

دستورالعمل اندازه‌گیری عدد اسیدی (TAN) در فرآورده‌های نفتی با استفاده از دستگاه تیترا تور به روش پتانسیومتری مطابق با استاندارد ASTM-D664

۱. مقدمه

به‌طور کلی یکی از مهمترین روش‌های اندازه‌گیری عدد اسیدی (TAN) در نمونه‌های غیر آبی با استفاده از روش تیتراسیون بر مبنای استفاده از تکنیک پتانسیومتری مطابق با استاندارد ASTM D-664، بنیان نهاده شده است. در این روش، با استفاده از الکتروود کمباین pH محیط غیر آبی، مقدار دقیق عدد اسیدی بر حسب واحد mg KOH/g اندازه‌گیری می‌شود. روش انجام تیتراسیون بر مبنای پیدا کردن نقطه هم‌ارزی در تیتراسیون، استوار است. انجام این روش به این صورت است که در ابتدا نمونه، در حلال مناسب حل شده و سپس با محلول پتاسیم هیدروکسید الکلی استاندارد (KOH in 2-PrOH) با غلظت ۰.۱ مول بر لیتر مورد سنجش قرار می‌گیرد.

با توجه به طراحی سخت افزاری و نرم افزاری انجام شده، دستگاه تیترا تور ساخته شده در شرکت دانش بنیان ابتکار تجهیز آزما، می‌تواند این آزمون را با صحت و دقت بسیار مناسب انجام دهد. این طراحی منحصر به فرد دستگاه به‌گونه‌ای بوده که، در صورت تمایل کاربر انجام تیتراسیون‌های متوالی به ازای یک نمونه خاص توسط دستگاه انجام پذیر است. همچنین، در صورتی که تعداد آزمون‌های تیتراسیون متوالی بیش از ۲ عدد باشد داده‌های آماری مربوط به آن آنالیز (مانند میانگین، انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی)، در صفحه آنالیز ارائه می‌گردد. با توجه به اینکه یکی از اهداف بسیار مهم در یک آزمایشگاه بهبود صحت و دقت در نتایج ارایه شده می‌باشد، بنابراین با استفاده از دستگاه تیترا تور ارایه شده و قابلیت‌های فراوانی که دارد و همچنین مزایایی که نسبت به رقبا دارد، با انجام تیتراسیون‌های متوالی بر روی یک نمونه، صحت و دقت آن آنالیز به صورت قابل توجهی بهبود می‌یابد.

در متن آموزشی ارائه شده، سعی شده است که تمامی موارد مهم در اندازه گیری غلظت عدد اسیدی توسط این دستگاه، اعم از مواد و وسایل مورد نیاز، آماده سازی محلول ها، آماده سازی دستگاه، پارامترهای تنظیم شده و توضیحات در مورد مراحل انجام تیتراسیون، به تفصیل توضیح داده شود. همچنین با توجه به اهمیت انجام آزمون استاندارد سازی تیترانت و بدست آوردن غلظت دقیق پتاسیم هیدروکسید الکلی، در این دستگاه یک برنامه مجزا برای انجام این آزمون، تدارک دیده شده است که کاربر می تواند آن را به راحتی اجرا کند. با استفاده از این آزمون طراحی شده، غلظت تیترانت مورد نظر (KOH الکلی) تا ۴ رقم اعشار بدست می آید. با توجه به مورد اخیر، وجود این آزمون نقش بسیار بزرگی را در بهبود صحت و دقت نتایج آزمون خواهد داشت.

لازم به ذکر است که در این متن، قسمتی به عنوان "سوالات متداول" نوشته شده است. با توجه به اولویت قرار دادن نیاز مشتری سعی شده است که کلیه موارد و مشکلاتی که یک کاربر احتمال دارد با آن برخورد داشته باشد در قسمت مربوطه آورده شود و کاربر می تواند طی مراحل، اشکال ایجاد شده در آنالیز را مرتفع کند.

در پایان هر آنالیز نیز، گزارش کاملی از تیتراسیون های انجام شده با تمامی جزییات، با فرمت pdf و همچنین گزارش مختصر (در صورت تمایل کاربر)، ارائه خواهد شد. لازم به ذکر است که این آنالیز بر مبنای استاندارد ASTM D-664 ارائه شده است.

۲. مواد مورد نیاز:

- (۱) ۲- پروپانول (ایزوپروپانول یا ایزوپروپیل الکل)
- (۲) تولوئن (ترجیحا با کمترین میزان ناخالصی)
- (۳) آب مقطر دو بار تقطیر
- (۴) پتاسیم هیدروکسید الکلی (الزما به صورت محلول تجاری)
- (۵) لیتیم کلراید (به صورت پودر جامد)
- (۶) هیدروکلریک اسید (HCl) با غلظت ۰.۱ مولار
- (۷) اتانول ۷۰ یا ۹۹ درصد
- (۸) سودا لایم (Soda lime)

نکته: لازم به ذکر است که ترجیحاً تمامی مواد ذکر شده با بالاترین درجه خلوص به کار برده شوند. لازم به ذکر است که در صورت استفاده از مواد نامرغوب، صحت آزمون اندازه گیری عدد اسیدی تغییر می یابد و همچنین نمودارهای آنالیز انجام شده دارای نویزهای بسیاری خواهد بود.

نکات مهم در مورد مواد مورد نیاز در آزمون عدد اسیدی نمونه های روغن

۱. ایزوپروپانول به کار رفته در آزمون اسیدی نیاز است که بالاترین درجه خلوص (ترجیحاً خلوص آزمایشگاهی) را داشته باشد. متأسفانه در بعضی از موارد، در بازار این ماده به شکل نامرغوب به فروش می رسد که به علت آلودگی موجود در این ماده نویزهای زیادی در آزمون ایجاد می شود. بنابراین تأکید می شود که، سعی شود که این ماده خلوص قابل قبول را داشته باشد و از مشتریان گرامی تقاضا داریم که از خرید نمونه صنعتی این ماده اجتناب کنند. در بعضی از نمونه های موجود در بازار این ماده به صورت رنگی به فروش میرسد که محتوی مقدار زیادی یون (یون های آهن و کروم) در آن می باشد که برای این آنالیز مناسب نمی باشد.

۲. در بعضی موارد دیده شده است که به علت وجود ناخالصی در تولوئن آنالیز عدد اسیدی نمونه های روغن از صحت لازم برخوردار نبوده است. این مورد زمانی بسیار مشهود می شود که، تولوئن مورد استفاده حاوی مقداری مواد اسیدی یا قلیایی باشد. در این صورت، عدد اسیدی گزارش شده، وابستگی زیادی به نوع ناخالصی خواهد داشت.

۳. با توجه به اینکه لیتیوم کلرید اشباع (LiCl) به منظور پرکننده الکترود مورد استفاده قرار می گیرد، بنابراین با توجه به حساسیت بالای الکترود نیاز است که بالاترین درجه خلوصی که در بازار موجود است و مرغوب ترین کیفیت مورد استفاده قرار گیرد.

۴. لازم به ذکر است که صرفاً در صورت تمایل کاربر، شرکت ارایه کننده دستگاه، می تواند برند خاصی را که از جهت خلوص مورد تایید باشد معرفی کند.

۳. وسایل و تجهیزات مورد نیاز

- (۱) ترازوی دیجیتالی آزمایشگاهی (حداقل با ۳ رقم اعشار)
- (۲) الکترود کمباین pH محیط غیرآبی (Combined glass pH electrode in non-aqueous media)
- (۳) پیست حاوی حلال (یک عدد)
- (۴) پیست حاوی آب مقطر (یک عدد)
- (۵) پیست حاوی ایزوپروپانول (یک عدد)
- (۶) پیپت ۲۵ میلی لیتری مدرج (یک عدد)
- (۷) بالن ژوژه به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر (یک عدد)
- (۸) بالن ژوژه به حجم ۵۰۰ میلی لیتر (دو عدد)
- (۹) بشر ۱۰۰ میلی لیتر (یک عدد)
- (۱۰) پیپت حبابدار ۱۰ میلی لیتر جهت برداشتن KHP در آزمون استانداردسازی
- (۱۱) پیپت حبابدار ۵ میلی لیتری جهت برداشتن آب مقطر در آماده سازی حلال
- (۱۲) پیست حاوی اتانول (یک عدد)
- (۱۳) استوانه مدرج ۱۰ میلی لیتر (یک عدد)

نکته: با توجه به اینکه شستشوی الکترود نقش بسیار مهم (به عبارتی مهمترین نقش) و کلیدی را در نتایج آنالیز عدد اسیدی خواهد داشت بنابراین تقاضا داریم که کاربران محترم در تهیه ۴ عدد پیست و سایر وسایل لازم جهت شستشوی الکترود، اهتمام لازم را داشته باشند.

