



تعیین غلظت دقیق (استانداردسازی) سدیم هیدروکسید ۱۰۰ مولار، به روش تیتراسیون

پتانسیومتری با دستگاه تیترا تور اتوماتیک مدل ETA-106

- ۱- معرفی آنالیز استانداردسازی (تعیین غلظت) سدیم هیدروکسید ۱۰۰ 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) _____
- ۳۴- ۲-۱-۱۵ خیس بودن ظروف توزین _____
- ۳۵- ۳-۱-۱۵ چسبیدن قطرات روی دیواره‌ها _____
- ۳۵- ۴-۱-۱۵ وجود حباب در مسیر 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 _____
- ۳۵- ۲-۱۵ عواملی که باعث عدم یافس یا تعدد نقطه‌ای هم‌ارزی می‌شوند؟ _____
- ۳۵- ۱-۲-۱۵ تنظیم اشتباه پارامتر Tendency _____
- ۳۶- ۲-۲-۱۵ در نظر نگرفتن رزولوشن یا ΔV_{min} _____
- ۳۶- ۳-۲-۱۵ تنظیم اشتباه حد آستانه (Threshold) _____
- ۳۶- ۴-۲-۱۵ محدودیت در حجم پایان (Max Termination Volume) _____
- ۳۷- ۵-۲-۱۵ خطای کربنات ناسی از وجود CO_2 _____
- ۳۸- ۶-۲-۱۵ خشک شدن یا نگهداری غراصولی الکترود _____
- ۳۸- ۷-۲-۱۵ کهنگی الکترود و کند شدن زمان پاسخ‌دهی (Response Time) _____
- ۳۹- ۱۶- نکات ایمنی _____
- ۳۹- ۱۷- سوالات متداول _____
- ۳۹- ۱-۱۷ چرا پس 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؟ _____
- ۴۰- ۳-۱۷ چرا دستگاه نقطه‌ای پایان را زودتر از موعد و روی یک نوسان کوچک (نویز) ثبت می‌کند؟ _____
- ۴۰- 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؟ _____
- ۴۱- ۶-۱۷ بهترین روش برای نگهداری الکترود شیشه‌ای چیست تا خراب نشود؟ _____
- ۴۱- 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 ۱۰۰ 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 ۱۰۰ 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.

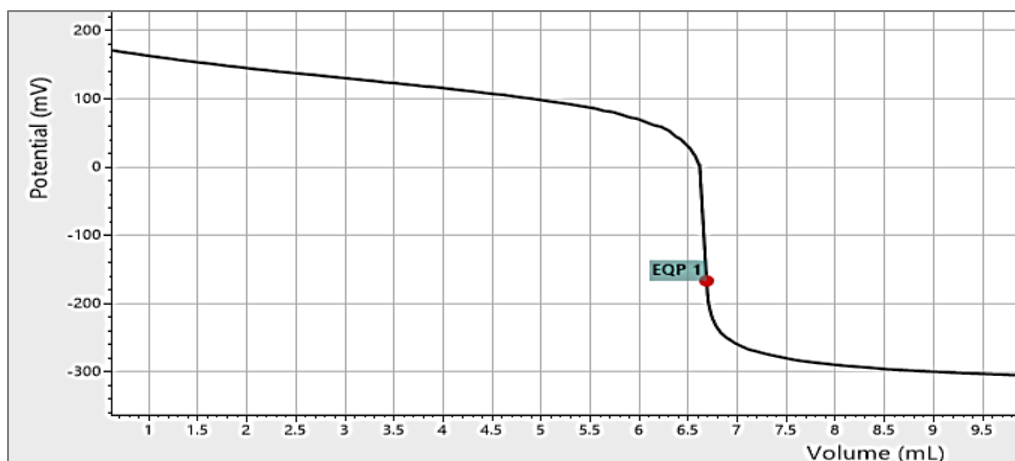
۴-۱- منحنی تیتراسیون سیگنال بر حسب تیرانت اضافه شده (نمودار S-شکل (سیگموئیدی))

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.

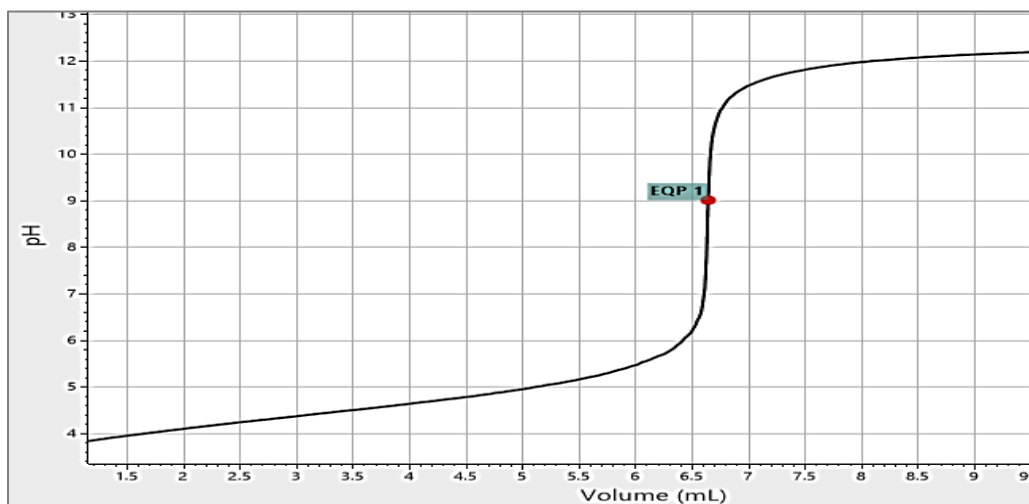
در مقابل، در شکل ۲ سیگنال بر حسب pH اندازه گیری شده است و منحنی تغییرات pH بر حسب حجم تیرانت مصرفی، دارای حالت صعودی است. لازم به ذکر است که pH و پتانسیل الکتریکی (mV) با یکدیگر رابطه عکس دارند و همین امر علت صعودی بودن یکی و نزولی بودن دیگری است.

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.



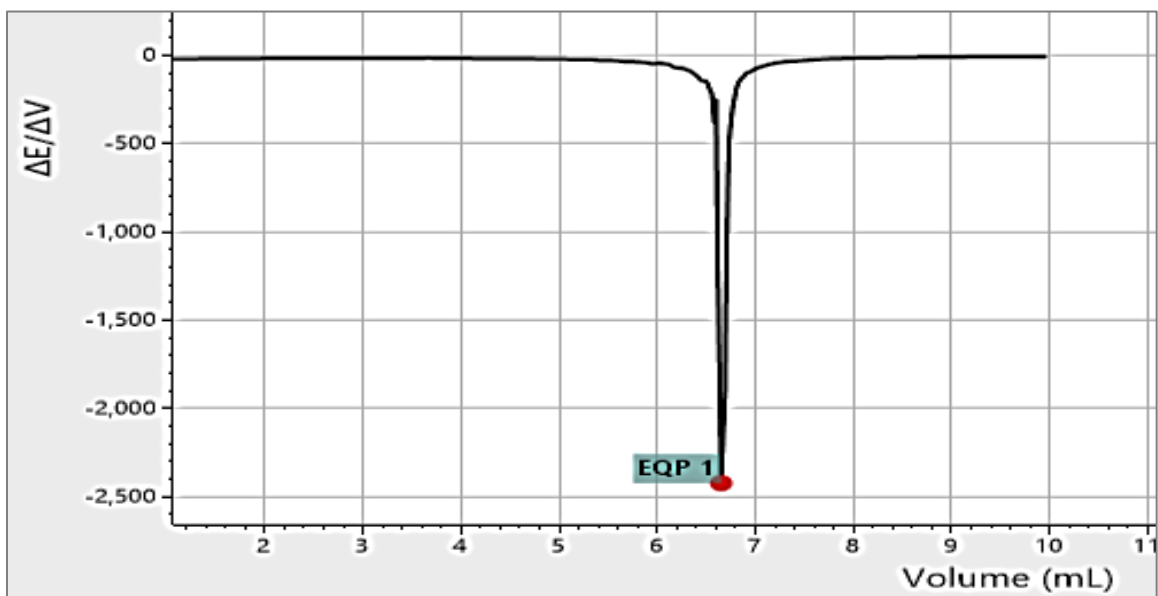
شکل ۱: منحنی پتانسیومتری تیتراسیون - نمودار تغییرات پتانسیل (mV) بر حسب حجم تیرانت مصرفی (mL)



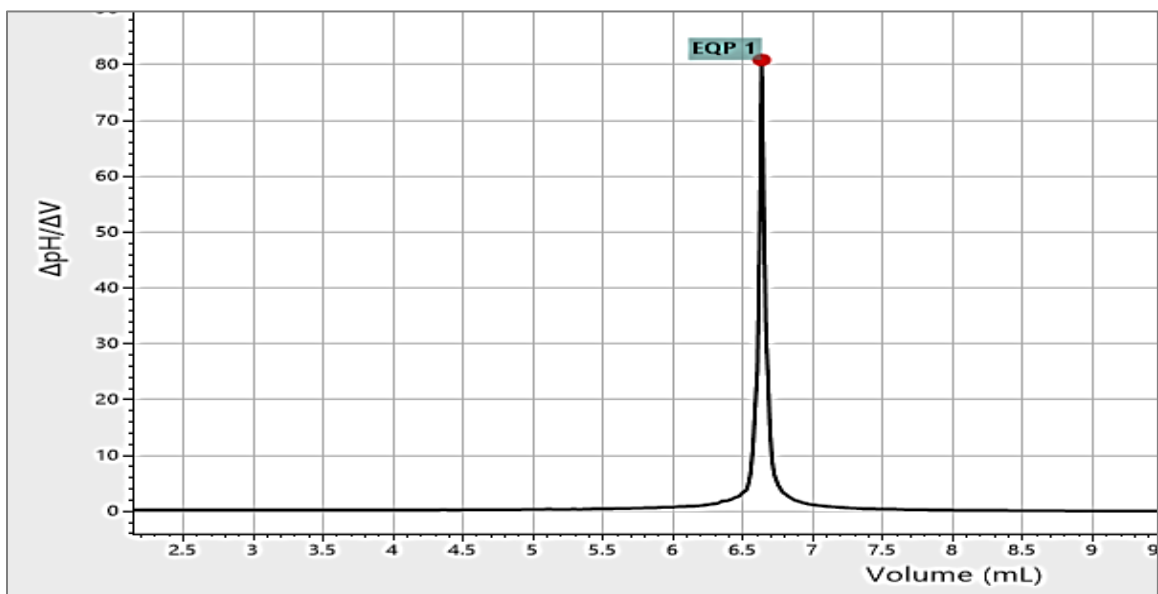
شکل ۲: منحنی pH سنجی تیتراسیون - نمودار تغییرات pH بر حسب حجم تیترانت مصرفی (mL)

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.



