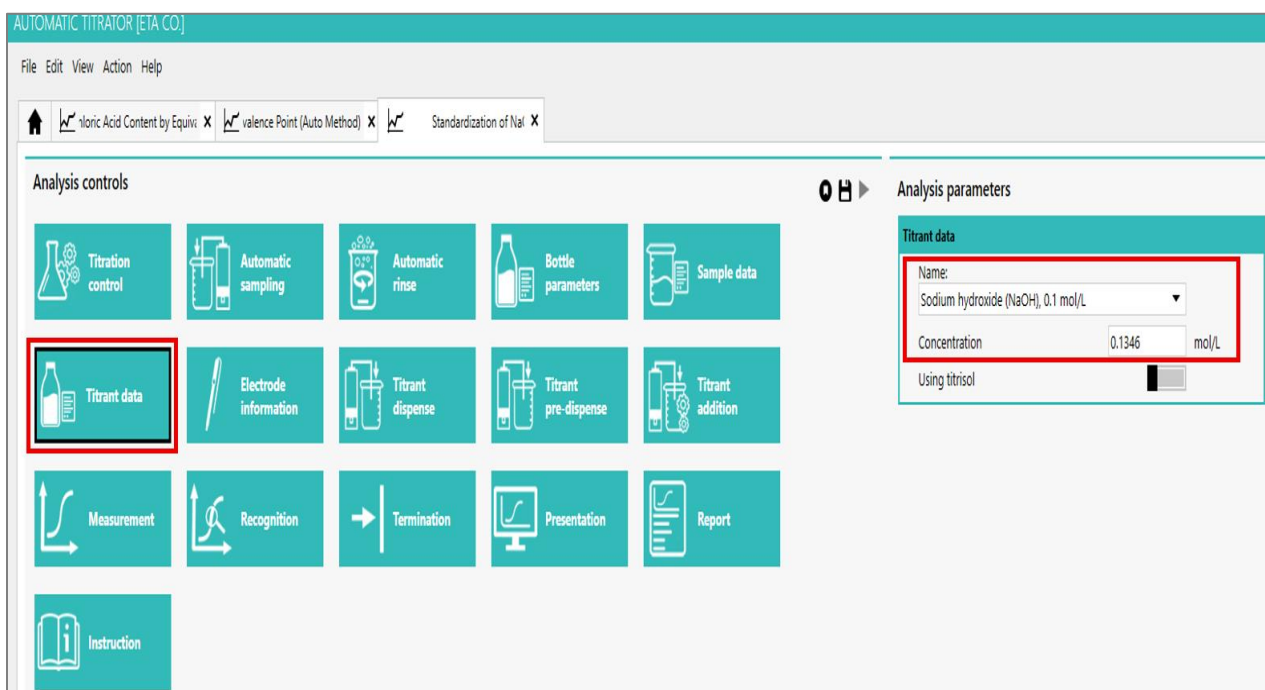
مشخصات آنالیت (**Analyte**): ماده‌ی هدف (**Potassium hydrogen phthalate**) با جرم مولی ۲۰۴.۲۲ گرم بر مول انتخاب می‌شود تا دستگاه آن را در فرمول نهایی قرار دهد.

نسبت استوکیومتری (**Stoichiometric ratio - Z**): با توجه به اینکه واکنش خشی‌سازی بین اسید **KHP** و باز **NaOH** انجام می‌گیرد، نسبت مولی واکنش برابر با ۱ تنظیم می‌شود.

شماره نقطه‌ی هم‌ارزی (**Equivalence point NO**): روی عدد ۱ تنظیم می‌گردد؛ زیرا در این واکنش تک‌مرحله‌ای، تنها به دنبال یافتن اولین و تنها نقطه‌ی جهش در منحنی تیتراسیون هستیم.

۸-۳- تنظیمات اطلاعات تیترانت (Titrant Data)

نام و غلظت اسمی (Name & Concentration): در این بخش، باید نام تیترانت مورد نظر (NaOH) و غلظت اسمی (Nominal Concentration) آن را وارد کرد (به عنوان مثال ۰.۱ مولار). از آنجا که ما دقیقاً در حال انجام آزمایش استانداردسازی هستیم، این عدد صرفاً یک عدد پایه‌ای است و پس از پایان تیتراسیون، با عدد واقعی محاسبه شده جایگزین خواهد شد (شکل ۹).

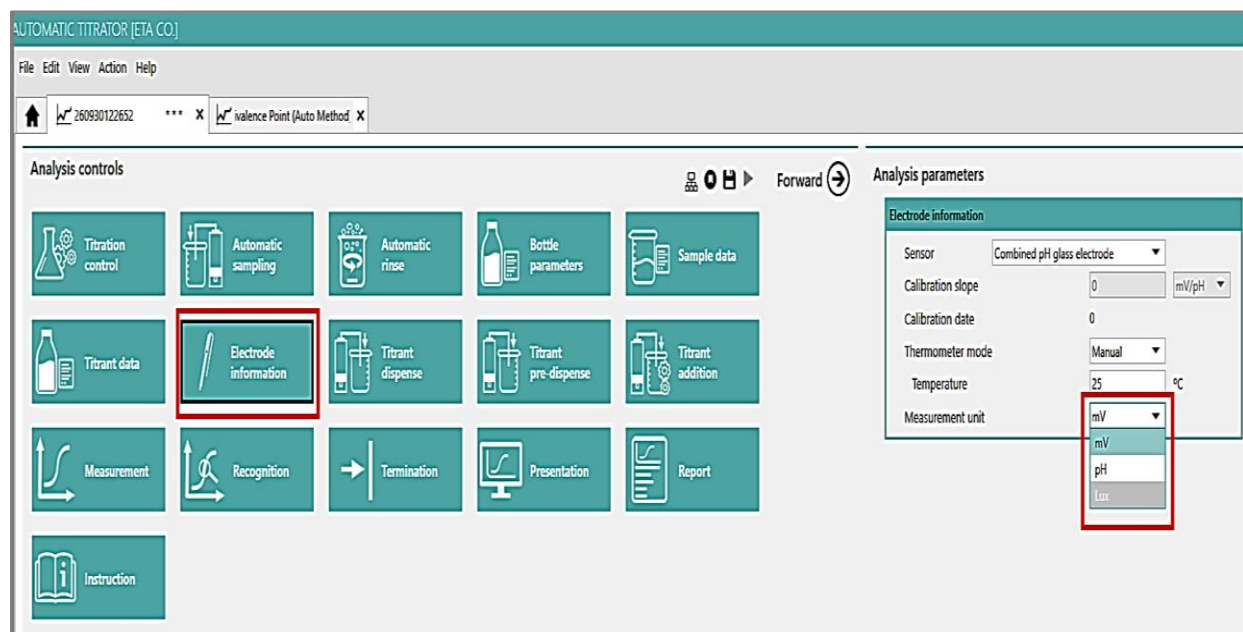


شکل ۹: پنجره اطلاعات نمونه (Titrant Data)

۸-۴- انتخاب واحد اندازه‌گیری (mV یا pH)

با کلیک بر روی مستطیل Electrode Information، می‌توانید در قسمت Measurement Unit واحد سنجش را روی mV یا pH تنظیم کرد (شکل ۱۰).

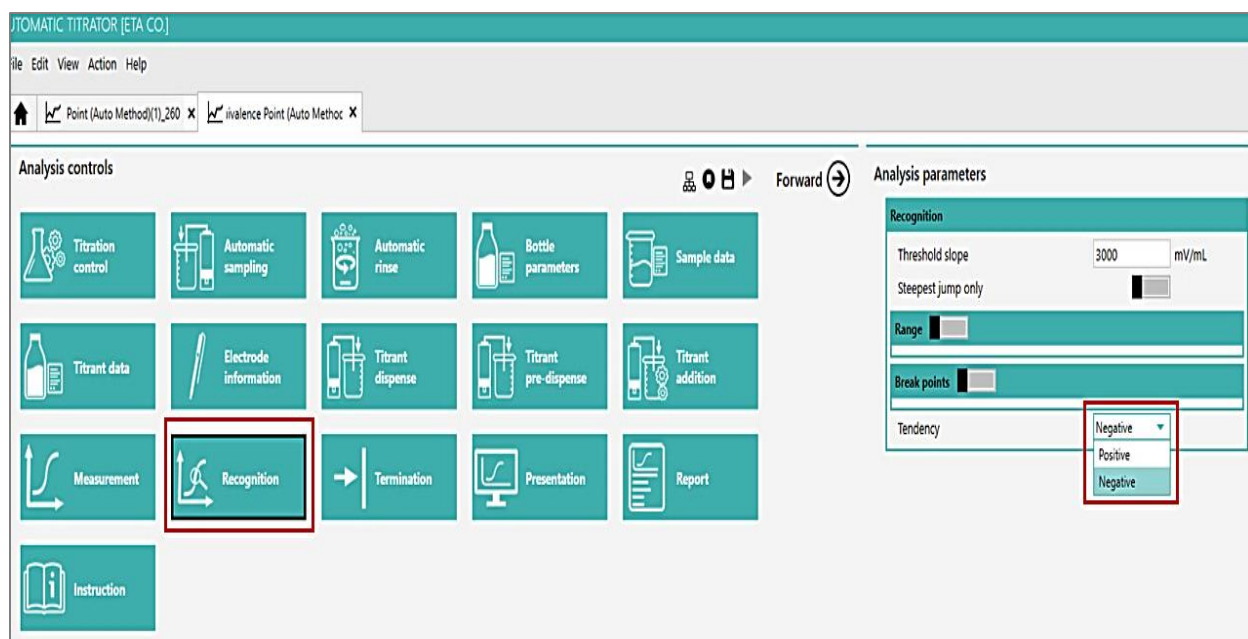
از آنجا که این تیتراسیون براساس حالت EQP (Equivalence Point) انجام می‌شود و دستگاه نقطه هم‌ارزی را بر اساس جستجوی نقطه عطف و محاسبه مشتق اول، شناسایی می‌کند. بنابراین در این تیتراسیون نیازی نیست که سیگنال به نقطه خاص و از پیش تعیین شده برسد (مد EP). در این حالت استفاده از واحد میلی‌ولت (mV) ارجحیت دارد؛ 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 پیک‌های بسیار تیزتر و واضح‌تر شده و دقت شناسایی را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۰: پنجره اطلاعات الکترود (Electrode Information) - تنظیم نوع، شناسه و پارامترهای شناسایی الکترود