نکته: به منظور جلوگیری از ایجاد آلودگی خواهشمند است که، الزاما دو عدد بالن ۵۰۰ به منظور تهیه حلال مطابق با متن تهیه شود. این مورد به منظور جلوگیری از مشکلات بعدی الزامی است.

نکته: در صورت تهیه واحد شستشو به همراه دستگاه، فرآیند افزودن و تخلیه حلال به/از سل آنالیز به سادگی قابل انجام است. برای افزودن حلال، می‌توانید از بخش "Solvent Pumps" در نرم افزار دستگاه (module control) یا از کلید "Solvent" تعبیه شده بر روی واحد شستشو استفاده نمایید. وجود واحد شستشو، به شما اجازه می‌دهد تا حجم مورد نیاز حلال را به دقت به سل آنالیز وارد کنید. پس از اتمام آنالیز، به منظور تخلیه ایمن محلول از ظرف واکنش، از کلید "Waste" استفاده کنید. این کار از تماس مستقیم کاربر با حلال‌های مورد استفاده در آنالیز جلوگیری کرده و ایمنی کاربر را بهبود می بخشد.

با استفاده از این روش، علاوه بر کنترل فرآیند افزودن حلال به صورت دقیق و کنترل شده، از سلامت کاربر نیز محافظت می‌گردد.

۴. طریقه ساخت محلول‌های موردنیاز

نکته: منظور از محلول‌ها، تمامی محلول‌های مورد نیاز در انجام فرآیند آزمون‌های استانداردسازی تیترانت، انجام آزمون بلانک و تعیین عدد اسیدی (TAN) نمونه روغن می‌باشد.

۴.۱. تهیه محلول استاندارد پتاسیم هیدروکسید الکلی KOH با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر

نکته: با توجه به اینکه ساخت محلول پتاسیم هیدروکسید الکلی، به سادگی امکان پذیر نیست و همچنین احتمال ایجاد رسوب در درون دستگاه وجود دارد، موکدا توصیه می‌گردد که این محلول به صورت تجاری تهیه شود و از ساخت این محلول در آزمایشگاه خودداری شود. همچنین لازم به ذکر است که در صورتی که این محلول در آزمایشگاه ساخته شود، غلظت محلول‌های ایجاد شده در آزمایشگاه معمولا با غلظت استاندارد مورد نیاز در این تیتراسیون (۰.۱ مولار) تفاوت دارند. بنابراین باز هم تاکید می‌کنیم این محلول به صورت تجاری خریداری شده و مورد استفاده قرار گیرد. لازم به ذکر است که صرفا در صورت تمایل کاربر، شرکت ارایه کننده دستگاه، می‌تواند برند خاصی را که از جهت خلوص و عملکرد قبلا مورد تایید قرار گرفته است به کاربر معرفی نماید.

۴.۲. تهیه حلال (مطابق با استاندارد ASTM D-644)

ابتدا یک بالن ۵۰۰ میلی لیتر را برداشته و بعد از شستشوی دقیق آن (به منظور پرهیز از آلودگی و ایجاد خطا در آنالیز) در این بالن تولوئن ریخته و آن را تا خط نشان پر می‌کنیم. سپس در بالن ۵۰۰ میلی لیتری مجزای دیگری پس از شستشوی دقیق آن، ۵ میلی لیتر آب مقطر ریخته می‌شود. لازم به ذکر است به منظور اجرای دقیق استاندارد ASTM-D664، بهتر است آب مقطر با استفاده از پیپت حباب دار به درون بالن ۵۰۰ میلی لیتر منتقل شود. پس از انتقال آب مقطر به بالن مذکور، با استفاده از ایزوپروپانول، آن بالن را تا خط نشانه به حجم می‌رسانیم. محتویات هر دو بالن را به بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل کنید. پس از تکان دادن بالن و همگن شدن محتویات آن، حلال مورد نظر ساخته شده و می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

این محلول را به بطری حلال متصل به واحد شستشو (در صورت وجود) منتقل کنید. در صورتی که در ورژن دستگاه ارائه شده، این واحد وجود نداشته باشد نیاز است حلال به صورت دستی، به ظرف واکنش اضافه شود. به انتقال حلال نیاز است ابتدا ظرف واکنش از محل نصب آن در دستگاه بیرون آورده شود و سپس به آن حلال اضافه شود. خروج مواد زائد هم در صورت وجود واحد شستشو، می تواند به شیوه خودکار انجام گیرد. خروج حلال به صورت دستی نیز بعد از آنالیز و بعد از جدا کردن ظرف واکنش از دستگاه توسط کاربر انجام گیرد.

۳.۴. تهیه محلول پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) به عنوان استاندارد اولیه به منظور انجام آزمون استاندارد سازی KOH الکلی و تعیین غلظت آن

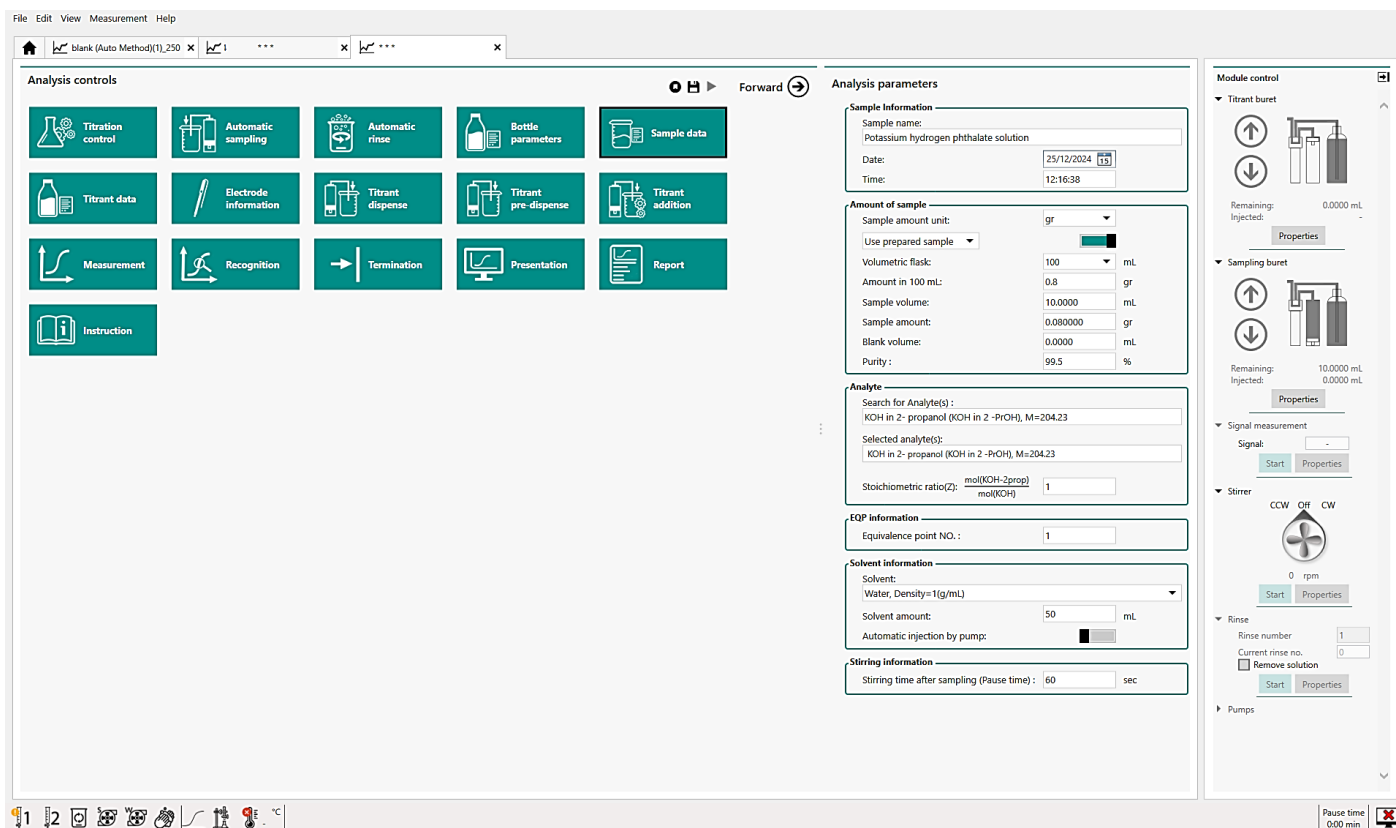
یکی از موارد بسیار مهمی که در آزمون TAN بسیار حائز اهمیت است آزمون استاندارد سازی تیترانت TAN (پتاسیم هیدروکسید الکلی با غلظت ۰.۱ مولار) می باشد. این آزمون در صحت نتایج ارایه شده بسیار مهم است. در بسیاری از موارد به علت عدم انجام این آزمون، صحت آنالیز تغییر می کند.