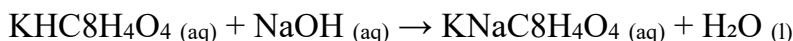
شکل ۳: نمودار مشتق اول سیگنال (نزولی) - تعیین دقیق نقطه هم‌ارزی در منحنی‌های افت سیگنال



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 تیترانت 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 ۱.۰ 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 ۱.۰ سدیم هیدروکسید (NaOH) از اسید غلیظ تجاری (با درصد

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

$$\text{NaOH gr} = 1000 \text{ ml H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{40 \text{ gr NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{100 \text{ gr NaOH}}{95 \text{ gr NaOH}} = 42.105 \text{ gr}$$



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)

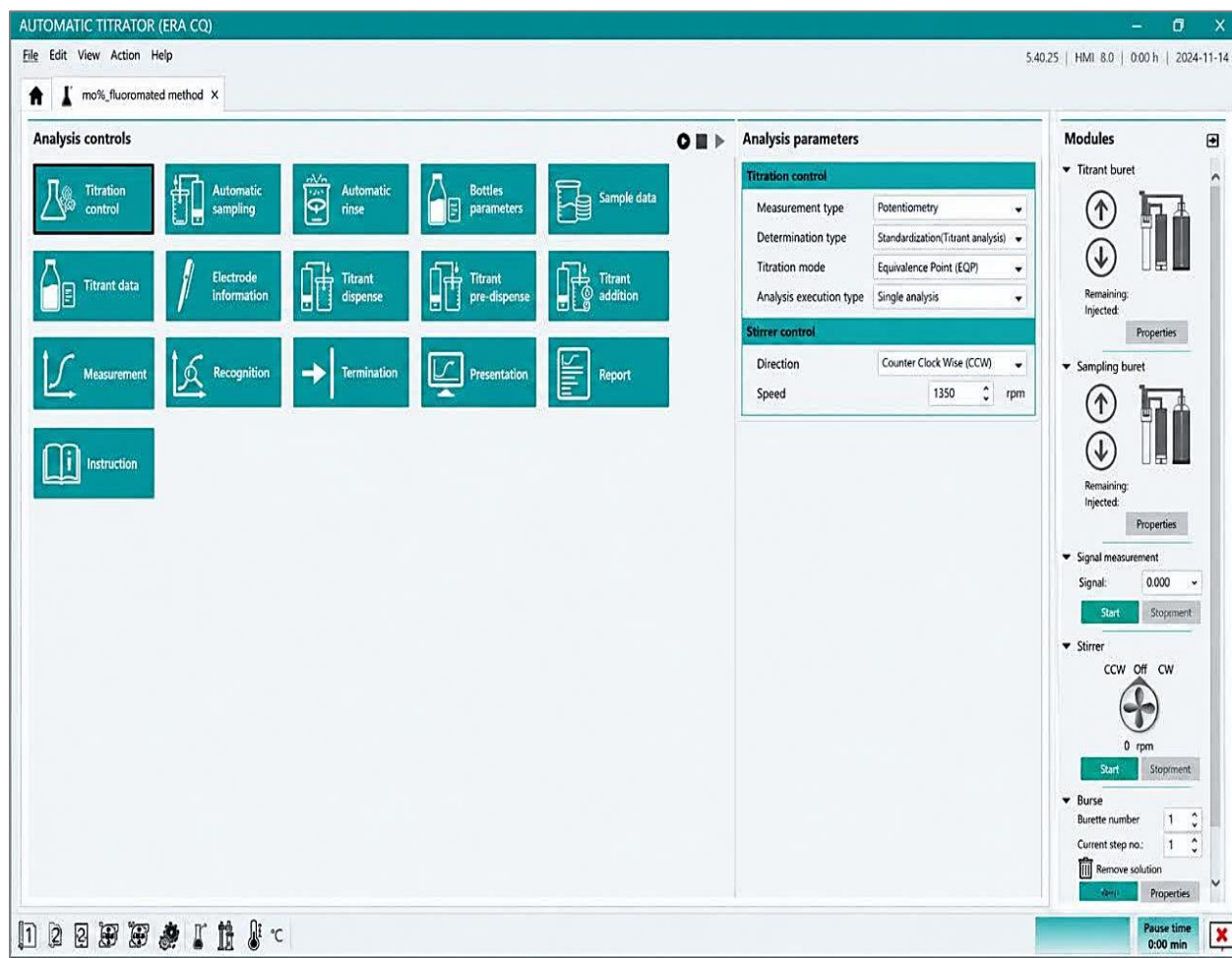
۲- **توزین نمونه:** برای آنکه حجم مصرفی تیترانت (۱.۰ مولار) در یک محدوده‌ی بهینه (حدود ۷ میلی‌لیتر) قرار گیرد، بر اساس محاسبات استوکیومتری، حدود ۱.۴۳۶ گرم KHP به دقت روی ترازوی آنالیتیکال توزین شده و به بشر تیتراسیون منتقل می‌گردد. محاسبات استوکیومتری برای تهیه محلول پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) (با درصد خلوص ۹۹.۵٪ و جرم مول $204.22 \frac{g}{mol}$) (فرض: مصرف تیترانت، در نقطه‌ی هم‌ارزی در محدوده‌ی ۷ میلی‌لیتر باشد):

$$\text{KHP gr} = 7 \text{ ml NaOH} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1000 \text{ ml H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{204.22 \text{ gr KHP}}{1 \text{ mol KHP}} \times \frac{100 \text{ gr KHP}}{99.5 \text{ gr KHP}} = 1.43672 \text{ gr}$$

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

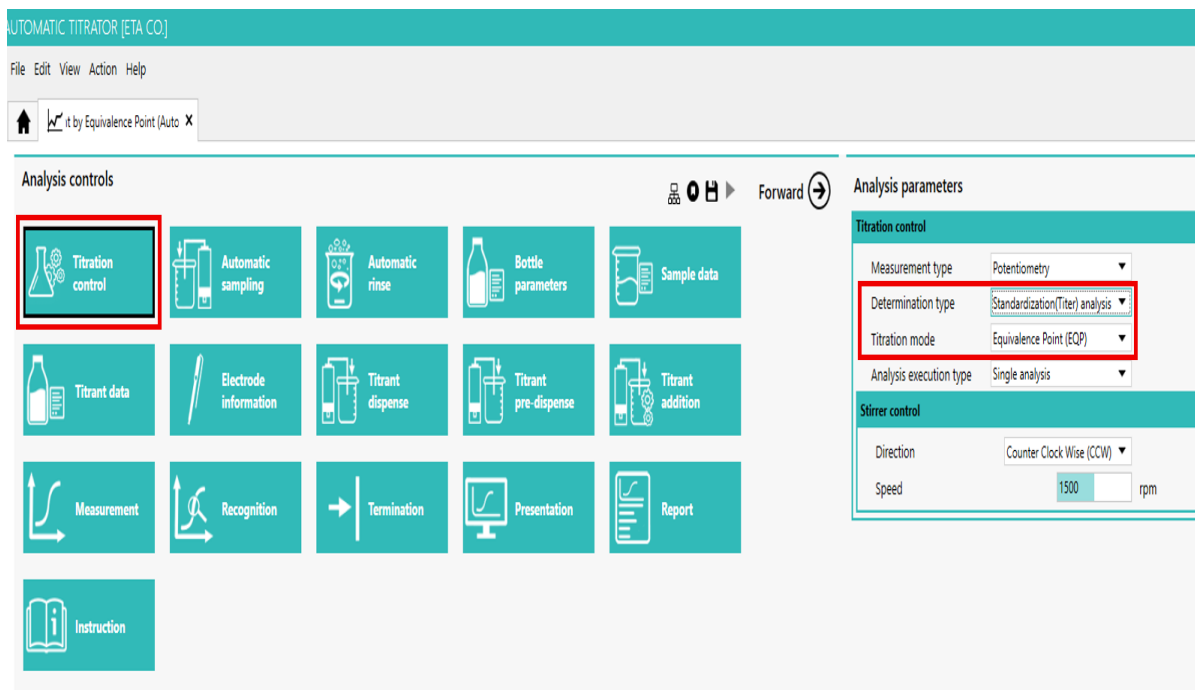
۸-۱- تنظیمات کنترل تیتراسیون (Titration Control Parameters)

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) ۱.۰ 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

De x Determination of Hydrochlor

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: 9/12/2026

Time: 11:42:23

Amount of sample

Sample amount unit: gr

Use prepared sample

Sample amount: 1.438 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

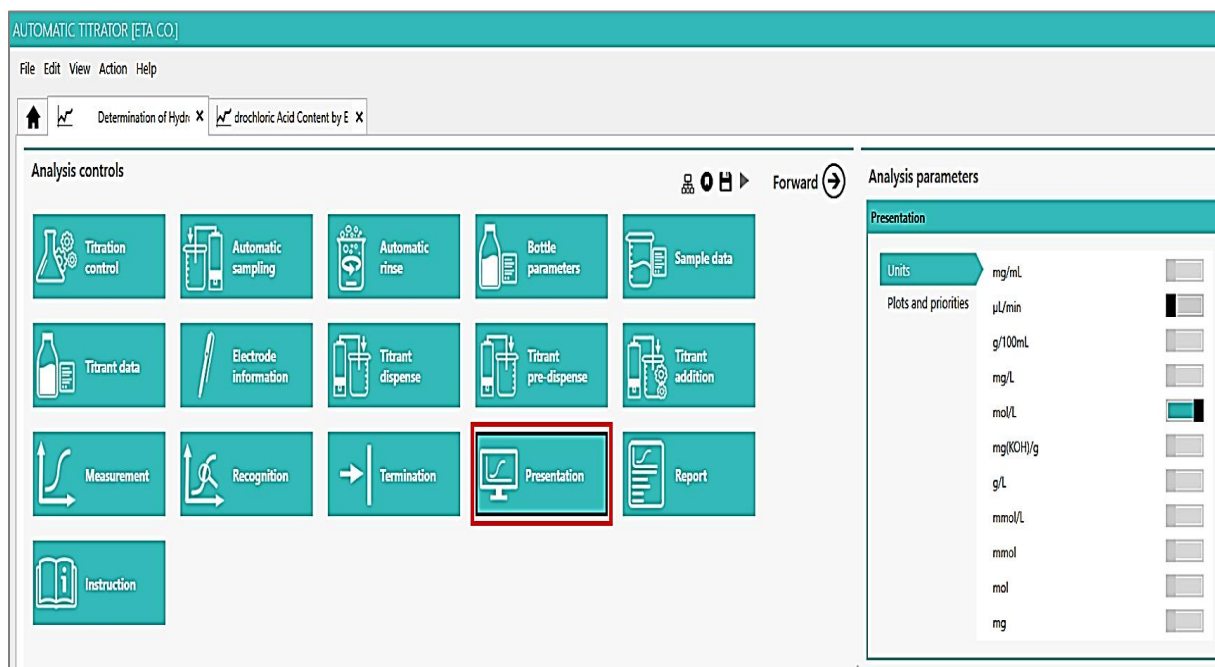
Automatic injection by pump:

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 ۱.۴۳۶ 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.