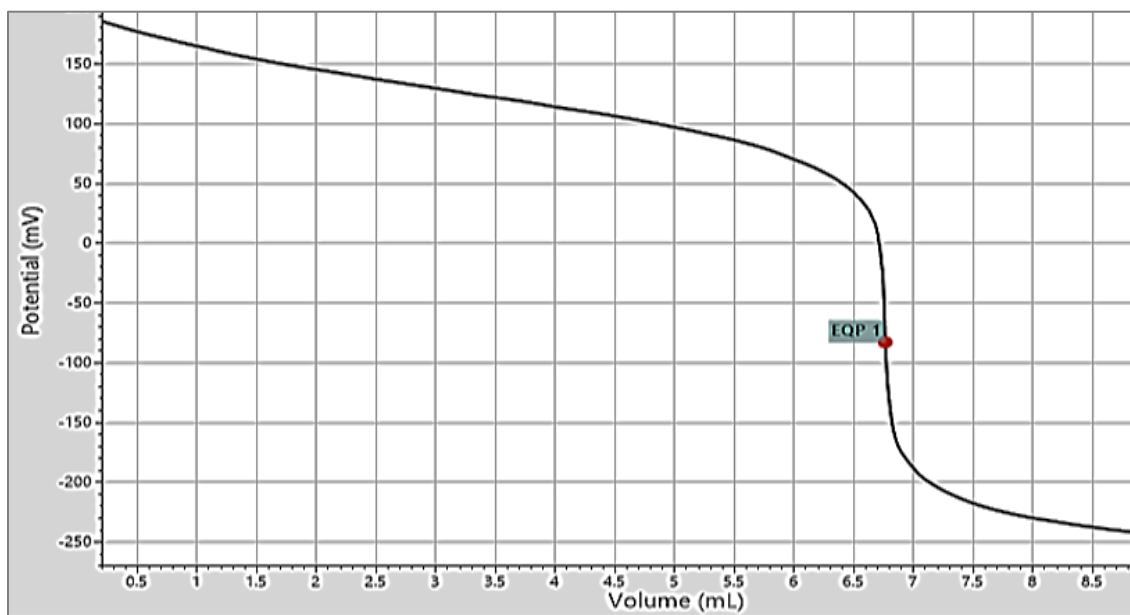
۸-۵- تنظیم پارامتر جهت گیری (Tendency)

پس از تعیین واحد اندازه گیری، در مستطیل Recognition، باید پارامتر Tendency تنظیم شود (شکل ۱۱). این پارامتر به دستگاه می گوید که در طول واکنش، جهت حرکت سیگنال الکتریکی به چه صورت است (صعودی یا نزولی).



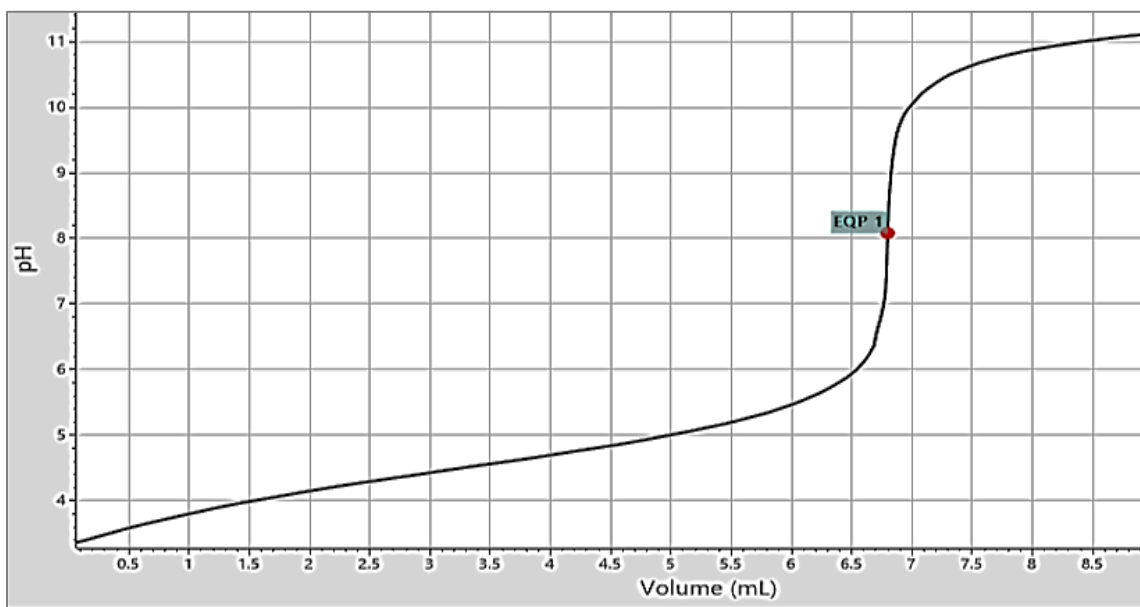
شکل ۱۱: بخش تنظیمات روند منحنی (Tendency) - تعیین جهت تغییرات سیگنال در طول تیتراسیون

در صورت انتخاب واحد mV ، از آنجا که با افزودن باز، پتانسیل کاهش می‌یابد، Tendency باید روی Negative قرار گیرد (شکل ۱۲).



شکل ۱۲: 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 ۱۳).

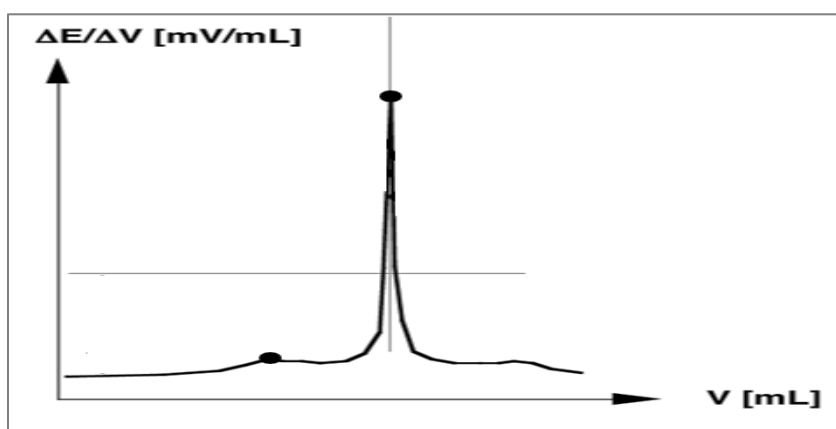


شکل ۱۳: روند مثبت (Tendency: Positive) - تنظیم نرم‌افزار برای واکنش‌های افزایش سیگنال

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.

۸-۶- آستانه شناسایی نقطه هم‌ارزی (Threshold)

همان‌طور 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 ۱۴).



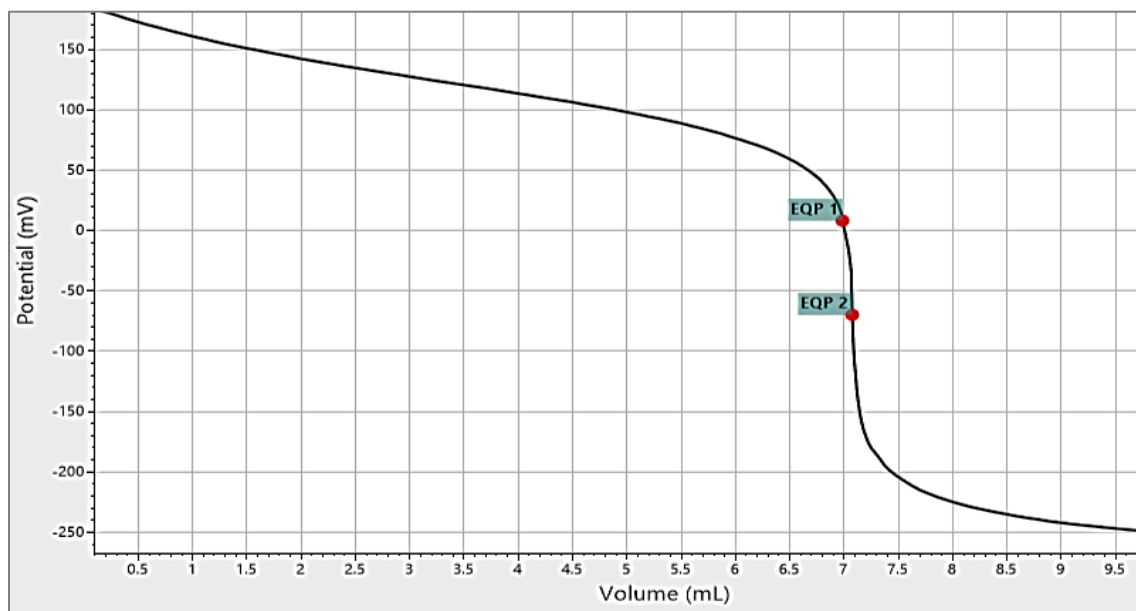
شکل ۱۴: تعیین حد آستانه شناسایی (Threshold) - نحوه تمایز نقاط هم‌ارزی واقعی از نویزهای زمینه‌ای

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.