به منظور تهیه محلول sample این آزمون (KHP)، ابتدا یک عدد بشر کوچک تمیز (ترجیحاً ۱۰۰ میلی لیتری) را بر روی ترازو قرار داده و ترازو را صفر می کنیم. سپس مقدار حدود ۰.۷-۱.۰ گرم از KHP با درجه خلوص ۱۰۰٪ (در صورتی که درصد خلوص این ماده ۱۰۰ درصد نباشد، طبیعتاً مقدار وزن شده متفاوت خواهد بود. در بازار نمونه هایی با درصد خلوص ۹۹.۵ و ۹۹.۷ درصد نیز موجود است.) را وزن کرده و آن را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید. سپس محتویات بالن را تا خط نشانه با آب مقطر، به حجم برسانید.

لازم به ذکر است که به منظور دقیق بودن محلول سازی، نیاز است قبل از به حجم رساندن بالن، مقداری از آب مقطر در بشری که با آن توزین کرده اید کر داده شود (چندین بار) و سپس به بالن انتقال داده شود تا اطمینان حاصل شود که تمامی KHP از بشر به درون بالن منتقل شده است. پس از تکان دادن بالن (تا حل شدن کامل جامد) و همگن شدن محتویات آن، این محلول مناسب آزمون استاندارد سازی تیترانت است.

جهت انجام آنالیز به وسیله پیپت حبابدار ۱۰ میلی لیتر، از محلول KHP را به درون ظرف واکنش دستگاه منتقل کرده و به آن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کنید و سپس آنالیز استاندارد سازی را شروع کنید. به منظور انجام این آنالیز نیاز است که پارامتر های محلول ساخته شده را در نرم افزار در قسمت sample data طبق شکل زیر وارد کنید (شکل ۱). با توجه به شکل، در این تصویر مقدار ماده وزن شده در زمان ساخت ۱۰۰ میلی لیتر از این محلول مقدار ۰.۸ گرم وزن شده است.

همان طور که در تصویر قابل مشاهده است، مقدار جرم وزن شده به منظور ساخت محلول و مقدار حجم انتقال داده شده به بالن مورد نظر (در اینجا ۱۰۰ میلی لیتر) در قسمت "amount in 100 mL" وارد شده است.



شکل ۱

همچنین با توجه به اینکه، بعد از ساخت محلول در بالن ۱۰۰ میلی لیتر، مقدار ۱۰ میلی لیتر (وارد شده در قسمت sample volume) از این محلول را درون ظرف واکنش می ریزیم، بنابراین دستگاه به صورت اتوماتیک مقدار دقیق ماده منتقل شده به ظرف واکنش را محاسبه کرده و آن را مبنای محاسبات غلظت قرار می دهد. به منظور کسب اطلاعات بیشتر در این زمینه، به کاتالوگ محصول مراجعه فرمایید.

نکته: با توجه به اینکه تیترانت آنالیز اندازه گیری عدد اسیدی (پتاسیم هیدروکسید الکلی) محلولی قلیایی می باشد و طبیعتاً جاذب بسیار قوی کربن دی اکسید (CO_2) است بنابراین، این محلول بعد از مدتی، به مرور زمان کاهش غلظت پیدا خواهد کرد. با توجه به اهمیت مورد فوق، نیاز است آنالیز استانداردسازی هر از مدتی الزاماً انجام شود.

در صورتی که فرایند استانداردسازی انجام نگیرد، میزان عدد اسیدی بیشتر از مقدار واقعی اندازه گیری می شود و آنالیز دارای خطای مثبت خواهد شد. بنابراین نیاز به انجام آنالیز استاندارد سازی بسیار مشهود تر است.

نکته: به منظور کاهش جذب CO_2 در تیترانت عدد اسیدی، از Soda lime بر روی بطری استفاده شده است.

۴.۴. تهیه محلول لیتیم کلرید (LiCl) اشباع (با غلظت ۲ مول بر لیتر) به منظور ساخت ماده پر کننده الکتروود:

ابتدا یک عدد بشر کوچک (ترجیحاً ۱۰۰ میلی‌لیتری) را بر روی ترازو قرار داده و آن را صفر می‌کنیم. سپس مقدار حدود 84.78 گرم از لیتیم کلرید (LiCl) با درجه خلوص ۱۰۰٪ را وزن کرده و آن را به یک بالن ۱۰۰۰ میلی‌لیتری انتقال دهید. سپس محتویات بالن را با اتانول ۹۹ درصد تا خط نشانه به حجم برسانید. لازم به ذکر است که می‌توان به منظور صرفه جویی در مواد مورد استفاده مقدار کمتری از این محلول را ساخت. نیاز است در نظر گرفته شود با توجه به الکلی بودن این محلول، درب ظرف را پس از ساخت محکم بسته شود تا از تبخیر شدن حلال جلوگیری شود.

نکته: با توجه به اینکه، این محلول طبیعتاً محلول اشباع می‌باشد بنابراین حاوی مواد جامد بسیار زیادی در کف بشر است. بنابراین تقاضا می‌شود که با استفاده از دکانته کردن، محلولی که بر روی جامد قرار دارد را، برداشته و در یک ظرف جداگانه بریزید.

خواهشمند است که با توجه گران بودن این ماده، بعد از دکانته کردن ماده جامد باقیمانده در کف بشر را دور نریزید، و به آن مجدداً اتانول اضافه کرده و بعد از همزدن آن بشر را به حال خود رها کنید تا اینکه، مجدداً جامد ته نشین شده و محلول بالای مواد جامد را دکانته کنید. این کار را آنچنان ادامه دهید تا زمانی که ماده جامد در کف ظرف به کمترین مقدار خود برسد. طبیعتاً نیاز به یادآوری می‌باشد که چون محلول ساخته شده اشباع می‌باشد، نیاز است همیشه کمی ماده جامد در کف ظرف بماند. بنابراین، کاربر تا جایی می‌تواند این عمل را تکرار کند که الزاماً مقداری از ماده جامد LiCl در کف ظرف باشد.

نکته: با توجه به اینکه، این محلول می‌بایست به طور دائمی در الکتروود قرار گیرد، شیوه انتقال این ماده در قسمت های بعد شرح داده خواهد شد.

۵. آماده‌سازی دستگاه و الکتروود مربوطه، جهت انجام آنالیز اندازه گیری عدد اسیدی

۵.۱. نکات مهم در فرایند آماده‌سازی بورت تیترانت (Titrant buret)

همان طور که قبلاً ذکر شد، با توجه به خورنده بودن پتاسیم هیدروکسید الکلی و نیاز به محافظت از بورت می‌بایست که این ماده در پایان روز کاری، تخلیه شود زیرا شیشه بورت تغییر شکل داده و دیگر قابل استفاده نخواهد بود. بنابراین با توجه مورد مذکور، در شروع هر روز کاری درون بورت اندازه گیری عدد اسیدی، ایزوپروپانول وجود دارد و نیاز است که پتاسیم هیدروکسید الکلی دوباره به داخل بورت و لوله‌ها جهت شروع آنالیز بازگردد.

به‌منظور اینکه، مایع تیترانت، به لوله‌ها، شیر سه‌طرفه و بورت دستگاه برای اولین بار انتقال یابد و آن‌ها را آغشته کند و همچنین حباب‌های موجود در لوله‌ها به بیرون انتقال یابد، نیاز است که فرایند آماده‌سازی بورت (Buret prepare) از قسمت Module controls انجام گیرد. این فرایند نیاز است که حداقل سه بار انجام گیرد تا اطمینان حاصل شود ایزوپروپانول به طور کامل خارج شده است و پتاسیم هیدروکسید جایگزین شده است. در این فرایند بورت تیترانت، چندین بار (به تشخیص کاربر) پر و خالی می‌شود.

نکته: در صورتی که تعداد کمتری از عملیات buret prepare انجام شود، پتاسیم هیدروکسید در بورت غلظت کمتر از مقدار واقعی را خواهد داشت و نتایج آنالیز دارای خطای مثبت خواهد بود.