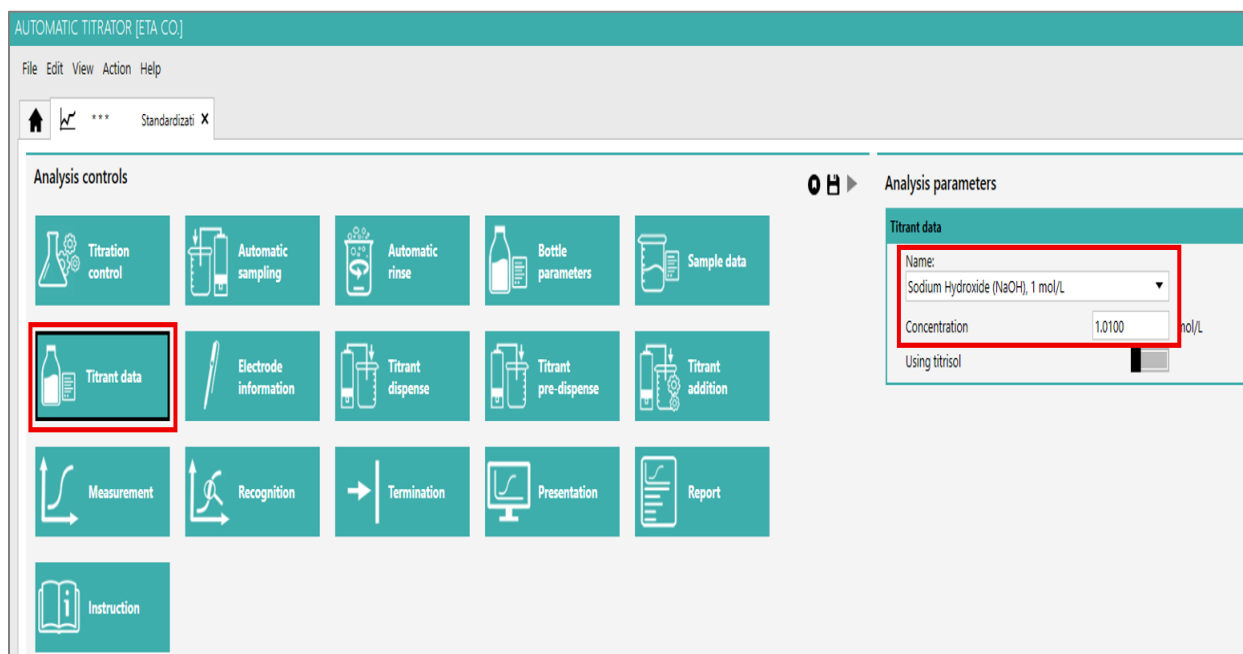
مشخصات آنالیت (**Analyte**): ماده‌ی هدف (**Potassium hydrogen phthalate**) با جرم مولی ۲۰۴.۲۲ گرم بر مول انتخاب می‌شود تا دستگاه آن را در فرمول نهایی قرار دهد.

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 تیرانت (Titrant Data)

نام و غلظت اسمی (Name & Concentration): در این بخش، باید نام تیرانت مورد نظر (NaOH) و غلظت اسمی (Nominal Concentration) آن را وارد کرد (به عنوان مثال ۱.۰ 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).

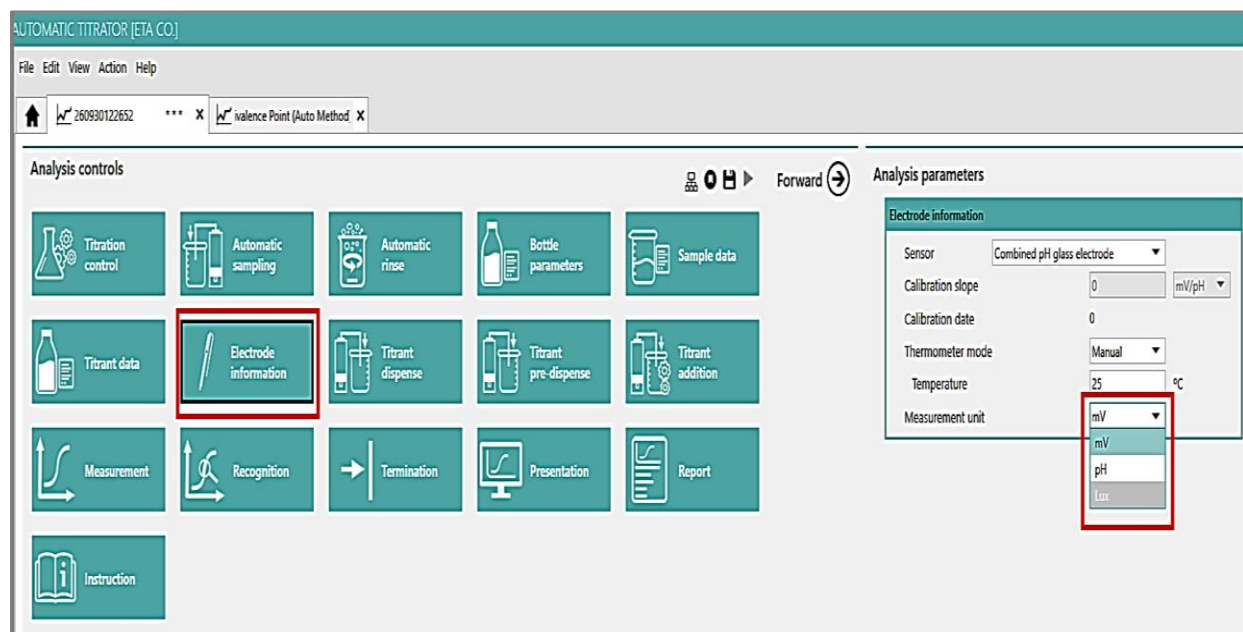


شکل ۹: پنجره اطلاعات نمونه (Titrant Data)

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).

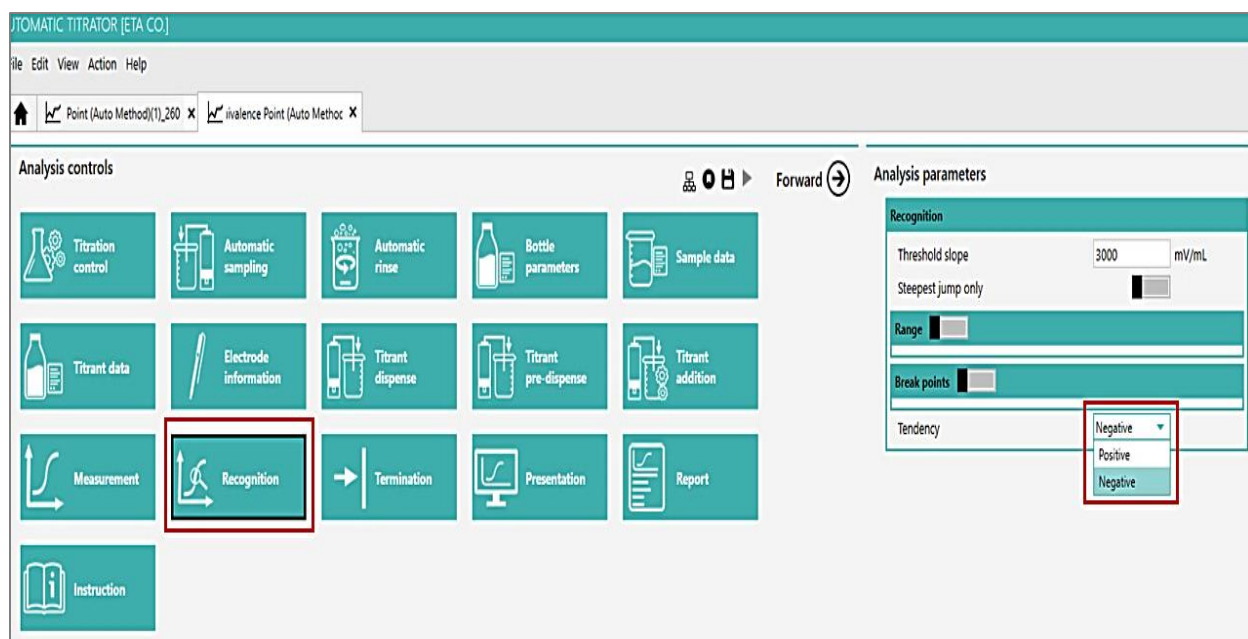
از آنجا که این تیتراسیون براساس حالت EQP (Equivalence Point) انجام می‌شود و دستگاه نقطه هم‌ارزی را بر اساس جستجوی نقطه عطف و محاسبه مشتق اول، شناسایی می‌کند. بنابراین در این تیتراسیون نیازی نیست که سیگنال به نقطه خاص و از پیش تعیین شده برسد (مد EP). در این حالت استفاده از واحد میلی‌ولت (mV) ارجحیت دارد؛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

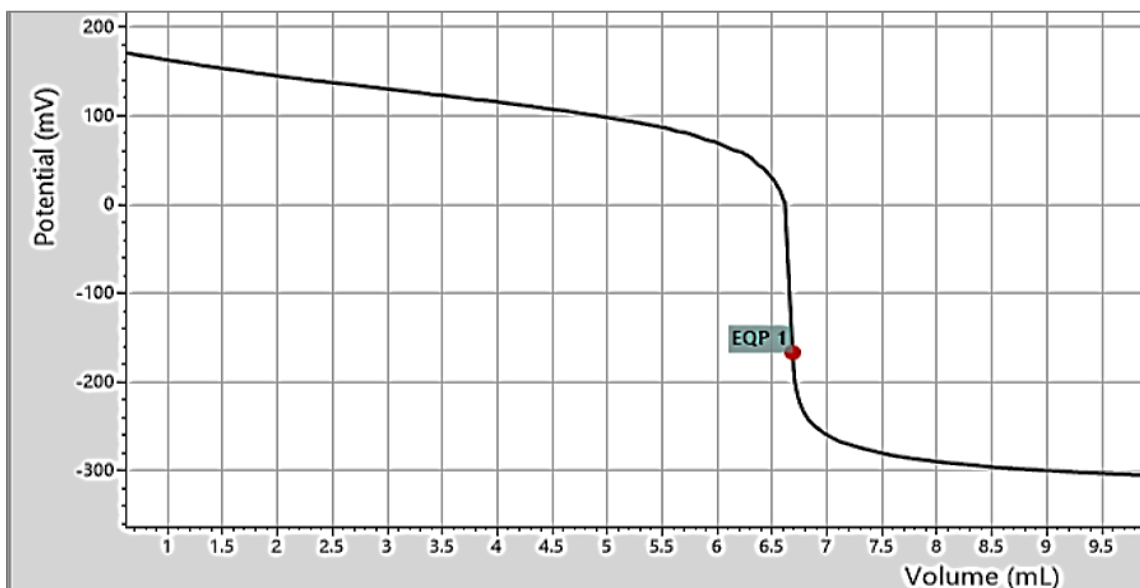
۸-۵- تنظیم پارامتر جهت گیری (Tendency)

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).



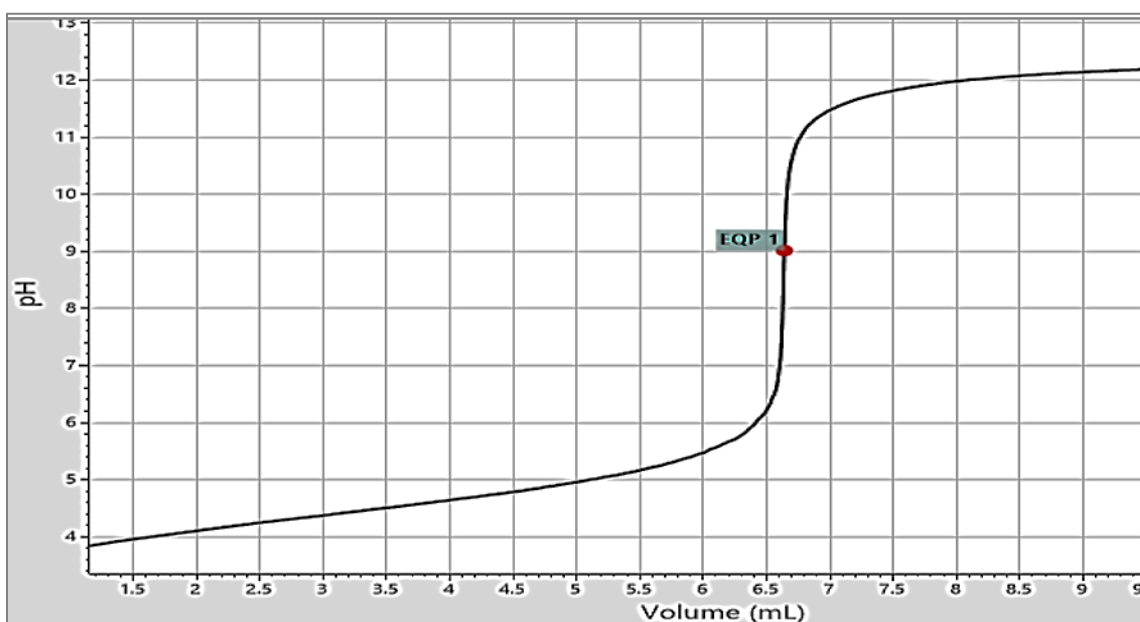
شکل ۱۱: بخش تنظیمات روند منحنی (Tendency) - تعیین جهت تغییرات سیگنال در طول تیتراسیون

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).