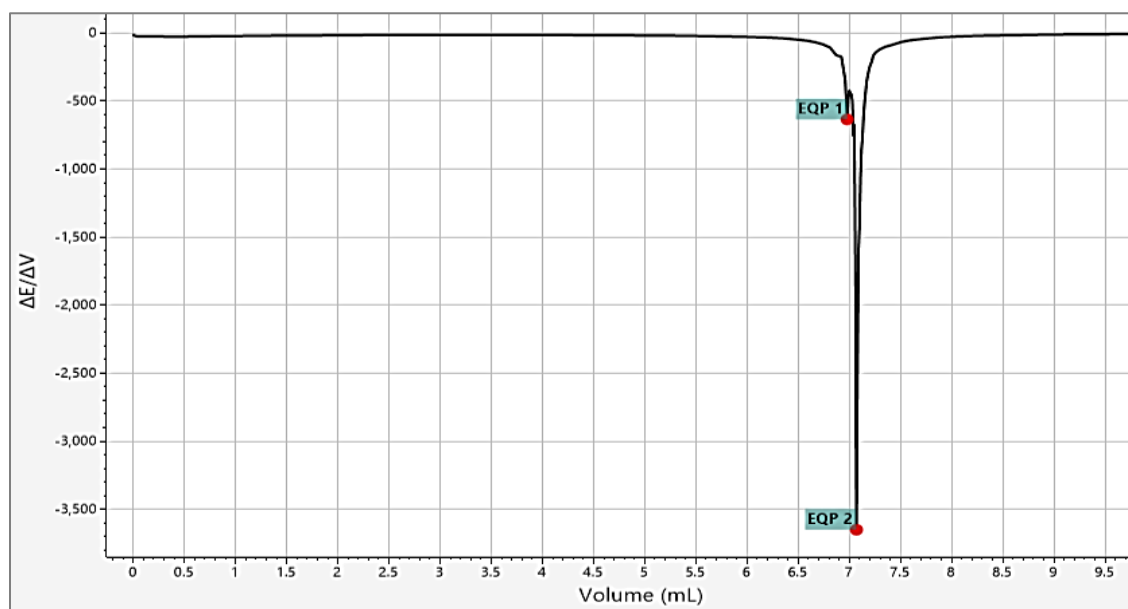
روش صحیح تنظیم: پس از اجرای یک تست اولیه، به منحنی مشتق اول نگاه کنید. ممکن است در این منحنی دو یا چند پیک، یک پیک کوچک (ناشی از نویز، حباب هوا یا کربنات) و یک پیک بسیار بزرگ (نقطه هم‌ارزی واقعی) مشاهده شود. مقدار Threshold باید در میانه‌ی این دو پیک تنظیم شود. در واقع حد آستانه (Threshold) روی حدود 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 ۱۵ و ۱۶)، اگر پیک نویز، دارای شیبی حدود ۷۰۰ باشد و پیک اصلی خشی‌سازی شیبی حدود ۳,۶۰۰ داشته باشد، تنظیم Threshold روی اعداد پایین باعث توقف زودهنگام دستگاه روی نویز می‌شود. در

این حالت، با تنظیم عدد Threshold برابر با ۱,۵۰۰، دستگاه تمام نویزهای زیر این عدد را نادیده گرفته و تنها پیک اصلی را به عنوان نقطه پایان واقعی (EQP) شناسایی می‌کند.

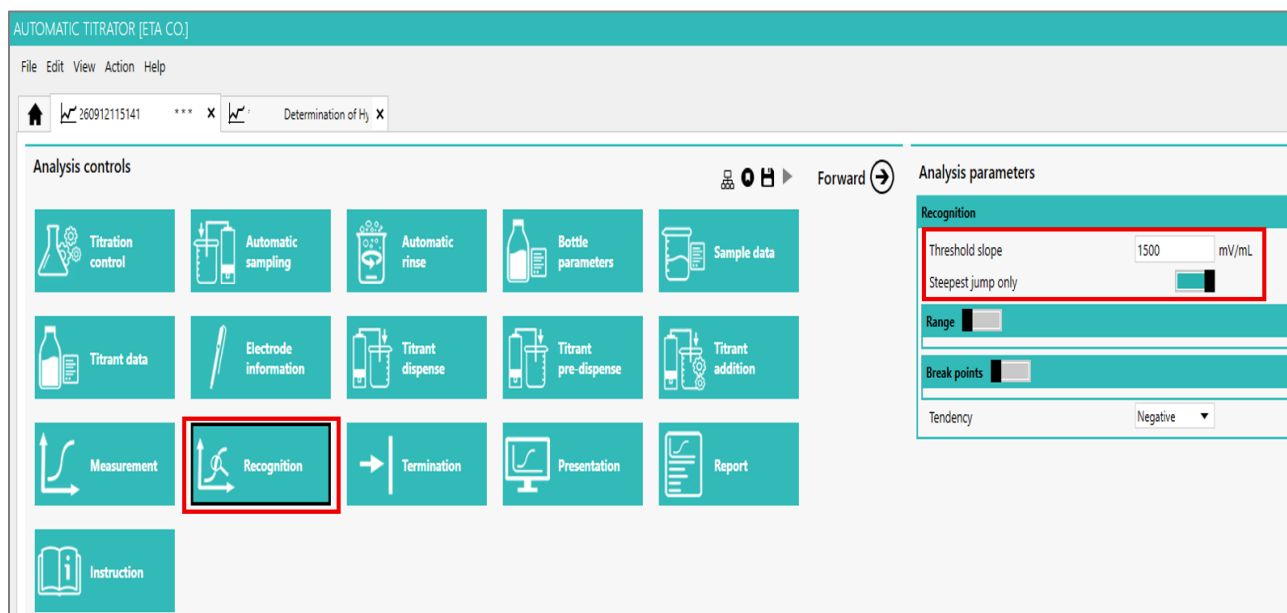


شکل ۱۵: خطای شناسایی نقاط کاذب - مشاهده ۲ نقطه هم‌ارزی ناشی از تنظیم نامناسب آستانه



شکل ۱۶: نمایش خروجی نقاط کاذب - ثبت ۱ نقطه هم‌ارزی نامعتبر (EQP) در نمودار مشتق اول

در نتیجه تنظیمات این بخش، به مانند شکل ۱۷ انجام می‌شود:



شکل ۱۱: 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 (بالا ترین) شیب برای EQP می باشد.

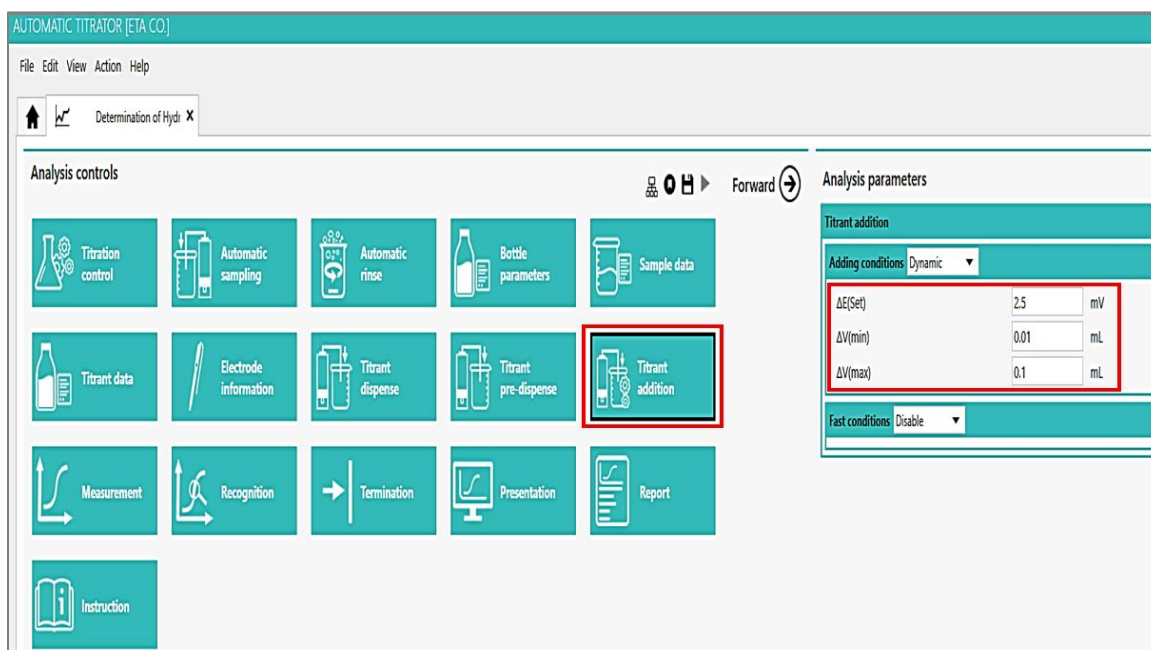
۸-۷- کنترل دینامیک تزریق (Titrant Addition)

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 ۱۸):

- **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 میکرو لیتر) 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 ۲.۵ 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 (ΔV_{min} و ΔV_{max}) به صورت هوشمند کنترل می‌شود. با توجه به حساسیت الکتروود و توانایی دستگاه در تزریق مقادیر بسیار ریز، مقدار ΔV_{min} برابر با ۰.۰۱ میلی‌لیتر انتخاب شده است.



شکل ۱۲: تنظیمات مستطیل Titrant Addition - تعیین کمترین حجم افزودن تیترانت در محدوده نقطه‌ی هم‌ارزی

راهنمای بررسی جدول خروجی PDF دستگاه: هنگام بررسی گزارش PDF خروجی دستگاه، ستون‌های اطلاعاتی (شکل ۱۹) به شرح زیر تفکیک شده‌اند:

- ستون اول (Volume): حجم کل تیترانت 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)
	005.8274	000.0897	076.9400	-003.0600	-033.4760	2.652	3.067	03:31
	005.9152	000.0878	073.5300	-003.4100	-035.7240	2.654	3.069	03:34
	006.0012	000.0860	070.1500	-003.3800	-038.6080	2.491	3.078	03:38
	006.0870	000.0858	066.9000	-003.2500	-041.7320	2.574	3.070	03:41
	006.1734	000.0864	063.2000	-003.7000	-044.9600	2.575	3.071	03:44
	006.2580	000.0846	058.9900	-004.2100	-050.6840	2.572	3.078	03:48
	006.3400	000.0820	054.4800	-004.5100	-059.5280	2.652	3.068	03:51
	006.4202	000.0802	049.0300	-005.4500	-072.1960	2.662	3.087	03:54
	006.4958	000.0756	042.8300	-006.2000	-089.0700	2.674	3.001	03:58
	006.5662	000.0704	035.3400	-007.4900	-121.6780	2.682	3.016	04:01
	006.6280	000.0618	027.0600	-008.2800	-190.2320	2.704	3.038	04:04
	006.6797	000.0517	015.7900	-011.2700	-319.7760	3.313	3.647	04:08
	006.7012	000.0215	006.9500	-008.8400	-428.0740	2.764	3.017	04:11
	006.7112	000.0100	-000.3500	-007.3000	-601.9300	2.765	3.018	04:14
	006.7212	000.0100	-006.8300	-006.4800	-828.8960	2.765	3.021	04:18
	006.7312	000.0100	-016.8600	-010.0300	-1185.3280	2.592	3.017	04:21
	006.7412	000.0100	-024.6400	-007.7800	-1352.8400	2.756	3.009	04:24
	006.7512	000.0100	-047.4100	-022.7700	-2192.8900	6.044	6.724	04:31
EQP 1	006.7612	000.0100	-082.6500	-035.2400	-3523.5600	7.887	8.981	04:40
	006.7712	000.0100	-102.3200	-019.6700	-2351.6100	4.788	5.376	04:46
	006.7812	000.0100	-117.9600	-015.6400	-1518.2300	3.769	4.275	04:50

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 ۲۰)، 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.