با توجه به اهمیت موضوع، نیاز است مراحل انجام این قسمت با جزئیات و به تفصیل مورد بررسی قرار گیرد. در ابتدا توضیح داده می‌شود که چه زمانی نیاز است که بورت پر و خالی شود. در ابتدا این سوال مطرح می‌شود که در چه مواقعی نیاز است عمل buret prepare انجام گیرد. پاسخ این است که در سه مورد نیاز است این کار انجام گیرد:

در مورد اول زمانی که بطری تیترانت تعویض می‌شود. منظور زمانی است که یک تیترانت جدید خریداری شده است و نیاز است که این تیترانت جدید به طور کامل جایگزین تیترانت قبلی آن در بورت شود به صورتی که از محلول قبلی هیچ اثری در بورت دستگاه نماند. این مورد به منظور بدست آوردن صحت بهتر الزامی است.

از موارد دیگر که لازم است الزاماً عمل پر و خالی کردن بورت انجام گیرد در زمانی است که حباب درون لوله‌ها وجود داشته باشد. بنابراین به منظور حصول تکرارپذیری بهتر، نیاز است که همیشه قبل از انجام آنالیز لوله‌های بورت به جهت وجود حباب مورد بررسی قرار گیرد و در صورت نیاز عمل buret prepare انجام گیرد.

از دیگر مواقعی که نیاز است فرایند آماده‌سازی بورت انجام گیرد، در پایان روز کاری کار با دستگاه است. همان طور که قبلاً اشاره شد، با توجه به خورنده بودن پتاسیم هیدروکسید نیاز است که در پایان روز کاری، این ماده از

درون شیشه بطری خارج شده و با ایزوپروپانول جایگزین شود. بنابراین در روز بعد نیاز است با استفاده از عمل شستشوی بورت، لوله ها مجدداً با تیترانت آنالیز عدد اسیدی به منظور انجام آنالیز جدید، کر داده شود. بنابراین در این مورد نیز نیاز است فرایند آماده سازی انجام گیرد.

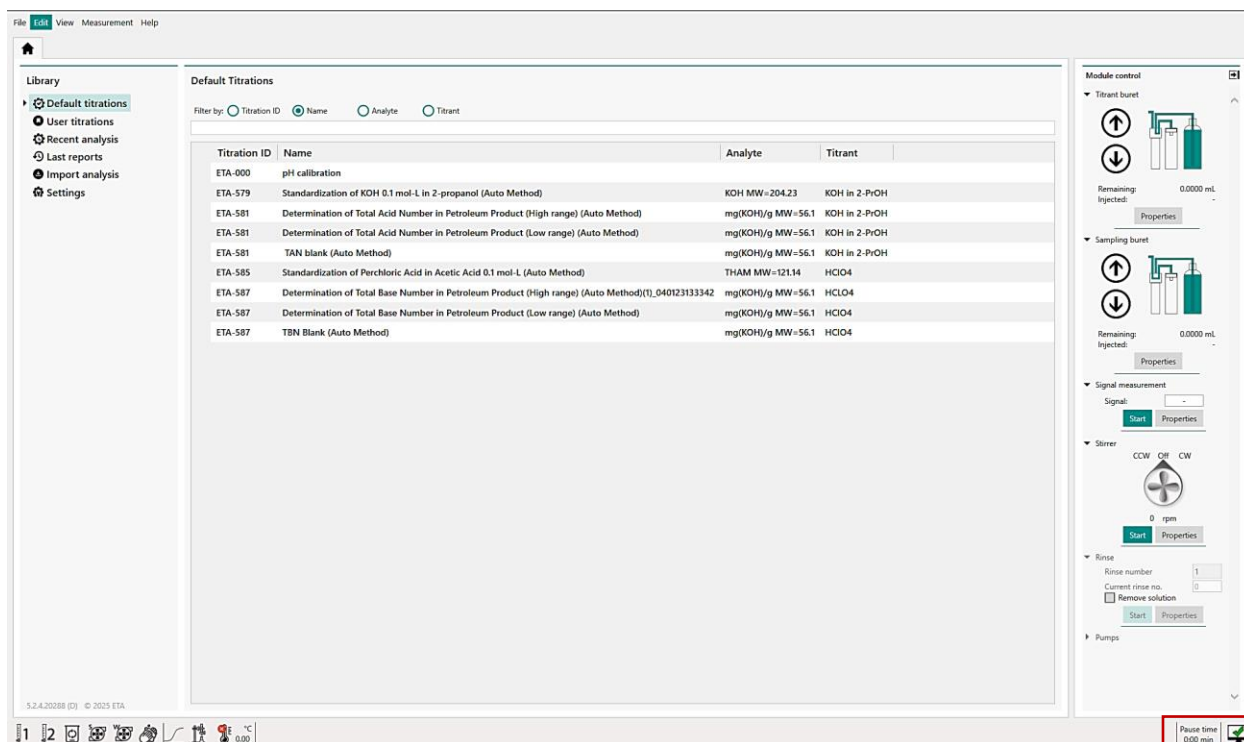
احتیاط: نکته مورد تاکید این است در صورتی که محلول پتاسیم هیدروکسید الکلی در درون بورت بماند، شیشه بورت خورده شده و بعد از مدتی از کار افتاده و نیاز به تعویض خواهد داشت. بنابراین تقاضا داریم که فرایند شستشوی بورت با ایزو پروپانول در پایان روز کاری در اولویت خود قرار گیرد.

۲.۵. مراحل انجام فرایند آماده سازی بورت تیترانت (Titrant buret)

هم اکنون در این قسمت، به مراحل انجام فرایند آماده سازی بورت (Buret prepare) می پردازیم.

به منظور کر دادن با تیترانت عدد اسیدی نیاز است که دستورالعمل زیر انجام شود:

۱) ابتدا دستگاه را روشن کرده و سپس نرم افزار را باز کنید. از اتصال نرم افزار به دستگاه اطمینان حاصل فرمایید. در صورتی که نرم افزار به دستگاه متصل شده باشد یک علامت چک مارک سبز رنگ (✓)، در قسمت سمت راست، در پایین صفحه ظاهر می شود. در شکل شماره ۲ تصویری از محیط نرم افزار در حالی که، دستگاه به آن متصل است نشان داده شده است.



شکل ۲

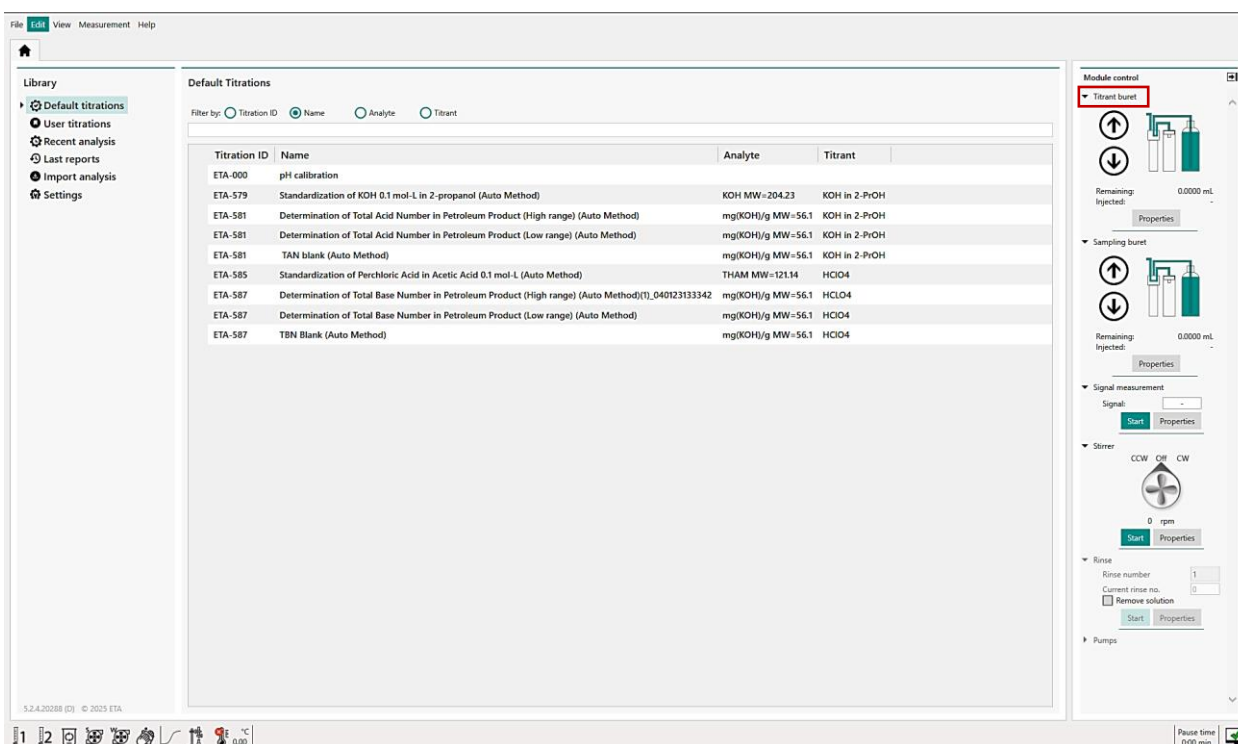
۲) لوله بورت را به داخل بطری تیترانت وارد کرده و اطمینان حاصل کنید که این لوله به کف ظرف رسیده است و درب ظرف محکم بسته باشد. در شکل ۳، تصویری از بطری و لوله درونی آن نشان داده شده است