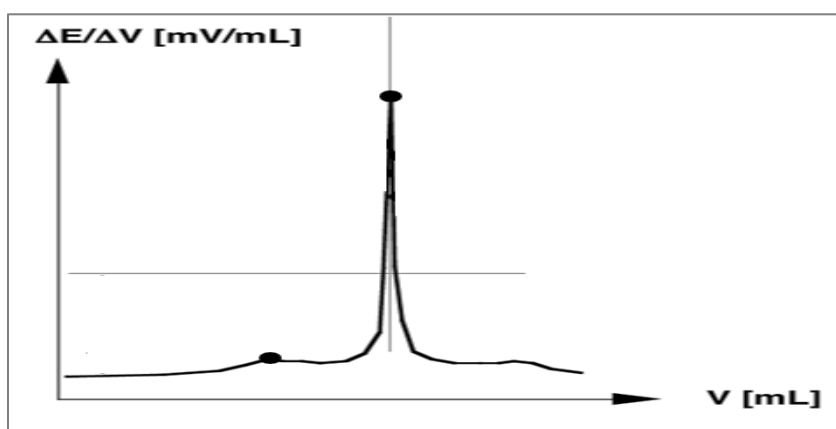


شکل ۱۳: روند مثبت (Tendency: Positive) - تنظیم نرم‌افزار برای واکنش‌های افزایش سیگنال

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).



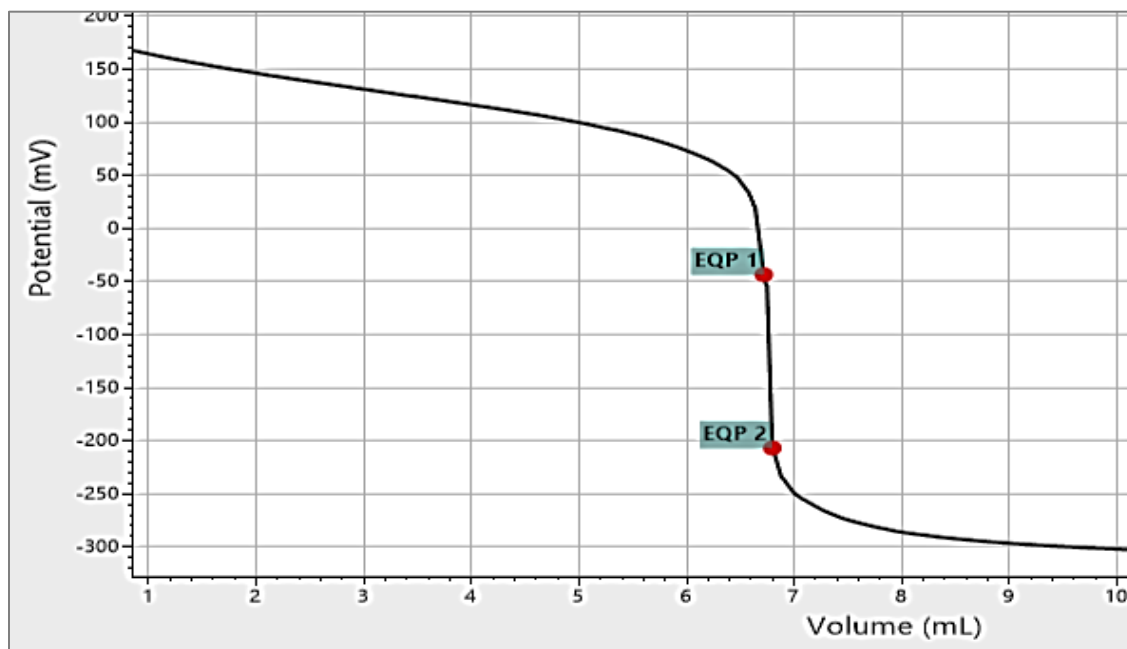
شکل ۱۴: تعیین حد آستانه شناسایی (Threshold) - نحوه تمایز نقاط هم‌ارزی واقعی از نویزهای زمینه‌ای

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.

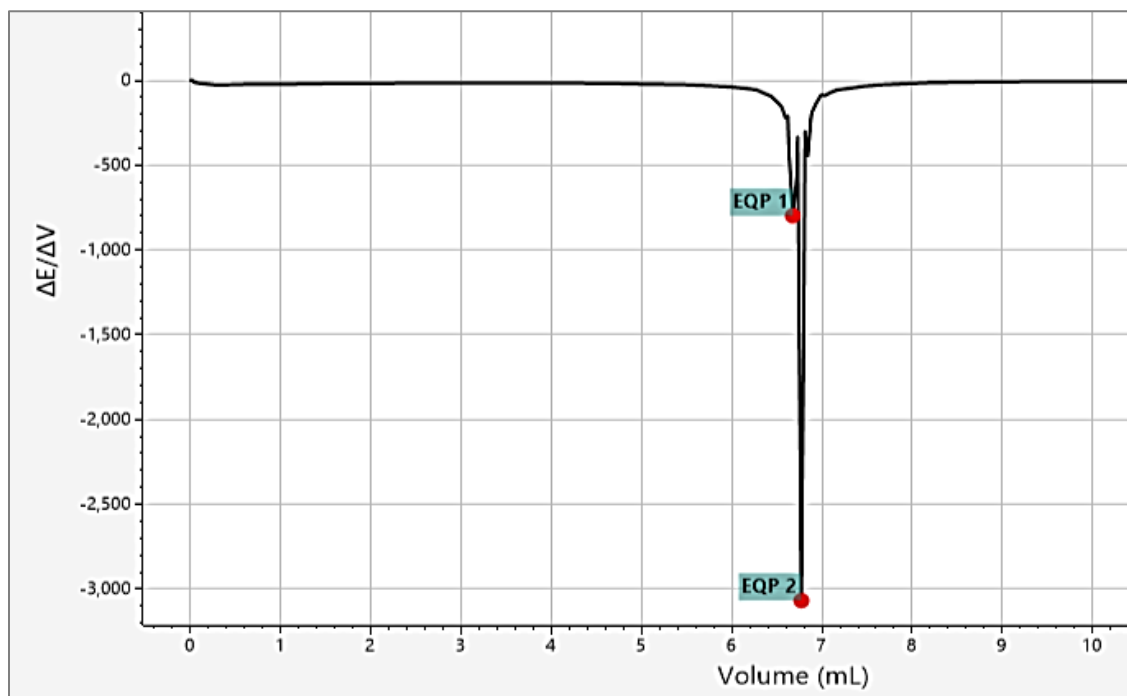
روش صحیح تنظیم: پس از اجرای یک تست اولیه، به منحنی مشتق اول نگاه کنید. ممکن است در این منحنی دو یا چند پیک، یک پیک کوچک (ناشی از نویز، حباب هوا یا کربنات) و یک پیک بسیار بزرگ (نقطه هم‌ارزی واقعی) مشاهده شود. مقدار Threshold باید در میانه‌ی این دو پیک تنظیم شود. در واقع حد آستانه (Threshold) روی حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد ارتفاع بزرگ‌ترین پیک تنظیم می‌گردد. اگر این عدد خیلی پایین باشد، دستگاه کوچکترین نویز الکتریکی را به عنوان نقطه‌ی 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 ۸۰۰ باشد و پیک اصلی خشی‌سازی شیبی حدود ۳,۰۰۰ 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.

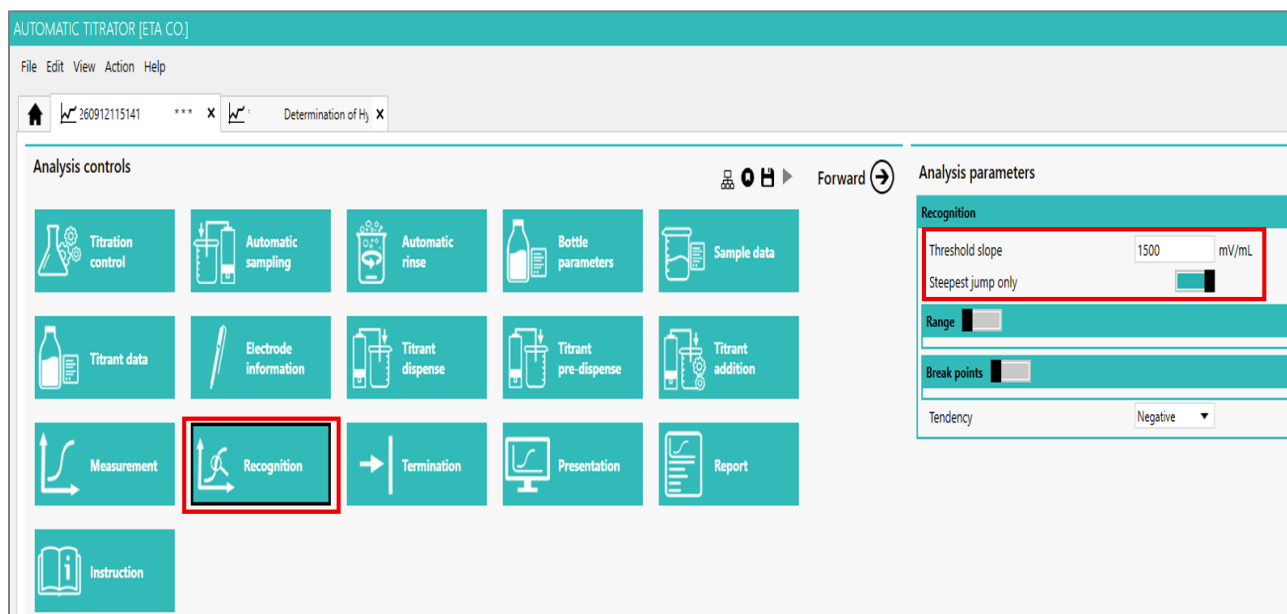


شکل ۱۵: خطای شناسایی نقاط کاذب - مشاهده ۲ نقطه هم‌ارزی ناشی از تنظیم نامناسب آستانه



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 می شود:



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 تیرانت را با سرعت و حجم ثابت تزریق کند. در نرم افزار ETA، کنترل دینامیک با سه پارامتر اساسی تعریف می شود (شکل ۱۸):