	006.6280	000.0618	027.0600
	006.6797	000.0517	015.7900
	006.7012	000.0215	006.9500
	006.7112	000.0100	-000.3500
	006.7212	000.0100	-006.8300
	006.7312	000.0100	-016.8600
	006.7412	000.0100	-024.6400
	006.7512	000.0100	-047.4100
EQP 1	006.7612	000.0100	-082.6500
	006.7712	000.0100	-102.3200
	006.7812	000.0100	-117.9600
	006.7912	000.0100	-128.2000

شکل ۲۰: تزریق‌های ریز پیش از نقطه پایانی - انجام ۶ تزریق متوالی با حجم ΔV_{min} در نزدیک نقطه هم‌ارزی

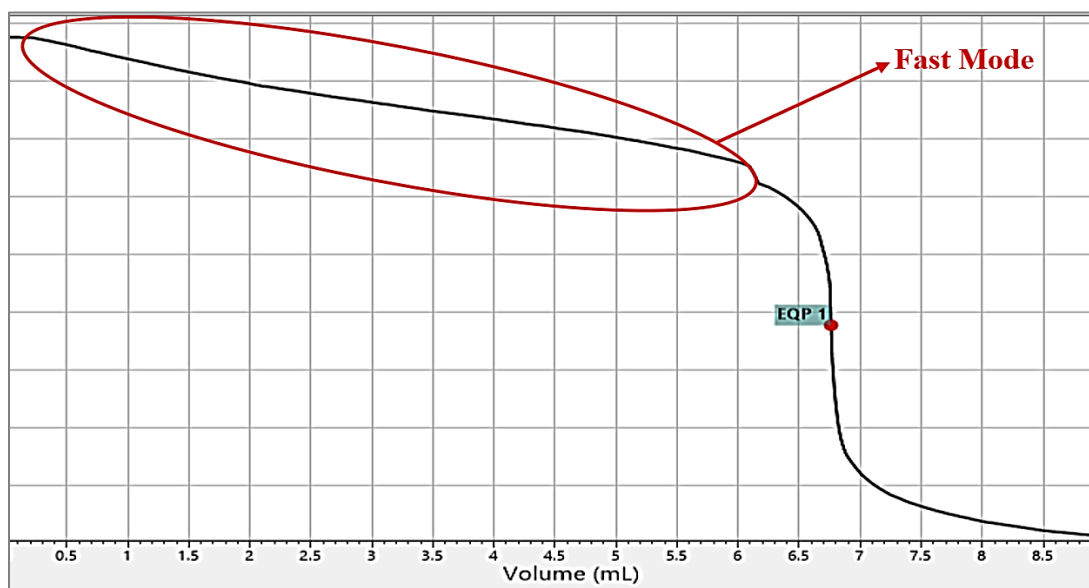
۸-۸- تنظیمات حالت سریع (Fast Mode)

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 ۲۱) 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 ۲۱: 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 ۲۲ و ۲۳) 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)
	000.0000	000.0000	190.9800	190.9800	-015.2967	0.000	0.000	00:00
	000.0100	000.0100	190.8500	-000.1300	-018.1725	2.137	3.069	00:03
	000.0200	000.0100	190.5300	-000.3200	-022.3960	1.913	3.006	00:06
	000.0300	000.0100	190.2600	-000.2700	-026.6980	1.672	3.009	00:09
	000.0400	000.0100	189.8600	-000.4000	-029.6660	0.749	3.017	00:12
	000.1259	000.0859	188.0200	-001.8400	-029.2420	2.491	3.071	00:16
	000.2259	000.1000	185.1800	-002.8400	-029.8680	2.461	3.050	00:19
	000.3157	000.0898	182.4700	-002.7100	-027.5420	2.380	3.058	00:22
	000.4048	000.0891	179.8000	-002.6700	-028.5040	2.309	3.068	00:26
	000.4940	000.0892	177.3300	-002.4700	-027.6160	2.301	3.061	00:29
	000.5840	000.0900	174.9600	-002.3700	-026.3480	2.389	3.057	00:32
	000.6746	000.0906	172.8000	-002.1600	-025.3660	2.471	3.058	00:36
	000.7746	000.1000	170.4000	-002.4000	-024.3200	2.371	3.050	00:39
	000.8746	000.1000	167.9000	-002.5000	-023.3960	2.288	3.047	00:43
	000.9655	000.0909	165.8600	-002.0400	-023.6820	2.462	3.051	00:46
	001.0655	000.1000	163.6900	-002.1700	-023.4860	2.383	3.052	00:49
	001.1655	000.1000	161.1600	-002.5300	-022.6420	2.290	3.049	00:53
	001.2564	000.0909	159.0700	-002.0900	-022.0280	2.465	3.062	00:56
	001.3564	000.1000	156.9900	-002.0800	-021.4560	2.360	3.038	00:59
	001.4564	000.1000	155.0600	-001.9300	-020.2660	2.453	3.041	01:03
	001.5564	000.1000	153.1700	-001.8900	-019.3120	2.281	3.040	01:06
	001.6564	000.1000	151.2400	-001.9300	-018.4920	2.370	3.038	01:09
	001.7564	000.1000	149.4200	-001.8200	-017.7560	2.369	3.047	01:13
	001.8564	000.1000	147.7500	-001.6700	-016.9320	2.370	3.038	01:16
	001.9564	000.1000	146.1800	-001.5700	-016.2720	2.279	3.038	01:20
	002.0564	000.1000	144.7100	-001.4700	-015.9840	2.289	3.048	01:23
	002.1564	000.1000	143.1000	-001.6100	-015.7900	2.451	3.038	01:26
	002.2564	000.1000	141.4300	-001.6700	-016.3340	2.362	3.040	01:30
	002.3564	000.1000	139.8500	-001.5800	-016.4560	2.460	3.047	01:33
	002.4564	000.1000	138.0100	-001.8400	-016.1560	2.370	3.049	01:36
	002.5564	000.1000	136.4800	-001.5300	-015.9600	2.279	3.038	01:40
	002.6564	000.1000	135.0200	-001.4600	-015.7500	2.462	3.049	01:43
	002.7564	000.1000	133.4400	-001.5800	-015.0800	2.379	3.057	01:46
	002.8564	000.1000	131.9800	-001.4600	-015.1740	2.370	3.038	01:50
	002.9564	000.1000	130.4700	-001.5100	-015.4260	2.369	3.048	01:53
	003.0564	000.1000	128.8900	-001.5800	-015.5340	2.541	3.037	01:57
	003.1564	000.1000	127.3100	-001.5800	-016.0840	2.462	3.050	02:00
	003.2564	000.1000	125.6800	-001.6300	-015.5360	2.633	3.048	02:03
	003.3564	000.1000	123.9400	-001.7400	-014.9840	2.373	3.051	02:07
	003.4564	000.1000	122.7000	-001.2400	-014.8120	2.452	3.039	02:10
	003.5564	000.1000	121.4000	-001.3000	-014.4380	2.379	3.047	02:13
	003.6564	000.1000	119.9000	-001.5000	-014.3220	2.371	3.049	02:17
	003.7564	000.1000	118.4600	-001.4400	-015.6160	2.454	3.041	02:20
	003.8564	000.1000	116.7800	-001.6800	-016.1700	2.628	3.043	02:24
	003.9564	000.1000	114.9000	-001.8800	-016.1300	2.372	3.050	02:27
	004.0564	000.1000	113.3200	-001.5800	-016.1180	2.291	3.050	02:30
	004.1564	000.1000	111.8400	-001.4800	-015.7600	2.361	3.039	02:34
	004.2564	000.1000	110.4000	-001.4400	-015.1920	2.379	3.047	02:37
	004.3564	000.1000	108.9000	-001.5000	-015.6000	2.289	3.048	02:40
	004.4564	000.1000	107.3000	-001.6000	-016.0380	2.461	3.048	02:44
	004.5564	000.1000	105.5200	-001.7800	-016.9260	2.372	3.040	02:47
	004.6564	000.1000	103.8200	-001.7000	-017.4460	2.455	3.043	02:50
	004.7564	000.1000	101.9400	-001.8800	-018.6800	2.371	3.049	02:54
	004.8564	000.1000	100.1700	-001.7700	-018.7980	2.623	3.048	02:57
	004.9564	000.1000	997.9600	-002.2100	-019.5900	2.369	3.037	03:01
	005.0564	000.1000	996.1200	-001.8400	-020.3020	2.542	3.048	03:04
	005.1564	000.1000	994.0200	-002.1000	-020.8640	2.535	3.042	03:07
	005.2564	000.1000	991.7900	-002.2300	-020.8520	2.290	3.049	03:11
	005.3564	000.1000	989.7400	-002.0500	-022.2440	2.461	3.048	03:14
	005.4564	000.1000	987.5300	-002.2100	-023.3760	2.531	3.038	03:17
	005.5564	000.1000	984.9900	-002.5400	-024.5980	2.461	3.048	03:21
	005.6473	000.0909	982.5800	-002.4100	-027.3320	2.472	3.069	03:24
	005.7377	000.0904	980.0000	-002.5800	-030.6880	2.632	3.047	03:27