شکل ۳

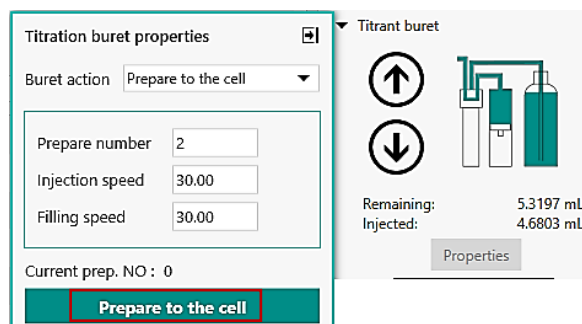
نکته در بعضی از موارد، لوله تیترانت بیشتر از حد مجاز در بطری تیترانت قرار می‌گیرد که این مورد باعث می‌شود که این لوله حالت U شکل قرار گرفته و در نتیجه نوک لوله تیترانت از سطح مایع بالاتر قرار گیرد. در این حالت با وجود اینکه، مایع تیترانت در بطری وجود دارد ولی مایع به لوله تیترانت وارد نمی‌شود. بنابراین نیاز است که، لوله درون بطری مورد بررسی قرار داده شود.

۳) در قسمت Module controls (در سمت راست برنامه) در بالاترین قسمت، تنظیمات بورت تیترانت (Titrant buret) وجود دارد. این قسمت را انتخاب کرده و بر روی گزینه properties کلیک کنید (شکل شماره ۴).



شکل ۴

۴) با زدن کلید properties، یک پنجره در سمت چپ آن باز می‌شود. در این پنجره می‌بایست از قسمت انتخاب‌گر، گزینه Prepare to the cell را انتخاب کنید. در شکل شماره ۵، این گزینه انتخاب شده است.



شکل ۵

۵) با انتخاب گزینه Prepare to the cell، تنظیمات مربوط به آن در وسط پنجره نمایان می‌شود و در این قسمت در جلو عبارت Prepare number عدد ۳ را وارد کنید (شکل ۵). این مورد به این معنی است که قرار است که بورت به اندازه ۳ مرتبه تیتراント از داخل بورت مکش کرده و سپس به داخل ظرف واکنش وارد می‌کند.

۶) در این قسمت بر روی کلید Prepare to the cell (کلید داخل کادر سبز رنگ در شکل ۵) در شکل کلیک کنید.

۷) بعد از زدن کلید prepare to the cell پیامی در صفحه ظاهر می‌شود. در شکل شماره ۶ تصویری از این پیام نمایش داده شده است.

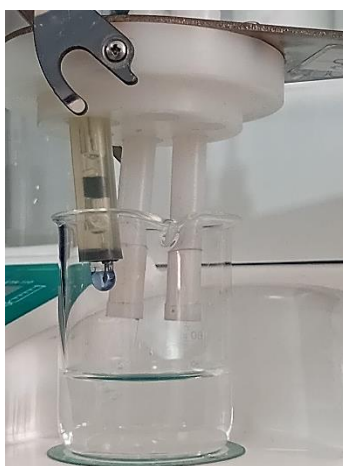
Titrant buret calibration

Make sure that the tubing from the cell cap is removed.
Do you want to continue?

Yes	No
-----	----

شکل ۶

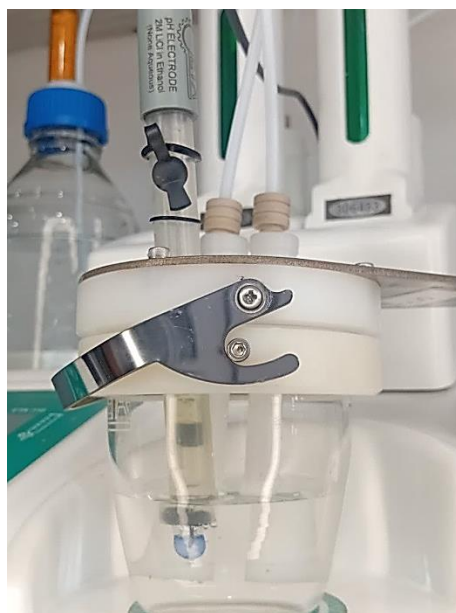
این پیام به این منظور ایجاد شده است که به کاربر هشدار لازم را بدهد که قرار است مواد تیتранت به داخل ظرف واکنش بریزد و در صورتی که کاربر تمایل به این مورد نداشته باشد فرصت این را داشته باشد که با برداشتن نازل تزریق از داخل ظرف واکنش مانع از انتقال ماده به ظرف واکنش شود. بنابراین، در این پیام از کاربر پرسیده می‌شود که آیا نازل تزریق را از سل شیشه‌ای خارج کرده است یا خیر. در این مورد بهتر است کاربر نازل تزریق را از داخل سل خارج کند و یا اینکه، سل شیشه‌ای را از درپوش جدا کرده و یک بشر را به جای آن قرار دهد (شکل ۷). در پیام ایجاد شده در شکل ۶، کلید Yes را بزنید تا فرایند آماده سازی بورت آغاز شود.



شکل ۷

نکته: در صورت عدم رعایت مورد شماره ۷، باتوجه به اینکه مواد شیمیایی به درون سل ریخته می‌شود، نیاز است بعد از پایان فرایند Prepare، سل شیشه‌ای دستگاه شسته شود تا اینکه محیطی تمیز جهت انجام آنالیز مهیا شود. در صورتی که این مورد به درستی انجام نشود به علت وجود مواد شیمیایی درون ظرف واکنش، صحت آنالیز دستخوش تغییر می‌شود.

۸) بعد از اتمام فرایند آماده‌سازی ابتدا به کمک پیست حاوی ۲ پروپانول، نوک نازل تزریق را شسته و سپس سل دستگاه را جای خود بازگردانید. در شکل شماره ۸ تصویری از یک ظرف واکنش دستگاه که آماده برای انجام آنالیز است نشان داده شده است.



شکل ۸

۳.۵. چگونگی حذف حباب در فرایند آماده‌سازی بورت تیتراست

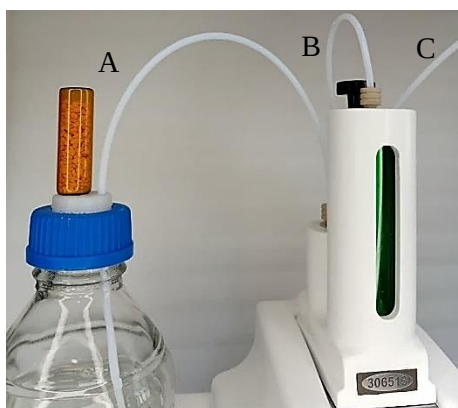
باتوجه به اینکه، در تمامی تیتراست‌های خودکار امکان حضور حباب در لوله‌های متصل به بورت‌ها وجود دارد، نیاز است که کاربر در حین عمل prepare، حباب‌های موجود در لوله‌ها را خارج کند تا نتایج آنالیز از صحت و دقت کافی برخوردار باشد. به منظور خارج کردن حباب نیاز است که کاربر در ابتدا، با استفاده از نور مناسب به لوله‌ها نگاه کند و در صورت وجود حباب با ایجاد ضربه به لوله با استفاده یک میله یا خودکار (در محل حباب)، آن را خارج کند.

در این قسمت، در ابتدا لوله‌های متصل به یک بورت بررسی می‌شود. در شکل شماره ۹، تصویری از یک بورت مربوط به دستگاه ارایه شده است. همان گونه که در تصویر مشاهده می‌شود در این بورت سه عدد لوله وجود دارد که در شکل با حروف انگلیسی نشان داده شده است.

یک عدد لوله (شکل شماره ۹ مورد A)، بطری حاوی مواد تیترانت را به شیر سه کاناله متصل می کند. هنگامی که پیستون سرنگ سمت پایین حرکت می کند، مواد از طریق این لوله از داخل بطری به درون بورت منتقل می شوند.