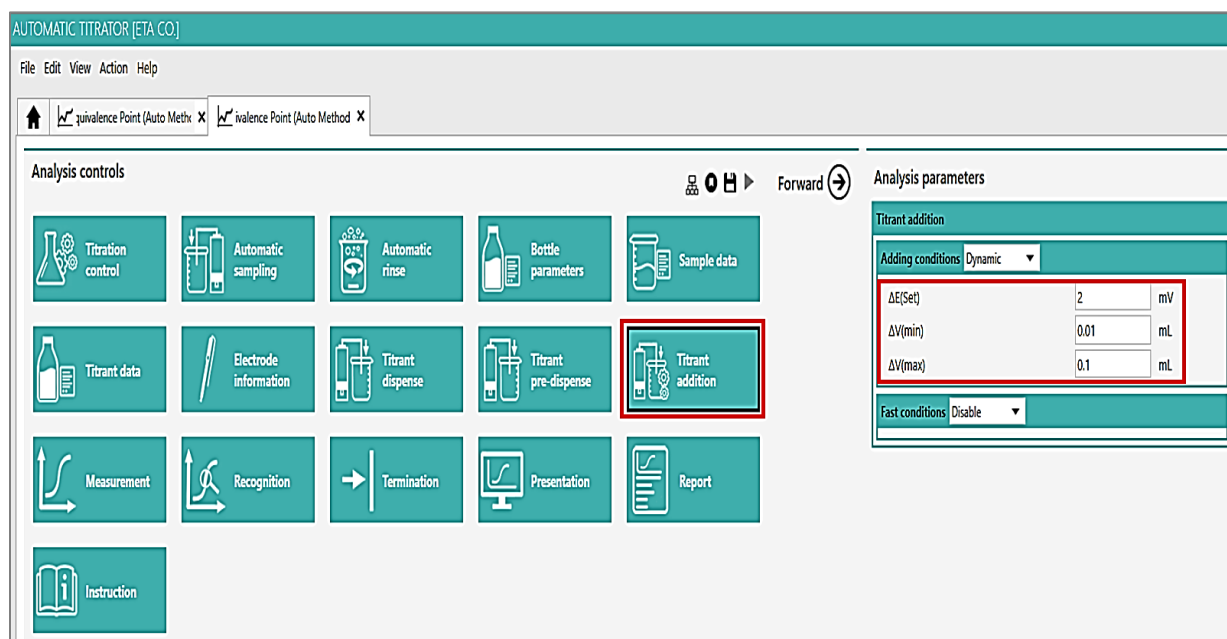
- حداکثر حجم تزریق در یک گام (ΔV_{max}): مقداری است (مثلاً ۰.۱ میلی لیتر) که دستگاه در مناطق مسطح منحنی (که از نقطه هم ارزی دور هستیم) با سرعت بیشتری تزریق می کند تا در زمان آزمایش صرفه جویی شود.
- حداقل حجم تزریق در یک گام (ΔV_{min}): مقداری بسیار کوچک است (مثلاً ۰.۰۱ میلی لیتر یا ۱۰ میکرو لیتر) که دستگاه در زمان رسیدن به شیب تند منحنی تزریق می کند. این گام های میکرویی 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 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 الکترود 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 تیتранت در محدوده‌ی 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 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)
	005.7588	000.0868	081.6800	-002.7600	-031.7580	0.466	3.072	03:31
	005.8445	000.0857	077.5000	-004.1800	-034.5840	0.466	3.068	03:34
	005.9225	000.0780	075.2000	-002.3000	-036.2800	0.406	3.008	03:37
	006.0093	000.0868	072.2900	-002.9100	-043.0240	0.385	3.078	03:41
	006.0942	000.0849	069.0800	-003.2100	-039.4720	0.628	3.063	03:44
	006.1771	000.0829	063.6400	-005.4400	-054.9200	0.385	3.069	03:48
	006.2477	000.0706	061.4500	-002.1900	-061.8300	0.588	3.017	03:51
	006.3337	000.0860	052.2800	-009.1700	-071.6240	0.386	4.164	03:55
	006.3857	000.0520	048.7300	-003.5500	-083.9100	0.365	3.060	03:59
	006.4550	000.0693	042.7200	-006.0100	-107.4760	0.334	3.355	04:02
	006.5160	000.0610	034.9800	-007.7400	-090.8180	0.437	4.135	04:07
	006.5589	000.0429	028.6000	-006.3800	-166.5140	0.295	3.909	04:11
	006.5919	000.0330	027.8300	-000.7700	-367.8620	2.512	3.018	04:14
	006.6814	000.0895	-012.1400	-039.9700	-705.7227	0.375	6.261	04:20
	006.6914	000.0100	-023.0800	-010.9400	-1349.2240	0.739	3.007	04:24
	006.7014	000.0100	-031.8100	-008.7300	-1816.2033	0.912	3.018	04:27
	006.7114	000.0100	-066.6300	-034.8200	-3366.3767	0.406	7.710	04:35
EQP 1	006.7214	000.0100	-124.0700	-057.4400	-5744.0500	4.615	6.549	04:41
	006.7314	000.0100	-168.7800	-044.7100	-4100.0867	0.578	3.007	04:45

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.

	006.1771	000.0829	063.6400
	006.2477	000.0706	061.4500
	006.3337	000.0860	052.2800
	006.3857	000.0520	048.7300
	006.4550	000.0693	042.7200
	006.5160	000.0610	034.9800
	006.5589	000.0429	028.6000
	006.5919	000.0330	027.8300
	006.6814	000.0895	-012.1400
	006.6914	000.0100	-023.0800
	006.7014	000.0100	-031.8100
	006.7114	000.0100	-066.6300
EQP 1	006.7214	000.0100	-124.0700
	006.7314	000.0100	-168.7800

شکل ۲۰: تزریق‌های ریز پیش از نقطه پایانی - انجام ۴ تزریق متوالی با حجم ΔV_{min} در نزدیک نقطه هم‌ارزی

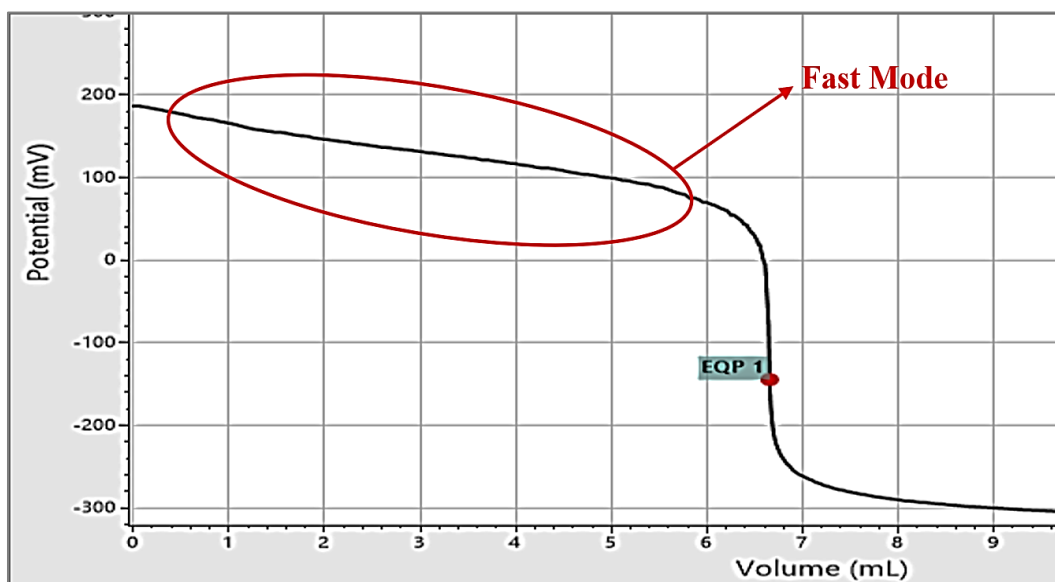
۸-۸- تنظیمات حالت سریع (Fast Mode)

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 هم ارزی (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 هم ارزی، سرعت و حجم تزریق کاهش یافته تا نقطه هم ارزی 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	186.3800	186.3800	-006.0300	0.000	0.000	00:00
	000.0700	000.0700	186.2900	-000.0900	-010.6100	0.000	0.213	00:00
	000.1400	000.0700	185.1100	-001.1800	-012.2280	0.000	0.243	00:00
	000.2100	000.0700	183.4100	-001.7000	-017.5720	0.000	0.244	00:01
	000.2800	000.0700	182.1000	-001.3100	-021.0900	0.000	0.253	00:01
	000.3500	000.0700	180.2300	-001.8700	-022.8580	0.000	0.254	00:02
	000.4200	000.0700	178.9100	-001.3200	-022.1400	0.000	0.254	00:02
	000.4900	000.0700	177.1100	-001.8000	-025.3080	0.000	0.254	00:03
	000.5600	000.0700	175.6600	-001.4500	-023.9180	0.000	0.233	00:03
	000.6300	000.0700	173.2400	-002.4200	-023.0760	0.000	0.243	00:04
	000.7000	000.0700	171.8600	-001.3800	-021.0220	0.000	0.254	00:04
	000.7700	000.0700	170.8300	-001.0300	-022.9400	0.000	0.253	00:05
	000.8400	000.0700	169.7600	-001.0700	-019.7680	0.000	0.254	00:05
	000.9100	000.0700	167.6300	-002.1300	-020.8440	0.000	0.243	00:06
	000.9800	000.0700	166.3200	-001.3100	-023.8420	0.000	0.244	00:07
	001.0500	000.0700	164.5600	-001.7600	-027.0020	0.000	0.243	00:07
	001.1200	000.0700	162.4900	-002.0700	-026.0240	0.000	0.254	00:08
	001.1900	000.0700	160.3100	-002.1800	-025.1760	0.000	0.243	00:08
	001.2600	000.0700	158.5200	-001.7900	-023.5860	0.000	0.254	00:09
	001.3300	000.0700	157.5100	-001.0100	-021.0820	0.000	0.246	00:09
	001.4000	000.0700	156.3100	-001.2000	-015.5540	0.000	0.243	00:10
	001.4700	000.0700	155.1100	-001.2000	-014.4680	0.000	0.253	00:10
	001.5400	000.0700	154.8600	-000.2500	-016.5840	0.000	0.254	00:11
	001.6100	000.0700	153.4600	-001.4000	-016.3700	0.000	0.243	00:11
	001.6800	000.0700	151.7100	-001.7500	-014.5180	0.000	0.253	00:12
	001.7500	000.0700	150.5800	-001.1300	-020.0640	0.000	0.253	00:12
	001.8200	000.0700	150.0300	-000.5500	-018.6660	0.000	0.243	00:13
	001.8900	000.0700	147.8400	-002.1900	-016.5440	0.000	0.243	00:13
	001.9600	000.0700	146.9300	-000.9100	-016.5840	0.000	0.253	00:14
	002.0300	000.0700	145.9200	-001.0100	-018.2520	0.000	0.254	00:14
	002.1000	000.0700	144.7800	-001.1400	-013.9260	0.000	0.243	00:15
	002.1700	000.0700	143.6400	-001.1400	-016.8060	0.000	0.253	00:15
	002.2400	000.0700	142.9700	-000.6700	-015.4660	0.000	0.253	00:16
	002.3100	000.0700	141.0500	-001.9200	-015.7720	0.000	0.244	00:16
	002.3800	000.0700	140.5100	-000.5400	-015.8780	0.000	0.243	00:17
	002.4500	000.0700	139.2500	-001.2600	-017.5300	0.000	0.254	00:17
	002.5200	000.0700	138.0800	-001.1700	-013.5860	0.000	0.243	00:18
	002.5900	000.0700	136.8300	-001.2500	-015.3180	0.000	0.253	00:18
	002.6600	000.0700	136.2900	-000.5400	-014.5280	0.000	0.243	00:19
	002.7300	000.0700	135.1400	-001.1500	-012.9400	0.000	0.253	00:19
	002.8000	000.0700	134.1700	-000.9700	-012.6700	0.000	0.253	00:20
	002.8700	000.0700	133.5500	-000.6200	-013.8920	0.000	0.253	00:20
	002.9400	000.0700	132.4000	-001.1500	-014.9460	0.000	0.253	00:21
	003.0100	000.0700	131.4300	-000.9700	-013.6260	0.000	0.253	00:21
	003.0800	000.0700	129.9100	-001.5200	-015.4620	0.000	0.243	00:22
	003.1500	000.0700	129.4000	-000.5100	-015.3800	0.000	0.253	00:22
	003.2200	000.0700	128.1400	-001.2600	-015.3620	0.000	0.253	00:23
	003.2900	000.0700	127.0100	-001.1300	-012.7680	0.000	0.254	00:23
	003.3600	000.0700	126.0500	-000.9600	-015.4740	0.000	0.253	00:24
	003.4300	000.0700	125.4400	-000.6100	-013.5020	0.000	0.253	00:24
	003.5000	000.0700	123.9800	-001.4600	-015.8220	0.000	0.253	00:25
	003.5700	000.0700	123.4200	-000.5600	-013.6460	0.000	0.253	00:25
	003.6400	000.0700	121.4700	-001.9500	-016.2480	0.000	0.243	00:26
	003.7100	000.0700	121.2700	-000.2000	-014.2540	0.000	0.253	00:26
	003.7800	000.0700	119.7600	-001.5100	-016.7240	0.000	0.253	00:27
	003.8500	000.0700	119.0000	-000.7600	-013.2780	0.000	0.243	00:27
	003.9200	000.0700	117.5600	-001.4400	-017.2840	0.000	0.243	00:28
	003.9900	000.0700	116.8300	-000.7300	-015.0900	0.000	0.253	00:28
	004.0600	000.0700	115.2200	-001.6100	-017.9700	0.000	0.253	00:29
	004.1300	000.0700	114.4700	-000.7500	-017.5520	0.000	0.253	00:29
	004.2000	000.0700	112.7100	-001.7600	-015.1240	0.000	0.253	00:30
	004.2700	000.0700	111.4200	-001.2900	-014.6320	0.000	0.243	00:30
	004.3400	000.0700	111.5300	000.1100	-016.1100	0.000	0.243	00:31