۸۵٪ تیتراسیون

شکل ۲۲: نمایش نتایج آنالیز اولیه - ارزیابی داده‌های به‌دست آمده از سنجش مقدماتی

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)
	005.8274	000.0897	076.9400	-003.0600	-033.4760	2.652	3.067	03:31
	005.9152	000.0878	073.5300	-003.4100	-035.7240	2.654	3.069	03:34
	006.0012	000.0860	070.1500	-003.3800	-038.6080	2.491	3.078	03:38
به صورت عادی و آهسته	006.0870	000.0858	066.9000	-003.2500	-041.7320	2.574	3.070	03:41
	006.1734	000.0864	063.2000	-003.7000	-044.9600	2.575	3.071	03:44
	006.2580	000.0846	058.9900	-004.2100	-050.6840	2.572	3.078	03:48
	006.3400	000.0820	054.4800	-004.5100	-059.5280	2.652	3.068	03:51
	006.4202	000.0802	049.0300	-005.4500	-072.1960	2.662	3.087	03:54
	006.4958	000.0756	042.8300	-006.2000	-089.0700	2.674	3.001	03:58
	006.5662	000.0704	035.3400	-007.4900	-121.6780	2.682	3.016	04:01
	006.6280	000.0618	027.0600	-008.2800	-190.2320	2.704	3.038	04:04
	006.6797	000.0517	015.7900	-011.2700	-319.7760	3.313	3.647	04:08
	006.7012	000.0215	006.9500	-008.8400	-428.0740	2.764	3.017	04:11
	006.7112	000.0100	-000.3500	-007.3000	-601.9300	2.765	3.018	04:14
	006.7212	000.0100	-006.8300	-006.4800	-828.8960	2.765	3.021	04:18
	006.7312	000.0100	-016.8600	-010.0300	-1185.3280	2.592	3.017	04:21
	006.7412	000.0100	-024.6400	-007.7800	-1352.8400	2.756	3.009	04:24
	006.7512	000.0100	-047.4100	-022.7700	-2192.8900	6.044	6.724	04:31
EQP 1	006.7612	000.0100	-082.6500	-035.2400	-3523.5600	7.887	8.981	04:40
	006.7712	000.0100	-102.3200	-019.6700	-2351.6100	4.788	5.376	04:46
	006.7812	000.0100	-117.9600	-015.6400	-1518.2300	3.769	4.275	04:50

شکل ۲۳: ادامه نمایش نتایج آنالیز اولیه - ارزیابی داده‌های به دست آمده از سنجش مقدماتی

در آنالیز اولیه، نقطه هم‌ارزی در حجم ۶.۷۶۱۲ میلی‌لیتر به دست آمده است (شکل ۲۴).

	006.7512	000.0100	-047.4100
EQP 1	006.7612	000.0100	-082.6500
	006.7712	000.0100	-102.3200

شکل ۲۴: تعیین دقیق حجم نقطه هم‌ارزی - محاسبه حجم تیترانت مصرفی در نقطه هم‌ارزی

هدف ما این است که ۸۵٪ از حجم تیتراسیون تا نقطه هم‌ارزی به صورت سریع انجام شود:

$$6.7612 \times 0.85 = 5.74702$$



با مراجعه به جدول داده‌های خروجی، نزدیک‌ترین حجم به این عدد، حدود ۵.۷۳۷۷ میلی‌لیتر است (شکل ۲۵). سیگنال مربوط به این حجم برابر با ۸۰.۰۰ میلی‌ولت می‌باشد.

	005.4564	000.1000	087.5300
	005.5564	000.1000	084.9900
	005.6473	000.0909	082.5800
	005.7377	000.0904	080.0000

شکل ۲۵: حد سیگنال در حالت Fast Mode - تعیین میزان سیگنال مورد نیاز جهت تغییر حالت تزریق

سیگنال اولیه (شروع تیتراسیون) برابر با ۱۹۰.۹۸۰ میلی‌ولت بوده است (شکل ۲۶).

Table of measured values			
EQP	Volume (mL)	Increment (mL)	Signal (mV)
	000.0000	000.0000	190.9800
	000.0100	000.0100	190.8500
	000.0200	000.0100	190.5300

شکل ۲۶: بررسی اولین سیگنال ثبت شده

میزان افت سیگنال در محدوده سریع برابر است با:

$$\Delta E = 190.980 - 80.00 = 110.98 \text{ mV}$$

در نتیجه تنظیمات در مستطیل‌های Titrant Addition و Measurement، به شکل ۲۷ و شکل ۲۸ انجام

می‌شود:



AUTOMATIC TITRATOR [ETA CO.]

File Edit View Action Help

Home 1140 *** De X

Analysis controls

Titration control Automatic sampling Automatic rinse Bottle parameters Sample data

Titration data Electrode information Titrant dispense Titrant pre-dispense Titrant addition

Measurement Recognition Termination Presentation Report

Instruction

Forward

Analysis parameters

Titration addition

Adding conditions: Dynamic

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

$\Delta V(\text{min})$ 0.01 mL

$\Delta V(\text{max})$ 0.05 mL

Fast conditions: Incremental

Type: Relative

Control band: 110 mV

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

شکل ۲۷: تنظیمات نحوه افزودن تیترانت (Titrant Addition) - تعیین افت پتانسیل نسبی و حجم گام‌های تزریق

AUTOMATIC TITRATOR [ETA CO.]

File Edit View Action Help

Home d:\1_260930091140 X

Analysis controls

Titration control Automatic sampling Automatic rinse Bottle parameters Sample data

Titration data Electrode information Titrant dispense Titrant pre-dispense Titrant addition

Measurement Recognition Termination Presentation Report

Instruction

Forward

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: 110 mV

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

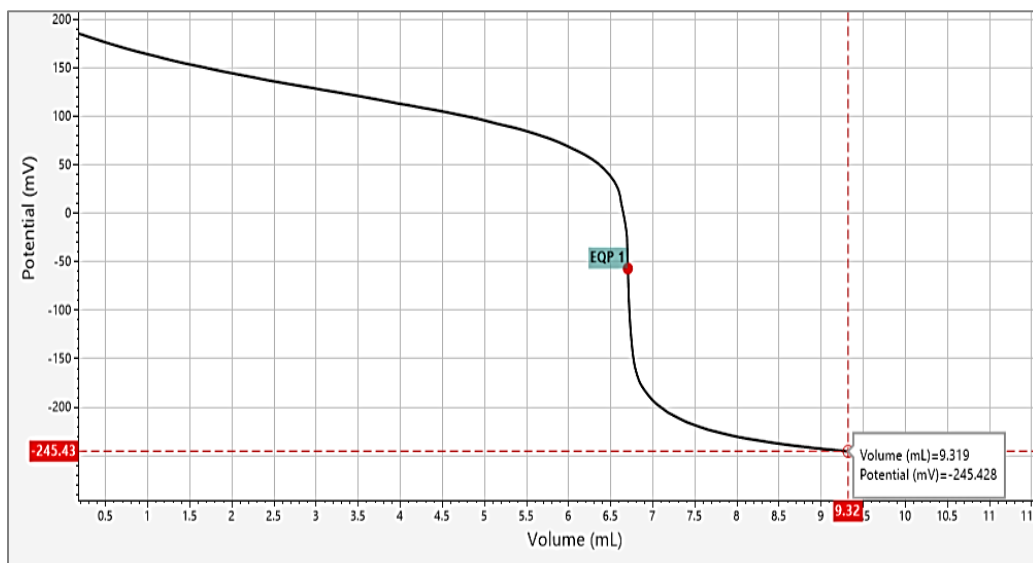
شکل ۲۸: تنظیمات اندازه‌گیری (Measurement Parameters) - پایداری سیگنال و زمان انتظار

بنابراین، دستگاه از سیگنال اولیه تا تغییرات ۱۱۰ 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.

۸-۹- تعیین پایان تیتراسیون (Terminate at signal)

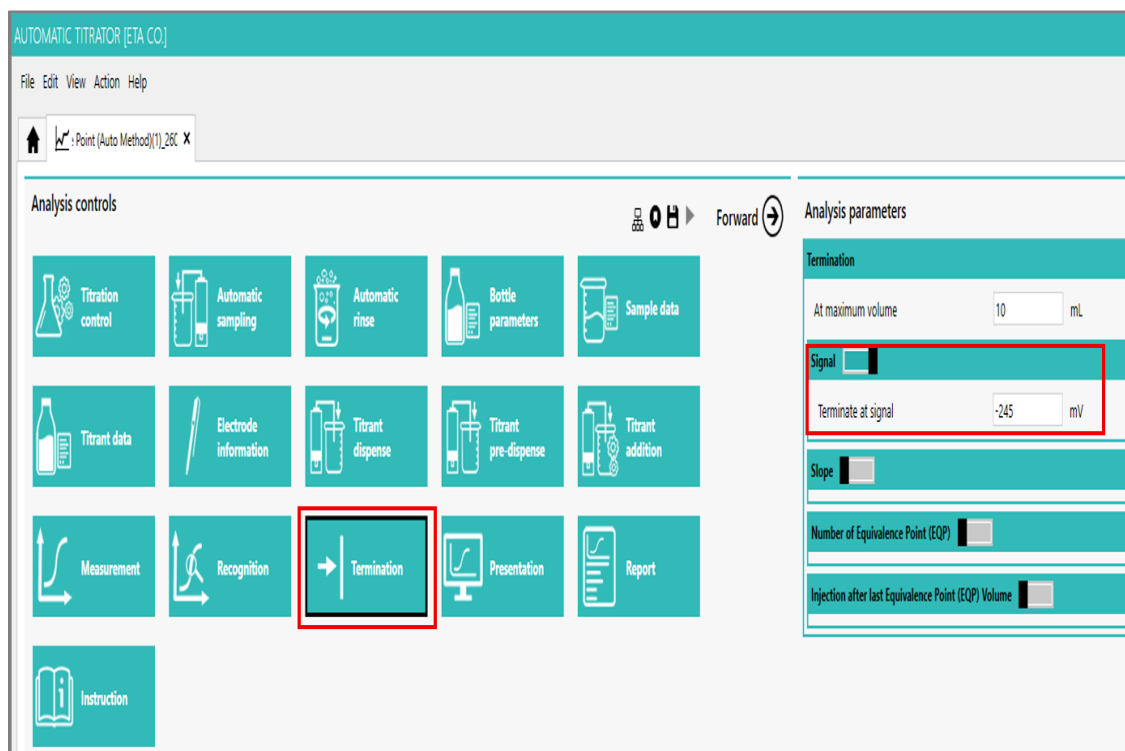
برای اینکه تیتراستور بلافاصله پس از کامل شدن منحنی S شکل و گذر از نقطه هم‌ارزی انتخاب شده (بعد از تنظیم Threshold Slope) متوقف شود و مصرف تیرانت اضافه کاهش یابد، باید پارامتر Terminate at signal را در بخش Termination تنظیم کنید.

با توجه به نمودار (شکل ۲۹)، نقطه هم‌ارزی حدود پتانسیل ۴۰- تا ۸۰- میلی‌ولت رخ می‌دهد و منحنی S پس از رسیدن به پتانسیل حدود ۲۴۵- میلی‌ولت کاملاً صاف می‌شود (کفه پایینی منحنی شکل می‌گیرد).