لوله بعدی بین اجزای بورت است، این لوله از نظر طول کوچکترین لوله بورت می باشد، و شیر کاناله را به بالای محفظه پیستون متصل می کند (شکل شماره ۹ مورد B). زمانی که پیستون در حال حرکت است (به سمت بالا یا پایین) در درون این لوله، مایع در حال حرکت می باشد.

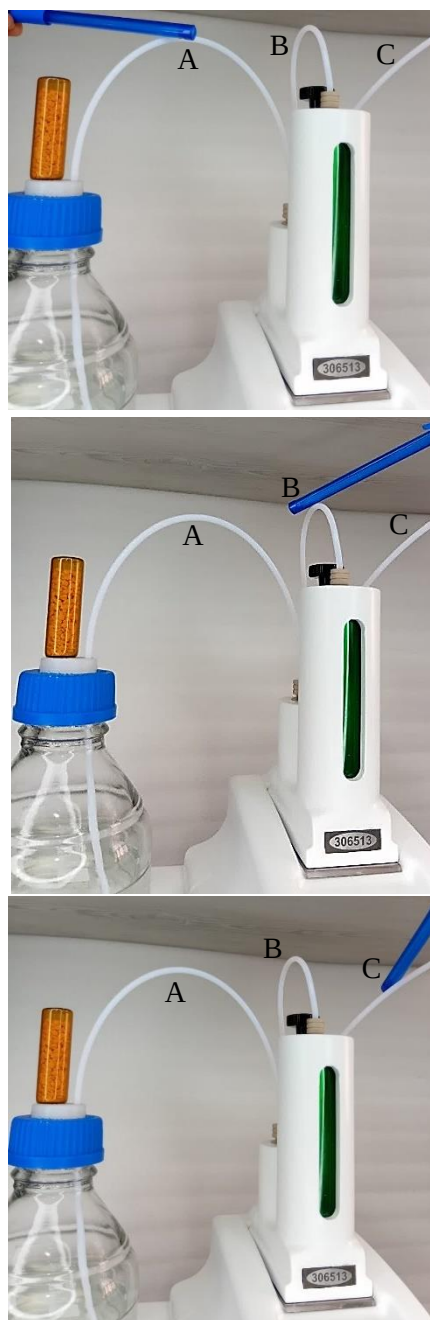
آخرین لوله بورت، لوله ای است که، شیر سه کاناله را به ظرف واکنش متصل می کند (شکل شماره ۹ مورد C). با توجه به تنظیمات دستگاه، زمانی که پیستون در حال حرکت به سمت بالا می باشد مایع درون این لوله در حال حرکت است و تزریق به درون ظرف واکنش انجام می شود.



شکل ۹

با توجه به توضیحات مذکور، در عملیات آماده سازی بورت (Buret prepare) زمانی که پیستون در حال حرکت به سمت پایین می باشد، نیاز است که با یک جنس میله ای به آرامی به مکان هایی که در لوله های متصل به بطری (A) و همچنین لوله متصل به بالای محفظه بورت (B)، ضربه وارد کرد تا حباب ها خارج شوند. این مورد در شکل شماره ۱۰، موارد A و B نشان داده شده است

همچنین زمانی که بورت در حال تزریق است و بورت در حال بالا آمدن می باشد نیاز است که به لوله متصل به بالای پیستون (B) و همچنین به لوله متصل به ظرف واکنش (C) ضربه وارد شود تا حباب ها به طور کلی خارج شوند. این مورد در شکل شماره ۱۰، موارد B و C نشان داده شده است.



شکل ۱۰

۴.۵. آماده‌سازی بورت نمونه (Sampling pump)

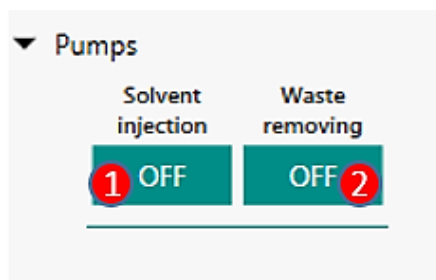
در صورتی که به بورت نمونه برداری به منظور آزمون استانداردسازی تیترانت، آماده‌سازی بورت نمونه نیز می‌بایست انجام شود. لازم به ذکر است که این بورت در مدل های تمام اتوماتیک عرضه می گردد.

به منظور انجام آن می‌بایست در بخش Module control، قسمت Sampling buret را انتخاب کرد و تمامی مراحل مشابه مراحل گفته شده در قسمت بورت تیترانت (قسمت ۲.۵) انجام خواهد گرفت.

۵.۵. آماده‌سازی پمپ حلال (Solvent pump) و پمپ تخلیه (Waste pump)

یکی از موارد بسیار مهمی که در طراحی دستگاه (تمام اتوماتیک) لحاظ شده است طراحی یک سیستم شستشو در کنار دستگاه است که قادر است حلال را به داخل ظرف واکنش وارد کرده و همچنین در مواقع لزوم، مواد زائد را از ظرف واکنش خارج کند. با توجه به سمی بودن حلال و مواد زائد مورد استفاده در آزمون عدد اسیدی، می توان از این پمپ به منظور راحتی کاربر و دور بودن از حلال سمی استفاده کرد.

باتوجه به حجم آنالیز روزانه، یک بطری به عنوان بطری حاوی حلال، در نظر گرفته می‌شود. لوله ورودی پمپ حلال را در این بطری قرار دهید و درب آن را محکم ببندید. به منظور آغشته‌سازی لوله‌ها، با مراجعه به بخش Module controls و قسمت pumps (شکل شماره ۱۱)، بر روی کلید مربوط به Solvent pump کلیک کرده (عدد ۱ در شکل شماره ۱۱) و آن را نگه می‌داریم.



شکل ۱۱

با فشردن این کلید، حلال از بطری به سمت سل حرکت کرده و آن قدر این کلید را نگه می‌داریم تا اینکه سل شیشه‌ای تقریباً پر (یا هر مقدار دیگری به تشخیص کاربر) شود؛ بنابراین مسیر لوله‌های بطری تا سل شیشه‌ای

توسط این حلال شسته می‌شود. به منظور تخلیه این حلال، بر روی کلید Waste pump (عدد ۲ در شکل شماره ۱۱) کلیک کرده تا اینکه تمامی محتویات سل تخلیه گردد.

با توجه به اینکه بر روی ماژول شستشو نیز کلید هایی تعبیه شده است به منظور راحتی کاربر، می توان بدون استفاده از کامپیوتر و با فشردن کلیدهای موجود بر روی پنل واحد شستشو کارهای انتقال مواد را از بطری، در کنترل خود داشت. در شکل شماره ۱۲، تصویری از ریختن حلال به درون ظرف واکنش با استفاده از فشردن بر روی کلید موجود در پنل واحد شستشو، را نشان می دهد.



شکل ۱۲

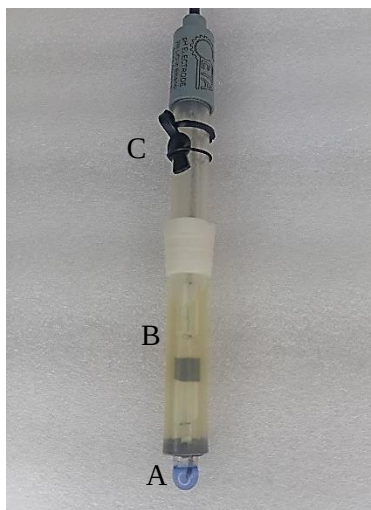
۶.۵. آماده سازی الکتروده pH غیر آبی به جهت انجام آنالیز عدد اسیدی

یکی از موارد بسیار مهم در آنالیز های اندازه گیری عدد اسیدی و عدد قلیایی روغن، الکتروده (pH محیط غیر آبی) مورد استفاده است. این مورد یکی از حیاتی ترین قسمت دستگاه است. این الکتروده نیاز است دایما مورد بازبینی قرار گیرد. در این جا به تفصیل در مورد آن توضیح داده می شود.

در شکل شماره ۱۳، تصویری از این الکتروده نشان داده شده است. همان گونه که در تصویر مشاهده می شود، این الکتروده در قسمت پایین یک حباب شیشه ای را دارد. این حباب همان غشای حسگر می باشد (بخش A در شکل ۱۳). تمیز بودن این غشا نقش بسیار مهمی در آنالیزها توسط این الکتروده دارد. با توجه به اینکه این الکتروده، در یک محیط روغنی استفاده می شود بنابراین بعد از آنالیز نیاز است به خوبی مورد شستشو قرار گیرد. در صورت عدم شستشوی مناسب، این الکتروده نویز پذیر بوده و در حین آنالیز حساسیت لازم را نخواهد داشت.