۸۵٪ تیتراسیون

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

EQP	Volume (mL)	Increment (mL)	Signal (mV)	Signal change (mV)	Derivative (mV/mL)	Resp. time (sec)	Eq. time (sec)	Time (min)
	004.4100	000.0700	110.1000	-001.4300	-016.6480	0.000	0.253	00:31
	004.4800	000.0700	108.8400	-001.2600	-016.6340	0.000	0.253	00:32
	004.5500	000.0700	106.8800	-001.9600	-021.2480	0.000	0.253	00:32
	004.6200	000.0700	105.6000	-001.2800	-018.7620	0.000	0.253	00:33
	004.6900	000.0700	104.1000	-001.5000	-017.8420	0.000	0.243	00:33
	004.7600	000.0700	103.5400	-000.5600	-017.7980	0.000	0.253	00:34
	004.8300	000.0700	102.5900	-000.9500	-016.2740	0.000	0.253	00:35
	004.9000	000.0700	100.6500	-001.9400	-015.0920	0.000	0.253	00:35
	004.9700	000.0700	099.9000	-000.7500	-019.5140	0.000	0.253	00:36
	005.0400	000.0700	098.8100	-001.0900	-018.6800	0.000	0.243	00:36
	005.1100	000.0700	096.7100	-002.1000	-019.1020	0.000	0.243	00:37
	005.1800	000.0700	096.0500	-000.6600	-021.2800	0.000	0.243	00:37
	005.2500	000.0700	093.9600	-002.0900	-019.6860	0.000	0.243	00:38
	005.3200	000.0700	092.4500	-001.5100	-022.1280	0.000	0.253	00:38
	005.3900	000.0700	091.9200	-000.5300	-022.5200	0.000	0.253	00:39
	005.4600	000.0700	088.9600	-002.9600	-025.3140	0.000	0.246	00:39
	005.5300	000.0700	088.1700	-000.7900	-029.8020	0.000	0.253	00:40
	005.6000	000.0700	085.1000	-003.0700	-036.6220	0.000	0.254	00:40
	005.6412	000.0412	083.2900	-001.8100	-033.5480	1.985	3.078	00:43
	005.6824	000.0412	081.5700	-001.7200	-036.8740	0.729	2.999	00:47
	005.7241	000.0417	080.4500	-001.1200	-046.4660	2.328	3.077	00:50
	005.7741	000.0500	079.0500	-001.4000	-030.6840	2.308	3.058	00:53
	005.8241	000.0500	074.4600	-004.5900	-030.0340	0.629	3.058	00:56
	005.8557	000.0316	075.5700	001.1100	-038.7100	0.749	3.017	01:00
	005.9058	000.0501	073.6500	-001.9200	-033.0240	0.709	3.058	01:03
	005.9558	000.0500	070.1300	-003.5200	-025.2340	0.619	3.061	01:06
	005.9917	000.0359	070.1500	000.0200	-037.8580	0.577	3.007	01:09
	006.0417	000.0500	067.5100	-002.6400	-042.9620	0.791	3.060	01:13
	006.0811	000.0394	066.3900	-001.1200	-037.9920	2.239	2.999	01:16
	006.1311	000.0500	063.2000	-003.1900	-046.3980	0.709	3.058	01:19
	006.1683	000.0372	061.5000	-001.7000	-062.5000	0.739	3.006	01:22
	006.2092	000.0409	059.8100	-001.6900	-051.3620	2.409	3.077	01:26
	006.2509	000.0417	054.2500	-005.5600	-055.6100	0.557	3.082	01:29
	006.2742	000.0233	054.8900	000.6400	-063.5480	0.658	3.010	01:32
	006.3242	000.0500	050.6300	-004.2600	-073.0780	0.790	3.058	01:35
	006.3242	000.0000	050.6300	000.0000	-075.6560	0.790	3.058	01:35
	006.3572	000.0330	047.6900	-002.9400	-079.9140	0.570	3.009	01:39
	006.3894	000.0322	042.9800	-004.7100	-101.4340	0.751	3.101	01:42
	006.4101	000.0207	043.1100	000.1300	-089.3460	2.004	3.009	01:45
	006.4601	000.0500	033.4700	-009.6400	-106.6060	0.628	3.817	01:49
	006.4716	000.0115	033.1900	-000.2800	-160.1940	0.416	3.018	01:52
	006.5216	000.0500	024.4200	-008.7700	-128.3640	0.710	3.141	01:56
	006.5365	000.0149	018.2400	-006.1800	-185.5960	0.497	4.029	02:00
	006.5465	000.0100	019.8900	001.6500	-348.5733	0.587	3.027	02:03
	006.5965	000.0500	-004.0500	-023.9400	-900.3020	0.871	4.986	02:08
	006.6065	000.0100	-004.7200	-000.6700	-839.6167	2.013	3.017	02:11
	006.6432	000.0367	-077.0800	-072.3600	-2934.1133	1.994	4.009	02:16
EQP 1	006.6532	000.0100	-144.7000	-067.6200	-6762.4200	4.616	6.633	02:22
	006.6632	000.0100	-173.2800	-028.5800	-3717.4100	2.763	3.948	02:27

شکل ۲۳: ادامه نمایش نتایج آنالیز اولیه - ارزیابی داده‌های به‌دست‌آمده از سنجش مقدماتی

در آنالیز اولیه، نقطه هم‌ارزی در حجم ۶.۶۵۳۲ میلی‌لیتر به دست آمده است (شکل ۲۴).

EQP 1	006.6532	000.0100	-144.7000
	006.6632	000.0100	-173.2800

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:

$$6.6532 \times 0.85 = 5.65522$$

با مراجعه به جدول داده‌های خروجی، نزدیک‌ترین حجم به این عدد، حدود ۵.۶۸۲۴ میلی‌لیتر است (شکل ۲۵). سیگنال مربوط به این حجم برابر با ۸۱.۵۷ میلی‌ولت می‌باشد.

	005.5300	000.0700	088.1700
	005.6000	000.0700	085.1000
	005.6412	000.0412	083.2900
	005.6824	000.0412	081.5700
	005.7241	000.0417	080.4500

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

سیگنال اولیه (شروع تیتراسیون) برابر با ۱۸۶.۳۸ میلی‌ولت بوده است (شکل ۲۶).

EQP	Volume (mL)	Increment (mL)	Signal (mV)
	000.0000	000.0000	186.3800
	000.0700	000.0700	186.2900

شکل ۲۶: بررسی اولین سیگنال ثبت شده

میزان افت سیگنال در محدوده سریع برابر است با:

$$\Delta E = 186.38 - 81.57 = 104.81 \text{ mV}$$



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

می شود:

The screenshot shows the AUTOMATIC TITRATOR [ETA CO.] software interface. The main window is divided into two panels: Analysis controls and Analysis parameters. The Analysis controls panel contains a grid of icons for various functions: Titration control, Automatic sampling, Automatic rinse, Bottle parameters, Sample data, Titrant data, Electrode information, Titrant dispense, Titrant pre-dispense, Titrant addition (highlighted with a red box), Measurement, Recognition, Termination, Presentation, and Report. The Analysis parameters panel is divided into two sections: Titrant addition and Fast conditions. The Titrant addition section has a dropdown menu for Adding conditions set to Dynamic. Below it are input fields for $\Delta E(\text{Set})$ (2 mV), $\Delta V(\text{min})$ (0.01 mL), and $\Delta V(\text{max})$ (0.05 mL). The Fast conditions section has a dropdown menu for Fast conditions set to Incremental. Below it are input fields for Type (Relative), Control band (100 mV), and $\Delta V(\text{Fast})$ (0.07 mL).

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

The screenshot shows the AUTOMATIC TITRATOR [ETA CO.] software interface. The main window is divided into two panels: Analysis controls and Analysis parameters. The Analysis controls panel contains a grid of icons for various functions: Titration control, Automatic sampling, Automatic rinse, Bottle parameters, Sample data, Titrant data, Electrode information, Titrant dispense, Titrant pre-dispense, Titrant addition, Measurement (highlighted with a red box), Recognition, Termination, Presentation, and Report. The Analysis parameters panel is divided into two sections: Measurement and Fast conditions. The Measurement section has a dropdown menu for Analysis conditions set to Equilibrium controlled. Below it are input fields for ΔE (6.5 mV), Δt (2 sec), $t(\text{min})$ (3 sec), and $t(\text{max})$ (40 sec). The Fast conditions section has a dropdown menu for Fast conditions set to Timed increment. Below it are input fields for Type (Relative), Control band (100 mV), and $\Delta t(\text{Fast})$ (0.2 sec).