شکل ۲۹: تشخیص کفه پایینی منحنی S شکل

در نتیجه، پارامتر Terminate at signal روی مقدار ۲۴۵- میلی‌ولت تنظیم می‌گردد (شکل ۳۰). دستگاه پس از عبور از نقطه هم‌ارزی و رسیدن به این حد پتانسیل، عملیات تزریق را متوقف می‌سازد.



شکل ۳۰: 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- تنظیمات پارامترهای دستگاه

گروه تنظیمات	نام پارامتر	مقدار تنظیم شده
Titration Control	Determination type	Standardization(Titer) analysis
	Titration mode	Equivalence Point (EQP)
Sample Data	Sample name	Potassium hydrogen phthalate
	Sample amount unit	gr
	Sample amount	0.1436 gr (متغیر برای هر تست)
	Analyte #1	Potassium hydrogen phthalate, M=204.22
	Stoichiometric ratio (Z)	1 (mol NaOH / mol KHP)
	Equivalence point No	1
	Solvent name / amount	Water / 50 mL
Titrant Addition	Addition mode	Dynamic
	$\Delta E(\text{set})$	2.5 mV
	$\Delta V(\text{min})$	0.01 mL
	$\Delta V(\text{max})$	0.05 mL
Measurement	Analysis conditions	Equilibrium controlled (کنترل تعادل)
Fast Conditions	Mode / Type	Incremental / Relative
	Control band [mV]	110 mV
	$\Delta V(\text{Fast}) / \Delta t$	0.08 mL / 0.2 sec
	ΔE	6.5 mV
	Δt	2 sec
	t(min)	3 sec
	t(max)	40 sec
Recognition	Threshold slope	1500 mV/mL
	Tendency	Negative
Termination	Maximum termination vol	10 mL
Presentation	Concentration unit	mol/L

۱۱- فرمول استفاده شده در محاسبات

هنگامی که دستگاه در حالت Standardization قرار دارد، با یافتن حجم مصرفی در نقطه هم‌ارزی (V_{EQP}) غلظت دقیق تیترانت (Titer) را از طریق فرمول زیر محاسبه می‌کند:

$$\text{Concentration} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{WKHP(\text{gr}) \times 1000}{VEQP(\text{mL}) \times MWKHP(\text{g/mol}) \times 100} \times \frac{\text{Purity KHP}}{100}$$

توضیح پارامترها:

V_{EQP} : حجم دقیق تیترانت سدیم هیدروکسید مصرف شده تا نقطه هم‌ارزی (به میلی لیتر)

MW_{KHP} : جرم مولی اسید KHP برابر با ۲۰۴.۲۲ گرم بر مول

W_{KHP} : وزن دقیق پودر KHP برداشته شده (به گرم)

Purity: درصد خلوص پودر KHP

۱۲- ارزیابی دقت روش و حدود مجاز پذیرش

۱۲-۱- هدف و مبانی محاسباتی

باید توجه داشت که هرگونه خطا در تعیین غلظت تیترانت، با ضریب فزاینده‌ای به تمام آنالیزهای بعدی نمونه‌های مجهول منتقل می‌شود. به همین دلیل، ارزیابی دقت (Precision) و میزان پراکندگی داده‌ها در عملیات استانداردسازی (Standardization) از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است.

شاخص اصلی برای ارزیابی میزان نزدیکی نتایج حاصل از تکرار آزمون تحت شرایط یکسان، انحراف معیار نسبی ($\%RSD$) یا ضریب تغییرات ($\%CV$) است. این شاخص آماری، مطابق با تعاریف بخش ۳.۱.۶ از استاندارد ASTM E180 (استاندارد مرجع ارزیابی دقت متدهای شیمیایی)، به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

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

S: انحراف معیار تکرارهای آزمون

$\bar{X}$: میانگین نتایج تکرارها

۱۲-۲- حد تکرارپذیری (Repeatability Limit - r)

برای اینکه بدانیم آیا اختلاف بین تکرارهای یک آزمون قابل چشم‌پوشی است یا ناشی از یک خطای سیستماتیک، باید از مفهومی به نام «حد تکرارپذیری» استفاده کنیم.

بر اساس الزامات آماری مندرج در بخش ۹.۲.۲۵ از استاندارد ASTM E180، برای تعیین حداکثر اختلاف مجاز بین دو بار تکرار آزمون توسط یک اپراتور و با یک دستگاه در شرایط کاملاً یکسان (با سطح اطمینان آماری ۹۵٪)، از ضریب ۲.۸ (حاصل ضرب عدد ۱.۹۶ در رادیکال ۲) استفاده می‌شود:



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

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

۱۲-۳- حد مجاز اختصاصی برای تعیین غلظت (Molarity) اسیدهای رقیق

در ارزیابی و تعیین غلظت دقیق تیترانت (مانند NaOH ۰.۱ مولار)، به دلیل حساسیت بالا به خطای توزین مقادیر کم، الزامات کیفی بر اساس استاندارد مرجع ASTM E200 - 23 اعمال می‌گردد. با توجه به اینکه خطای این مرحله به تمام آنالیزهای بعدی آزمایشگاه منتقل می‌شود، معیارهای پذیرش باید کنترل گردند:

حداکثر RSD مجاز تکرارپذیری: مطابق الزامات استانداردسازی حجمی، انحراف معیار نسبی بین تکرارها معمولاً باید $\leq 0.15\%$ باشد.

حد تکرارپذیری مطلق در غلظت (r): بر اساس بند ۲.۱.۱۹ از استاندارد ASTM E200، حداکثر اختلاف مجاز در غلظت محاسبه شده بین دو تکرار متوالی در شرایط یکسان، نباید از $0.00030 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ تجاوز کند.

دستورالعمل اقدام در صورت عدم انطباق:

در صورتی که RSD تکرارهای آنالیز از مرز 0.15% عبور کند، یا اختلاف دو غلظت بیش از $0.0003 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ باشد؛ اپراتور موظف است صحت محلول سدیم هیدروکسید (بررسی احتمال کربناته شدن تیترانت)، کالیبراسیون بورت (اطمینان از عدم وجود حباب هوا در مسیر بورت) یا تیتراتور و روش نمونه‌برداری و ساخت آن را بررسی نموده و آزمون را مجدداً تکرار نماید.

۱۳- نتایج

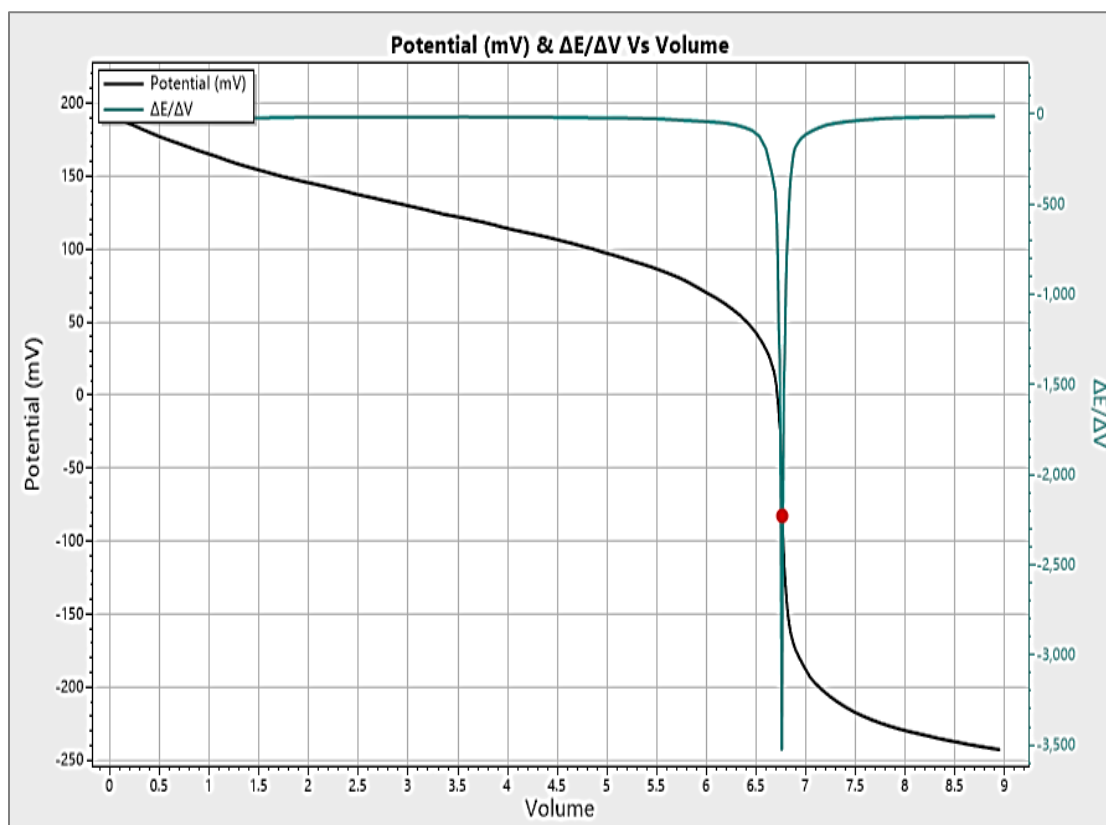
شماره تکرار	وزن KHP (gr)	حجم مصرفی NaOH (mL)	غلظت محاسبه شده (mol/L)
۱	۰.۱۴۵	۶.۷۵۶	۰.۱۰۴۵۷
۲	۰.۱۴۴	۶.۷۱۳	۰.۱۰۴۵
۳	۰.۱۴۵	۶.۷۴۲	۰.۱۰۴۷۷
۴	۰.۱۴۵	۶.۷۴۲	۰.۱۰۴۵۸

میانگین	۰.۱۰۴۶۰ (mol/L)
انحراف معیار استاندارد (SD)	۰.۰۰۰۱۱۶
انحراف معیار نسبی (RSD%)	۰.۱۱۰۵۲۵