در بالای حباب و در درون محفظه الکترود (B در شکل شماره ۱۳)، فضایی است که همیشه نیاز است قبل از انجام آنالیز مورد بررسی قرار گیرد. این محفظه وظیفه انتقال سیگنال الکترود با استفاده از پل نمکی را به عهده دارد. در صورتی که در این قسمت روغن وجود داشته باشد نیاز به تمیز کردن داخل الکترود را خواهد داشت.

در بالای الکترود، یک منفذ به منظور پر کردن الکترود از محلول LiCl اشباع وجود دارد (C در شکل شماره ۱۳). به صورت دائم الکترود باید از نظر سطح مایع داخل الکترود مورد بازبینی قرار گیرد. زیرا این محلول علاوه بر بسته



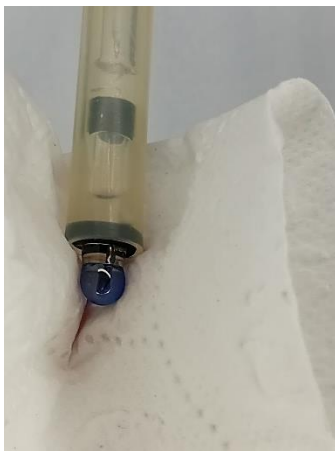
شکل ۱۳

نگه داشتن مدار سیگنال، عملاً نقش کاهش نویز الکترود را نیز به عهده دارد. بنابراین قبل از اینکه سطح مایع به نصف برسد نیاز است این محفظه از مایع پر شود.

تاکنون بخش های مختلف الکترود نامگذاری شد و هم اکنون به بررسی الکترود و پارامترهایی که صحت عملکرد آن را تعیین می کنند می پردازیم.

همان طور که قبلاً ذکر شد، با توجه به اینکه، این الکترود در محیط با چربی بالا مورد استفاده قرار می گیرد نیاز است که مراحل تمیز کردن آن بسیار مورد بررسی قرار گیرد. به منظور اینکه الکترود تمیز شود نیاز است که ابتدا با حلال، ایزوپروپانول، اتانول، دستمال اتانولی و در نهایت با آب مقطر تمیز شود. یعنی همیشه در انجام این آزمون نیاز است چندین پیست (پر شده از حلال عدد اسیدی، ایزوپروپانول، آب مقطر، اتانول) را در کنار دستگاه وجود داشته باشد.

نکته بسیار مهم: مورد بسیار مهمی که می توان در این قسمت بیان کرد این است که در بسیاری از اوقات این الکتروده حتی با استفاده از محلول های مختلف تمیز نمی شود و نیاز است که کاربر یک دستمال کاغذی را برداشته بعد از آغشته سازی با اتانول به حباب الکتروده بکشد. این مورد نقش بسیار مهمی را در سلامت الکتروده خواهد داشت. (شکل ۱۴)



شکل ۱۴

با توجه به اینکه محیط واکنش درون سل و همچنین مایع درون الکتروده هر دو به عنوان یک محیط غیر آبی محسوب می شوند بنابراین امکان مخلوط شدن و عبور محلول واکنش از پل نمکی الکتروده و ورود به درون الکتروده وجود خواهد داشت. با توجه به مورد مذکور، نیاز است که به هر طریق ممکن جریان الکتروده از درون الکتروده به بیرون آن به صورت یک طرفه باشد. در این زمینه نیاز است که در حین آنالیز منفذ محفظه الکتروده باز باشد تا اینکه فشار هوا از بالا بر روی مایع درون الکتروده (LiCl الکلی) وجود داشته باشد. این فشار باعث می شود که مایع فقط بتواند از الکتروده خارج شود و هیچ ماده ای نتواند از محلول نمونه به درون الکتروده نفوذ کند.

نکته: در صورت سلامت الکتروده، نشت ماده از درون آن زیاد است و مایع درون این الکتروده نیاز است به صورت دائم شارژ گردد.

با توجه به موارد گفته شده، نیاز است که قبل از انجام آنالیز درپوش بالای الکتروده را باز کرده و در پایان روز کاری این درب بسته شود و مجدداً تاکید می گردد که در صورتی که سطح این مایع درون الکتروده از نصف کمتر شود نیاز است بلافاصله محلول LiCl به آن اضافه گردد. همچنین با توجه به الکلی بودن محلول پرکننده، این ماده فرار

بوده و می تواند به راحتی تبخیر شود. بنابراین زمانی که در طول روز نیاز به استفاده از این الکترود نباشد، می بایست منفذ بالای آن را بسته شود.

نکته: در صورتی که کاربر فراموش کند که درپوش بالای الکترود را در حین آنالیز باز کند، روغن موجود در محلول واکنش از طریق پل نمکی به داخل الکترود نفوذ کرده و علاوه بر ایجاد نویز، باعث اختلال در عملکرد صحیح الکترود می شود. در این حالت روغن در کف الکترود می ماند و الزاما نیاز است که الکترود شسته شده و مایع درون آن به سرعت تعویض شود. تعویض مایع درون الکترود و شستشوی آن در قسمت های بعد شرح داده خواهد شد.

۱.۶.۵. پارامترهای مورد بررسی در سلامت الکترود

در قسمت قبل موارد مهم در تمیزی و سلامت الکترود مطرح شد. در این قسمت به پارامترهای نشان دهنده سلامت الکترود می پردازیم.

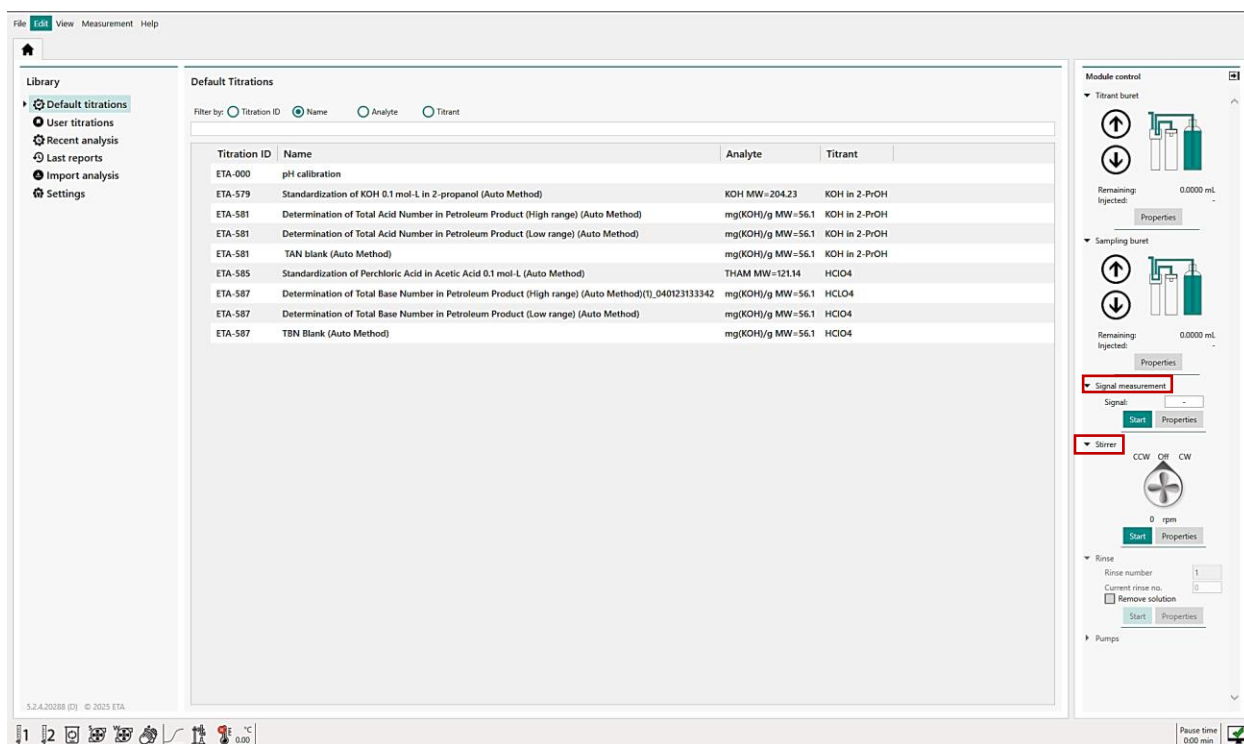
۱.۱.۶.۵. هیدراته شدن غشای شیشه ای و ثابت شدن پتانسیل آن

با توجه به اینکه الکترود مورد استفاده در آنالیز اندازه گیری عدد اسیدی، یک نوع pH متر می باشد بنابراین نیاز است که غشای شیشه ای الکترود به منظور عملکرد صحیح همیشه هیدراته بماند. با توجه به اینکه حلال مورد استفاده در اندازه گیری عدد اسیدی، یک محیط غیر آبی می باشد بنابراین، الکترود مربوطه دایما در حال دهیدراته شدن می باشد. با توجه به مورد فوق، مطابق استاندارد ASTM D-664 نیاز است که بعد از آنالیز و متعاقب آن شستشوی الکترود با حلال، الکترود مذکور به مدت ۵ دقیقه در یک بافر (pH 5.5) بماند. در صورتی که این عمل انجام نشود، الکترود از حساسیت لازم در آنالیز برخوردار نخواهد بود و ممکن است نقطه هم ارزی شناخته نشود.