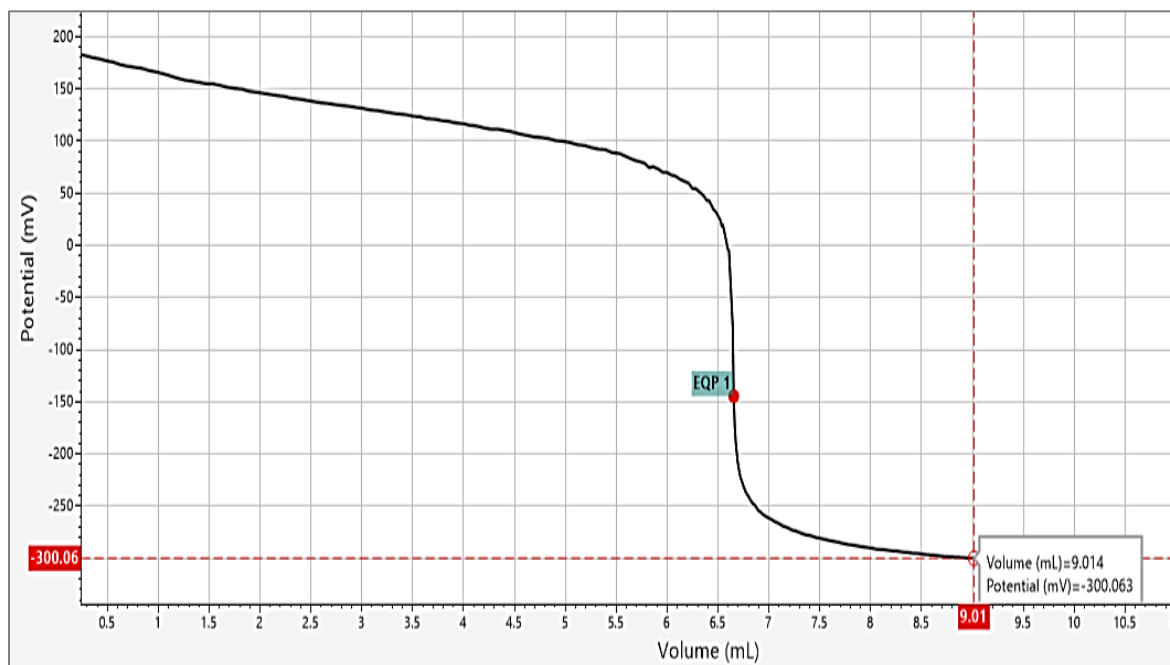
شکل ۲۸: تنظیمات اندازه گیری (Measurement Parameters) - پایداری سیگنال و زمان انتظار

بنابراین، دستگاه از سیگنال اولیه تا تغییرات ۱۰۰ 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)

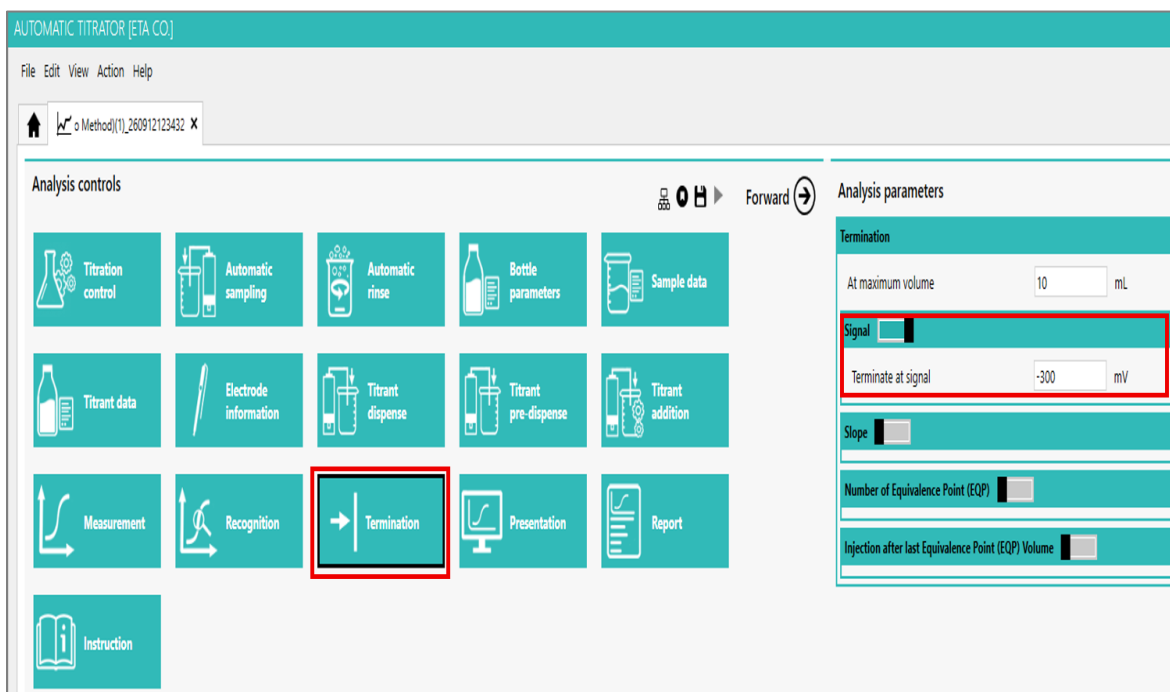
برای اینکه تیتراستور بلافاصله پس از کامل شدن منحنی S شکل و گذر از نقطه هم‌ارزی انتخاب شده (بعد از تنظیم Threshold Slope) متوقف شود و مصرف تیتراست اضافه کاهش یابد، باید پارامتر Terminate at signal را در بخش Termination تنظیم کنید.

با توجه به نمودار (شکل ۲۹)، نقطه هم‌ارزی حدود پتانسیل ۱۰۰- تا ۱۵۰- میلی‌ولت رخ می‌دهد و منحنی S پس از رسیدن به پتانسیل حدود ۳۰۰- 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 ۳۰۰- 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 پیش فرض (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

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

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:

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



توضیح پارامترها:

V_{EQP} : حجم دقیق تیتراست سدیم هیدروکسید مصرف شده تا نقطه هم‌ارزی (به میلی‌لیتر)

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

W_{KHP} : وزن دقیق پودر KHP برداشته‌شده (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 تیتراست، 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 تیترانت‌های پایه (مانند NaOH یک مولار)، 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 ۱.۱.۱.۱۹ از استاندارد ASTM E200، حداکثر اختلاف مجاز در غلظت محاسبه شده بین دو تکرار متوالی در شرایط یکسان، نباید از $0.020 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ 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 $0.020 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ 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 تیترا تور و روش نمونه برداری و ساخت آن را بررسی نموده و آزمون را مجدداً تکرار نماید.

۱۳- نتایج

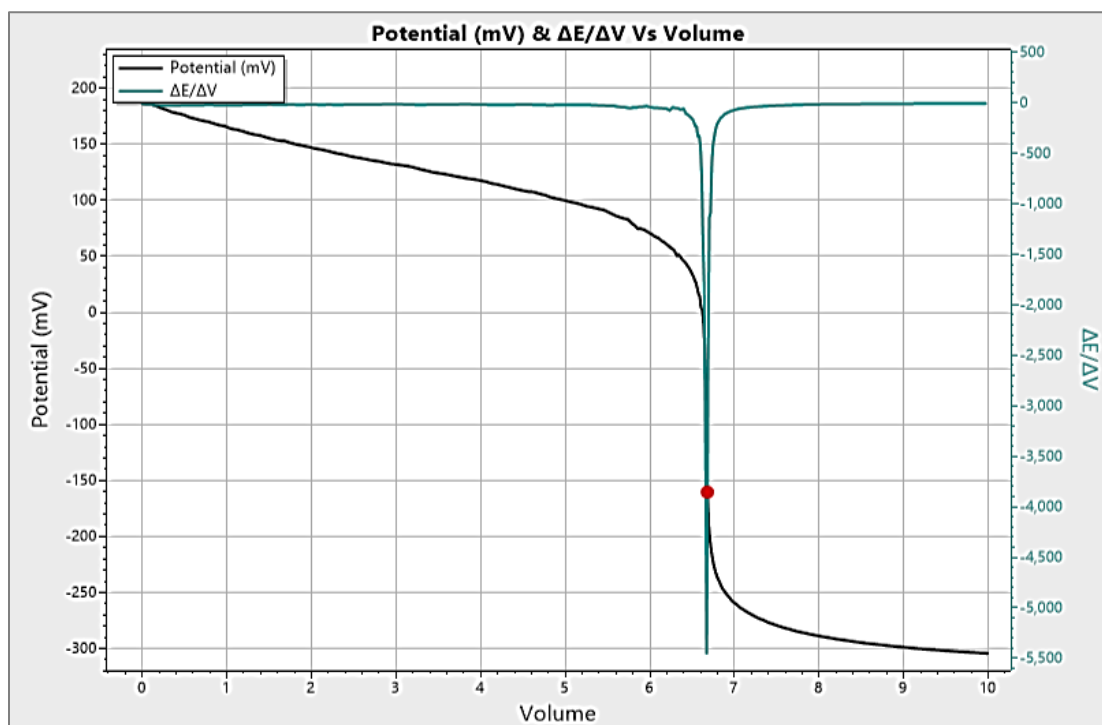
شماره تکرار	وزن KHP (gr)	حجم مصرفی NaOH (mL)	غلظت محاسبه شده (mol/L)
۱	۱.۴۴۷	۶.۷۱۶۳۷	۱.۰۴۹۶۸
۲	۱.۴۳۲	۶.۶۴۸۱۷	۱.۰۴۹۴۶
۳	۱.۴۳۹	۶.۶۷۱۰۴	۱.۰۵۰۹۷
۴	۱.۴۳۳	۶.۶۵۳۹۷	۱.۰۴۹۲۸
۵	۱.۴۳	۶.۶۳۰۰۳	۱.۰۵۰۸۶

میانگین	۱.۰۵۰۰۵ (mol/L)
انحراف معیار استاندارد (SD)	۰.۰۰۰۰۸۰۳
انحراف معیار نسبی (RSD%)	۰.۰۷۶۴

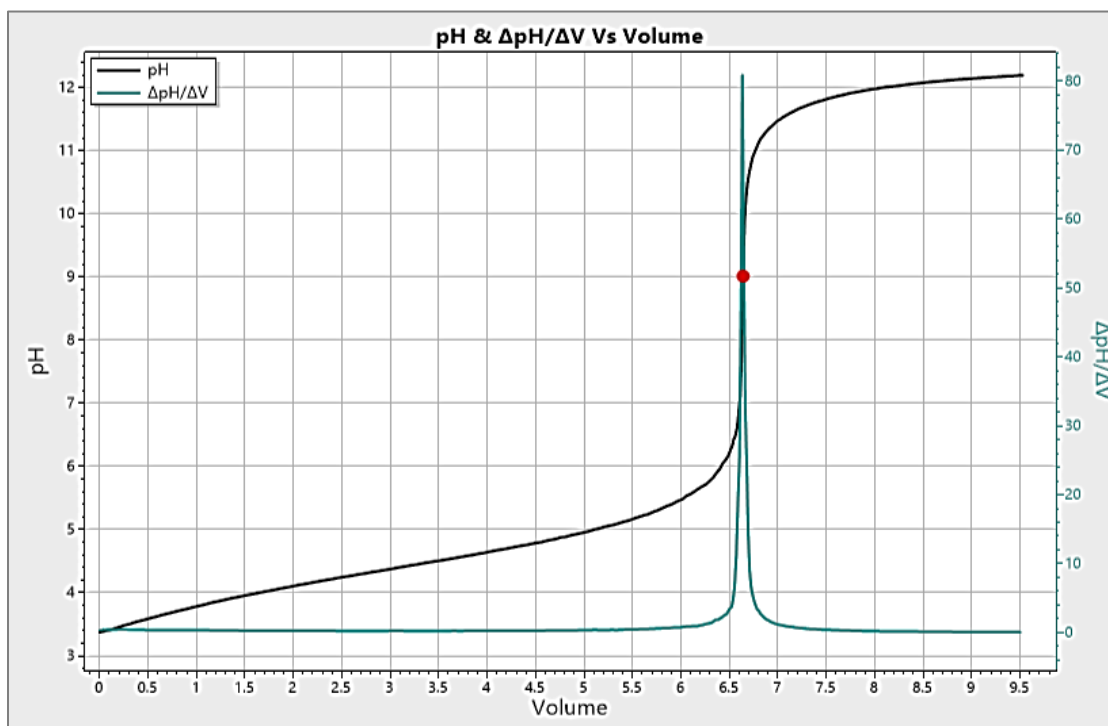
معیار پذیرش انحراف معیار نسبی (RSD) در تکرارهای یک آزمون، در آزمایش‌های تیتراسیون مطابق استاندارد مرجع (رجوع به قسمت قبل)، معمولاً باید زیر ۰.۱۵٪ درصد باشد. در این آزمایش، مقدار RSD کمتر از این حد است، بنابراین نتایج کاملاً قابل قبول و معتبر هستند.