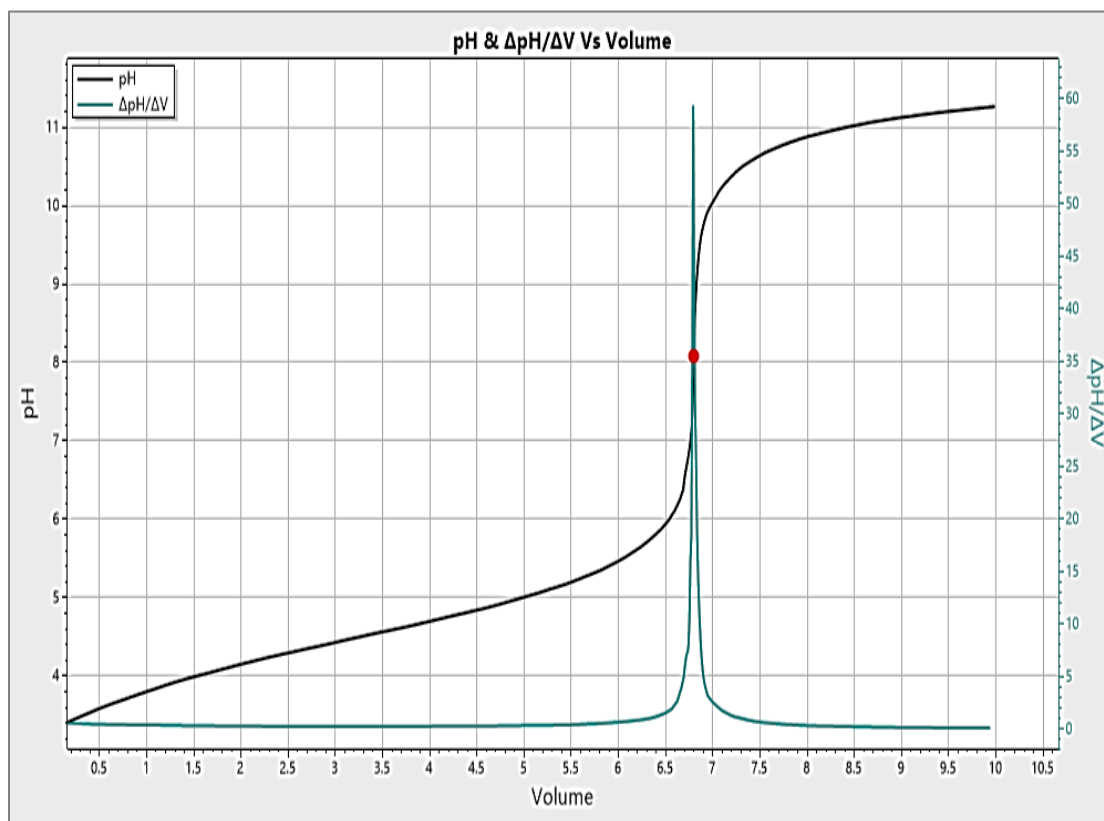
معیار پذیرش انحراف معیار نسبی (RSD) در تکرارهای یک آزمون، در آزمایش‌های تیتراسیون مطابق استاندارد مرجع (رجوع به قسمت قبل)، معمولاً باید زیر ۰.۱۵٪ درصد باشد. در این آزمایش، مقدار RSD کمتر از این حد است، بنابراین نتایج کاملاً قابل قبول و معتبر هستند.

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

۱۴- منحنی تیتراسیون و تفسیر آن‌ها



شکل ۳۱: نمودار S-شکل تغییرات mV و مشتق اول بر حسب حجم مصرفی پس از اصلاح تنظیمات



شکل ۳۲: نمودار S- شکل تغییرات pH بر حسب حجم مصرفی

در نرم افزار دستگاه تیترا تور ETA، برای تشخیص دقیق نقطه هم ارزی (EQP) بدون دخالت خطای چشمی، دو نمودار به صورت همزمان و بر روی یک محور حجم (محور X) رسم می شوند (شکل ۳۱ و ۳۲). این دو نمودار شامل منحنی مشکی رنگ (نمودار S- شکل) و منحنی سبز رنگ (مشتق اول) می باشند که تفسیر آنها به شرح زیر است:

۱- منحنی مشکی رنگ (منحنی سیگنال نمودار S- شکل (سیگموئیدی)): این نمودار، نشان دهنده داده های

خام (Raw Data) واکنش است.

محورها: در این نمودارها، محور افقی (X) نشان دهنده حجم تیترانت مصرفی (mL) و محور عمودی (Y)

نشان دهنده پتانسیل الکتریکی محلول (mV) (شکل ۳۱) و pH (شکل ۳۲) است.

تحلیل رفتار: در ابتدای تیتراسیون، به دلیل غلظت بالای KHP، تغییرات پتانسیل با افزودن باز (NaOH) بسیار

نامحسوس است و منحنی به صورت یک خط با شیب بسیار ملایم پیش می رود. اما با نزدیک شدن به نقطه هم ارزی (جایی که تمام KHP در حال خنثی شدن است)، ناگهان با افزودن تنها یک قطره از تیترانت، پتانسیل الکتریکی افت بسیار شدیدی پیدا می کند (جهش پتانسیل). این امر باعث ایجاد یک نمودار سیگموئیدی (S- شکل) می شود.



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 تیرانت است؛ اما محور عمودی (Y) (سمت راست نمودارها) نشان‌دهنده‌ی نسبت تغییرات پتانسیل به تغییرات حجم $(\frac{\Delta E}{\Delta V})$ (شکل ۳۱) و تغییرات سیگنال pH نسبت به حجم مصرفی $(\frac{\Delta pH}{\Delta V})$ (شکل ۳۲)، 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 تیراتور، 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 نرم‌افزار تنظیم می‌کنید، مستقیماً روی همین منحنی سبز رنگ (مشتق اول) اعمال می‌شود تا دستگاه، قله‌های کوچک (نویزها) را نادیده گرفته و فقط قله‌ی اصلی (خشی‌سازی اسید و باز) را شناسایی کند.

۱۵- نکات آموزشی

۱۵-۱- عواملی که باعث عدم تکرارپذیری نتایج و ایجاد خطاهای فاحش می‌شوند؟

۱۵-۱-۱- رطوبت موجود در استاندارد اولیه (KHP)

پودر KHP رطوبت‌جاذب است. مطابق با توصیه‌ی استاندارد ASTM E200، پودر KHP حتماً باید پیش از استفاده به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و در دسیکاتور نگهداری شود. در غیر این صورت، وزن خوانده‌شده حاوی رطوبت بوده و غلظت تیرانت به اشتباه بالاتر از حد واقعی محاسبه می‌شود.



۱۵-۱-۲- خیس بودن ظروف توزین

ظروفی (مثل بشر و اسپاتول) که برای وزن کردن KHP استفاده می‌شود از قبل خیس باشد، وزن ثبت‌شده دچار خطا شده و محاسبات استوکیومتری بر اساس وزن اشتباه انجام می‌گیرد.

۱۵-۱-۳- چسبیدن قطرات روی دیواره‌ها

اگر ذرات پودر یا قطرات روی دیواره بشر بچسبند و با آب به داخل محلول هدایت نشوند، در واکنش شرکت نمی‌کنند.

۱۵-۱-۴- وجود حباب در مسیر تزریق

وجود حباب هوا در شلنگ‌های بورت باعث می‌شود 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 می‌شود. پیش از شروع کار حتماً مسیر را به کمک دستور هواگیری (Buret Prepare) شستشو دهید.

۱۵-۱-۵- 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 الکترود، باعث نوسان در خوانش پتانسیل می‌گردند.

۱۵-۱-۶- آلودگیِ تداخل نمونه‌ها و تمیزی الکترود

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

۱۵-۱-۷- خوردگی الکترود شیشه‌ای

اگر قبلاً مستقیم الکترود در محلول اسیدی غلیظ قرار داده شده‌است، باعث شوک الکتروشیمیایی، خوردگی غشای شیشه‌ای و تغییر رنگ الکترولیت آزمایش در حال انجام داخل سل می‌شود. همواره الکترود را در محلول رقیق شده قرار دهید.

۱۵-۲- عواملی که باعث عدم یافتن یا تعدد نقطه‌ی هم‌ارزی می‌شوند؟

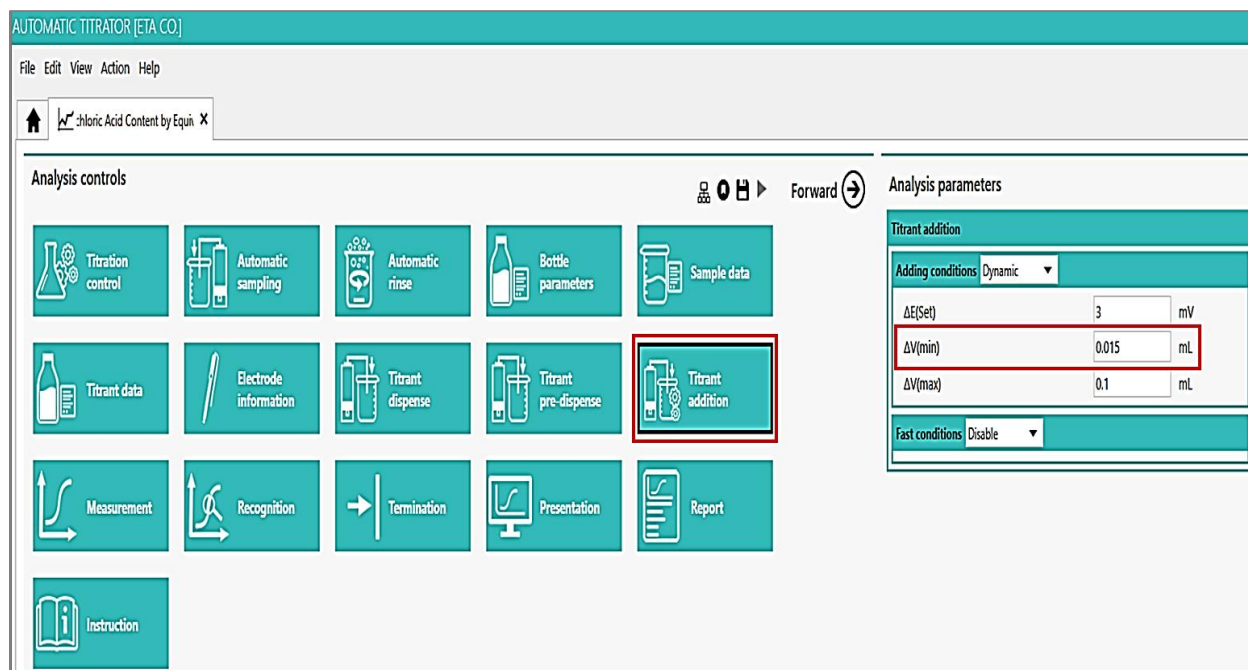
۱۵-۲-۱- تنظیم اشتباه پارامتر Tendency

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.