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 می کند.



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 (خشتی‌سازی 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 وزن‌کردن 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 الکتروود، باعث نوسان در خوانش پتانسیل می‌گردند.

۱۵-۱-۶- 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.

۱۵-۱-۷- خوردگی الکتروود شیشه‌ای

اگر قبلاً مستقیم الکتروود در محلول اسیدی غلیظ قرار داده شده است، باعث شوک الکتروشیمیایی، خوردگی غشای شیشه‌ای و تغییر رنگ الکتروولیت آزمایش در حال انجام داخل سل می‌شود. همواره الکتروود 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.

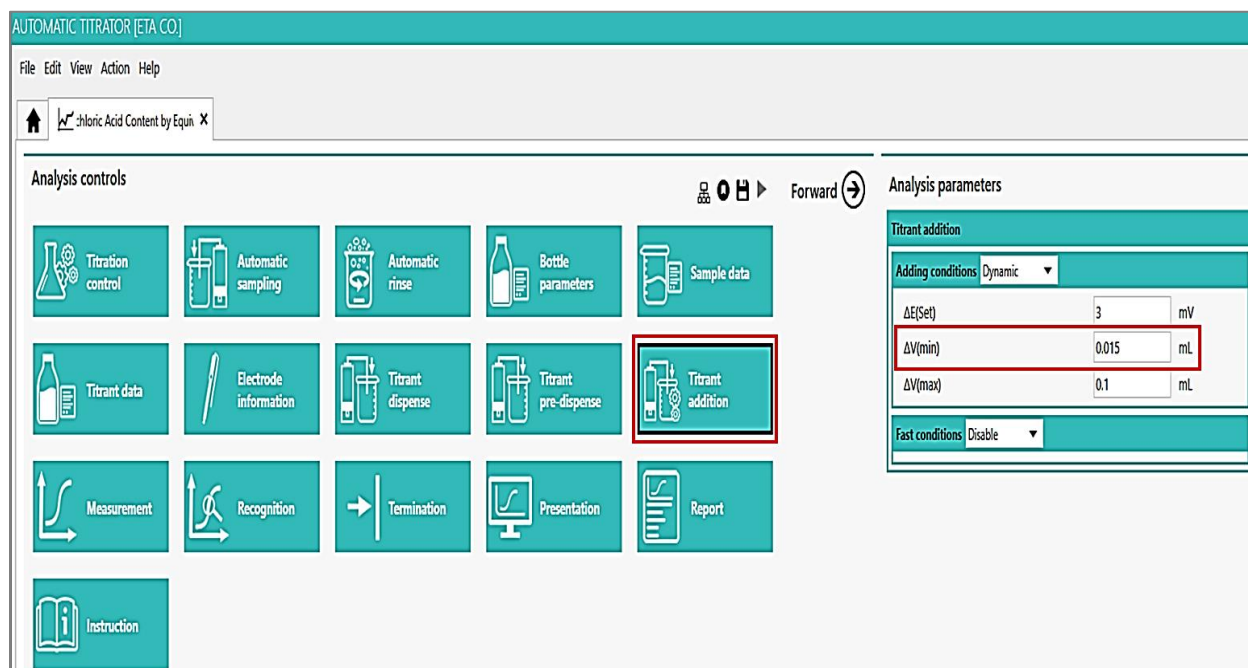
- اگر واحد روی mV است، با افزودن باز، پتانسیل کاهش می‌یابد؛ پس حتماً باید روی Negative باشد. (اگر Positive باشد، دستگاه نقطه‌ای پیدا نخواهد کرد).



• 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

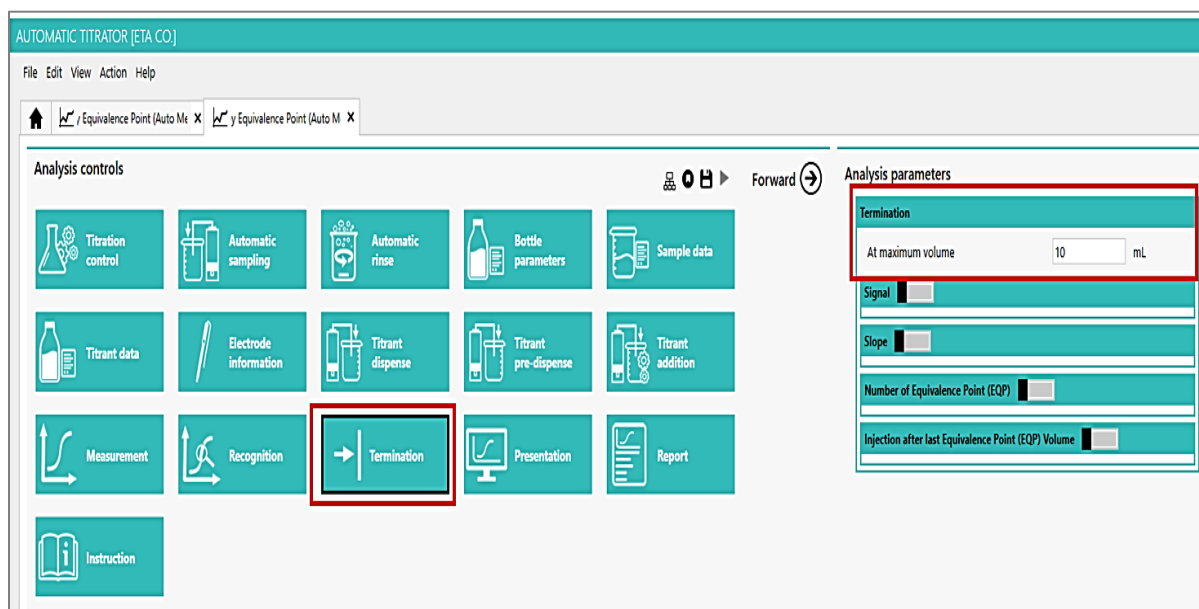
۱۵-۲-۳- تنظیم اشتباه حد آستانه (Threshold)

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

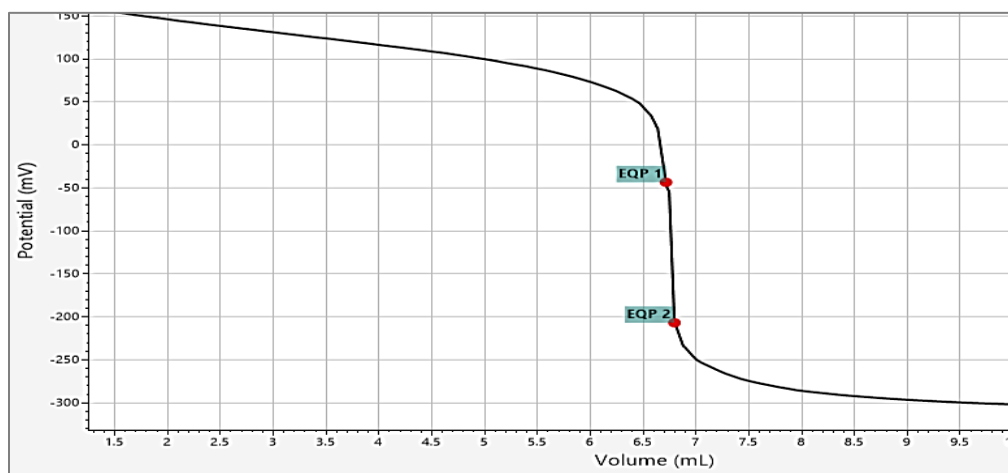
متوقف می‌شود و خطای پایان حجم تزریق تیرانت قبل از رسیدن به نقطه‌ی هم‌ارزی رخ می‌دهد. این پارامتر باید همواره کمی بیشتر از حجم مورد انتظار تیتراسیون تا نقطه‌ی هم‌ارزی تنظیم شود (شکل ۳۴).



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

۱۵-۲-۵- خطای کربنات ناشی از وجود CO_2

محلول تیرانت 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 تیرانت، 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 تیرانت

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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 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 الکتروده

الکتروده 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) الکتروده می‌گردد. حباب شیشه‌ای الکتروده 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 الکتروده در محلول KCl نگهداری شود، در این حالت یون پتاسیم به غشای بیرونی الکتروده برخورد کرده و باعث کند شدن پاسخ‌دهی الکتروده می‌شود.

۱۵-۲-۷- کهنگی الکتروده 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) الکتروده می‌گردد.

در صورتی که الکتروده کند شده باشد، واکنش نشان‌دادن آن با تأخیر همراه است یعنی سرعت رسیدن به تعادل کم شده و زمان انجام تیتراسیون طولانی می‌شود. اگر دستگاه با سرعت معمولی تیترانت را تزریق کند، پیش از آنکه الکتروده



مقدار واقعی پتانسیل یا pH را ثبت کند، قطره بعدی اضافه می‌شود. 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 می‌شود. الکتروود باید به‌طور منظم کالیبره و در صورت افت شیب کالیبراسیون (Slope)، تعویض گردد.

۱۶- نکات ایمنی

سدیم هیدروکسید ۱۰ 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 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: اگر قبلاً مستقیم الکتروود در محلول اسیدی غلیظ قرار داده شده است، باعث شوک الکتروشیمیایی، خوردگی غشای شیشه‌ای و تغییر رنگ الکتروولیت آزمایش در حال انجام داخل سل می‌شود. همواره الکتروود را در محلول رقیق شده 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 باز افت می‌کند، پس حتماً باید این پارامتر روی Negative باشد. (اگر روی Positive باشد، دستگاه منتظر صعود گراف می‌ماند و نقطه‌ای پیدا نمی‌کند). اگر واحد روی pH است، با افزودن باز، pH بالا می‌رود؛ پس حتماً باید روی Positive باشد.
- ۲- در نظر نگرفتن رزولوشن یا ΔV_{min} : عدم توانایی الکتروود در تشخیص رزولوشن یعنی عدد وارد شده برای ΔV_{min} خیلی پایین باشد. در چنین مواقعی باید مقدار عددی این پارامتر را افزایش دهید. (در صورتی که مقدار تن حد آستانه (Threshold) پایین وارد شده باشد).
- ۳- محدودیت حجم (Max Termination Volume): اگر این عدد (مثلاً ۴ میلی‌لیتر) کمتر از حجم مورد نیاز برای خنثی‌سازی باشد، دستگاه پیش از رسیدن به نقطه پایان، کار را متوقف می‌کند.
- ۴- وارد کردن مقدار باند کنترل (Control Band) اشتباه در مد Fast: اگر عدد Control Band را به اشتباه خیلی بزرگ وارد کرده باشید، دستگاه از نقطه پایان با سرعت بالا عبور می‌کند و نمی‌تواند جهش را به درستی ثبت کند.

۱۷-۳- 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 ۹۰۰)، 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 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 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.

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 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.

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 (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.

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 خنثی، 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.