۱۵-۲-۲- 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 ۳۳).



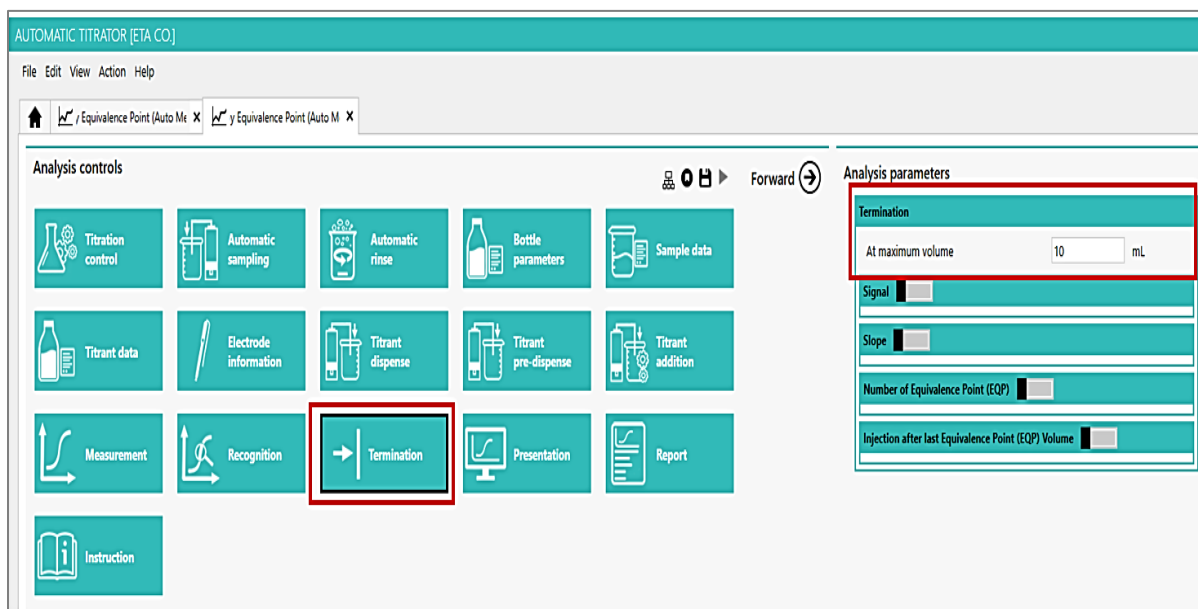
شکل ۳۳: بهینه‌سازی پارامتر ΔV_{min} - تنظیمات دقیق حجم تزریق در اطراف نقطه هم‌ارزی

۱۵-۲-۳- 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 ۹۰۰)، 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.

۱۵-۲-۴- محدودیت در حجم پایان (Max Termination Volume)

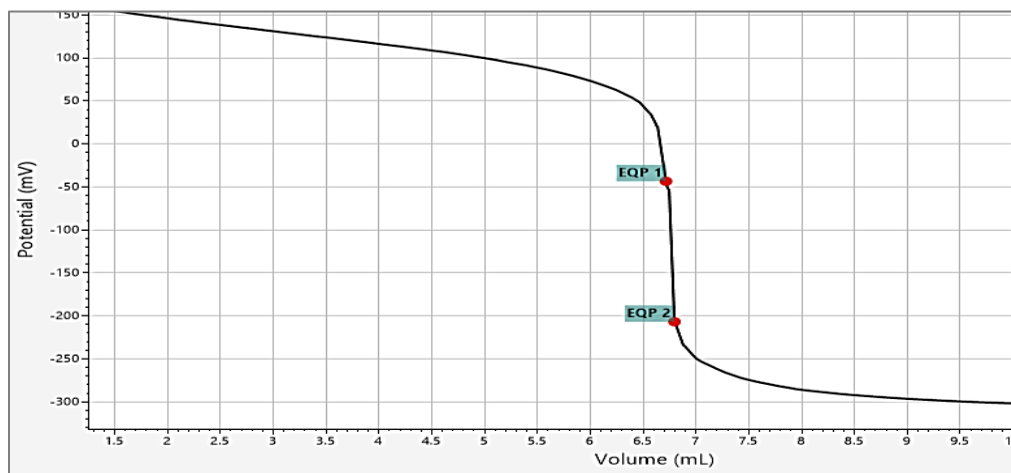
اگر KHP بیشتری وزن کرده باشید (جهت مصرف تیترانت در نقطه‌ی هم‌ارزی بالاتر از ۷) اما این پارامتر را روی عدد کوچکی (مثلاً ۱۰ میلی‌لیتر) تنظیم کرده باشید، دستگاه پیش از رسیدن به نقطه هم‌ارزی متوقف می‌شود و خطای پایان حجم تزریق تیترانت قبل از رسیدن به نقطه‌ی هم‌ارزی رخ می‌دهد. این پارامتر باید همواره کمی بیشتر از حجم مورد انتظار تیتراسیون تا نقطه‌ی هم‌ارزی تنظیم شود (شکل ۳۴).



شکل ۳۴: تنظیمات حجم پایان آنالیز (Max Termination Volume) - تعیین سقف حجم مصرفی کلی تیتراسیون

۱۵-۲-۵- خطای کربنات ناشی از وجود CO₂

محلول تیترانت 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 تیترانت، باعث ایجاد دو نقطه هم‌ارزی (تعدد پیک) در نمودار تیتراسیون اسید قوی می‌شود (شکل ۳۵).



شکل ۱۴: 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 ۱۵: 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.

۱۵-۲-۶- خشک شدن یا نگهداری غیر اصولی الکتروود

الکتروود pH به هیچ وجه نباید در آب مقطر یا خشک نگهداری شود. نگهداری در آب مقطر باعث پدیده Leaching (خروج یون‌های الکتروولیت از غشای شیشه‌ای به داخل آب) شده و باعث کم شدن قدرت تشخیص (رزولوشن) الکتروود می‌گردد. حباب شیشه‌ای الکتروود 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 الکتروود در محلول KCl نگهداری شود، در این حالت یون پتاسیم به غشای بیرونی الکتروود برخورد کرده و باعث کند شدن پاسخ‌دهی الکتروود می‌شود.

۱۵-۲-۷- کهنگی الکتروود و کند شدن زمان پاسخ‌دهی (Response Time)

الکتروودهای 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) الکتروود 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 می‌شود. اگر دستگاه با سرعت معمولی تیترانت را تزریق کند، پیش از آنکه الکتروود 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. الکتروود باید به طور منظم کالیبره و در صورت افت شیب کالیبراسیون (Slope)، تعویض گردد.

۱۶- نکات ایمنی

سدیم هیدروکسید ۰.۱ مولار به شدت خورنده است و در تماس با پوست باعث سوختگی شیمیایی می‌شود. 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.

۱۷- سوالات متداول

۱۷-۱- 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- **رطوبت موجود در استاندارد اولیه (KHP):** پودر KHP رطوبت جاذب است. مطابق با توصیه‌ی استاندارد ASTM E200، پودر KHP حتماً باید پیش از استفاده به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و در دسیکاتور نگهداری شود. در غیر این صورت، وزن خوانده‌شده حاوی رطوبت بوده و غلظت تیترانت به اشتباه بالاتر از حد واقعی محاسبه می‌شود.
- ۲- **خیس بودن ظروف توزین:** ظروفی (مثل بشر و اسپاتول) که برای وزن کردن KHP استفاده می‌شود از قبل خیس باشد، وزن ثبت‌شده دچار خطا شده و محاسبات استوکیومتری بر اساس وزن اشتباه انجام می‌گیرد.
- ۳- **چسبیدن قطرات به دیواره‌ها:** اگر ذرات پودر یا قطرات روی دیواره بشر بچسبند و با آب به داخل محلول هدایت نشوند، در واکنش شرکت نمی‌کنند. حتماً آب مقطر را به صورت دورانی روی دیواره‌ها بریزید.
- ۴- **وجود آلودگی متقاطع و تمیز نبودن الکترود:** عدم شستشوی کافی الکترود بین دو آنالیز، باعث انتقال آلودگی می‌شود. حتماً بین هر تست، الکترود و نازل تزریق را کاملاً با آب دیونیزه شستشو دهید.
- ۵- **خوردگی در الکترود شیشه‌ای:** اگر قبلاً مستقیم الکترود در محلول اسیدی غلیظ قرار داده‌شده‌است، باعث شوک الکتروشیمیایی، خوردگی غشای شیشه‌ای و تغییر رنگ الکترولیت آزمایش در حال انجام داخل سل می‌شود. همواره الکترود را در محلول رقیق‌شده قرار دهید.

۱۷-۲- 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 بازافت 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 الکترود 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 شده‌باشد).



۳- محدودیت حجم (Max Termination Volume): اگر این عدد (مثلاً ۴ میلی لیتر) کمتر از حجم مورد

نیاز برای ختشی سازی باشد، دستگاه پیش از رسیدن به نقطه پایان، کار را متوقف می کند.

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 می کند و نمی تواند جهش را به درستی ثبت کند.

۱۷-۳- چرا دستگاه نقطه‌ی پایان را زودتر از موعد و روی یک نوسان کوچک (نویز) ثبت می کند؟

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 می شناسد. این عدد باید روی حدود ۵۰ درصد بزرگترین شیب منحنی مشتق (مثلاً روی ۳۰۰۰) تنظیم شود تا نویزها فیلتر شوند.

۱۷-۴- 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 می شود.

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 الکترود، باعث نوسان در خوانش پتانسیل می شوند. سرعت باید در حد ایجاد یک گرداب ملایم باشد.

۱۷-۵- 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 می شود. حضور کربنات باعث پهن شدن نقطه جهش یا حتی ایجاد دو پیک می شود. حتماً از لوله جاذب روی بطری تیترانت استفاده کنید.



۲- **کهنگی الکترو:** اگر دیافراگم الکتروود مسدود شده باشد یا عمر مفید آن تمام شده باشد، زمان پاسخ‌دهی (Response Time) کُند می‌شود. الکتروود باید مرتباً کالیبره و در صورت افت عملکرد تعویض گردد.

۱۷-۶- 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.

۱۷-۷- 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 خشتی، 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.