در صورتی که از لحظه ای که الکترود را در بافر قرار می دهیم پتانسیل الکترود را نیز به صورت همزمان دنبال کنیم، بعد از مدتی پتانسیل الکترود ثابت خواهد شد. این حالت نشان دهنده این است که، الکترود کاملا هیدراته شده است. بنابراین ثابت ماندن پتانسیل الکترود در بافر (بعد از شستشوی با حلال و ایزوپروپانول) نشان دهنده، هیدراته شدن کامل و سلامت غشای الکترود و آمادگی برای آنالیز بعدی می باشد.

نکته: با توجه به موارد مذکور پیشنهاد می شود که پس از انجام آنالیز و انجام فرایند شستشو، الکترود را درون بافر قرار داده و پتانسیل را دنبال کنیم. در این حالت با استفاده از قسمت module control همزن را روشن کرده و پتانسیل الکترود را در همان قسمت از نرم افزار، دنبال کنیم تا به پتانسیل ثابت برسیم. در شکل ۱۵، تصویری از

قسمت module control از نرم افزار نشان داده شده است. به قسمت های از نرم افزار به جهت روشن کردن همزن مغناطیسی و قرائت پتانسیل دقت فرمایید.



شکل ۱۵

۲.۱.۶.۵. خواندن سیگنال الکتروود در pH=7 و نزدیکی پتانسیل الکتروود به مقدار صفر میلی ولت

با توجه به اینکه یک الکتروود می بایست در بافر pH=7 پتانسیل نزدیک صفر میلی ولت را بدهد، بنابراین، این مقدار پتانسیل یک علامتی به منظور صحت عملکرد این الکتروود و تمیز بودن آن محسوب می شود. در صورتی که سطح الکتروود کاملاً تمیز نباشد، مقدار پتانسیل در این بافر از مقدار صفر میلی ولت فاصله می گیرد.

۳.۱.۶.۵. اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سیگنال بافرهای pH=4 و pH=7

یکی از پارامترهای بسیار مهم در تمیز بودن و صحت عمل الکتروود، اختلاف پتانسیل بین بافرهای pH=4 و pH=7 می باشد. مطابق با استاندارد نیاز است که این مقدار اختلاف پتانسیل از ۱۵۵ میلی ولت بیشتر باشد. البته در

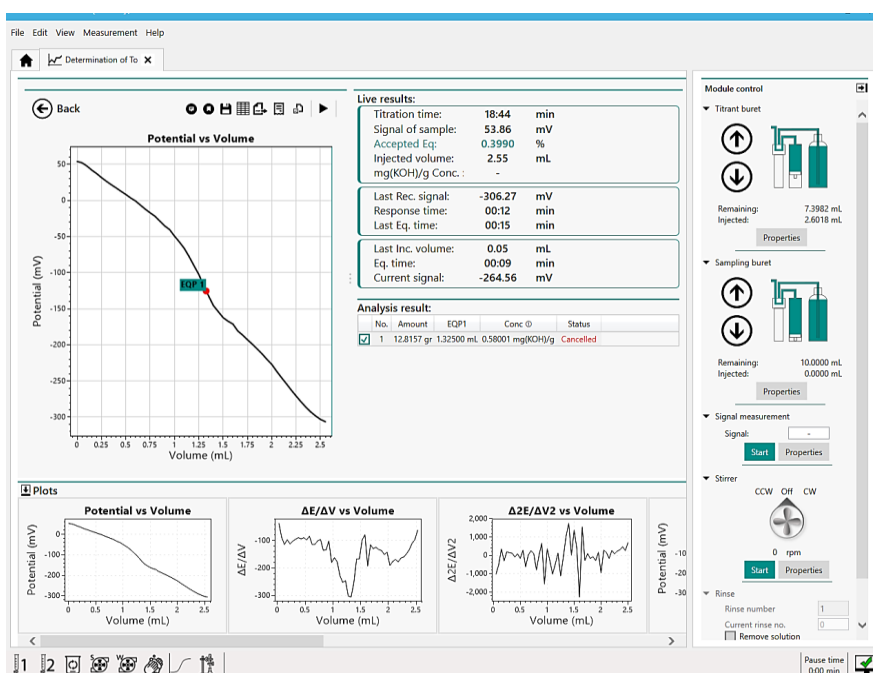
صورتی که مقدار کمتر باشد، حساسیت الکتروود کمتر از مقدار عادی می باشد و ممکن است که، نقطه هم ارزی مناسبی دریافت نشود.

نکته: در صورتی که اختلاف کمتر از ۱۵۵ میلی ولت است، (در صورت اطمینان از صحت بافرها) الکتروود را با اتانول و دستمال اتانولی کاملاً تمیز کنید یا محلول درون آن را تعویض کنید. تعویض محلول داخل الکتروود در قسمتی دیگر شرح داده خواهد شد.

نکته: در موارد زیادی مشاهده شده است که با وجود صحت و سلامت الکتروود باز هم مقدار اختلاف پتانسیل بین بافرها کمتر از مقدار ذکر شده است. در این حالت نیاز است که صحت بافرها مورد بررسی قرار گیرد.

۴.۱.۶.۵. نوپزهای مشاهده شده در آنالیز

در بعضی از موارد نوپزهای زیادی در آنالیز مشاهده می شود. در این حالت یکی از عوامل موثر در ایجاد نوپز کثیف بودن داخل الکتروود و همچنین حباب شیشه ای می باشد که نیاز است مورد بررسی دقیق قرار گیرند. در شکل شماره ۱۶، تصویری از محیط نرم افزار را در حین انجام آنالیز اندازه گیری عدد اسیدی مشاهده می کنید. همان طور که در شکل می توان به وضوح مشاهده کرد، میزان نوپز به علت تمیز نبودن غشای شیشه ای الکتروود زیاد است و نمودار مناسب در این آنالیز ایجاد نشده است.



شکل ۱۶

۷.۵. مراحل تعویض مایع درون الکتروود

به منظور تعویض مایع درون الکتروود، ابتدا درپوش مایع در بالای الکتروود را از جای خود خارج کرده و الکتروود را به حالت وارونه در دست می‌گیریم (شکل ۱۷).

در این شرایط، با وجود اینکه مایع الکتروود در کنار سوراخ تخلیه آن قرار می‌گیرد؛ ولی به علت وجود خلا، مایع درون آن تخلیه نمی‌شود؛ بنابراین در همین حالت نیاز است با استفاده از یک سرنگ طبی تمیز، مایع را از طریق مجرای تخلیه، خارج کنیم. نیاز است دقت شود که نوک سرنگ به سیم داخل الکتروود برخورد نکند. در غیر این صورت به الکتروود آسیب وارد می‌شود.

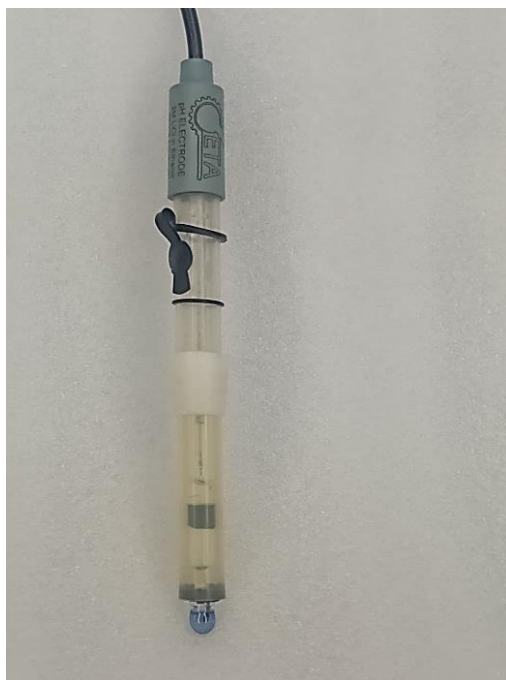
بعد از تخلیه مایع الکتروود، با استفاده از یک سرنگ تمیز، دو بار با اتانول الکتروود را پر کرده و شستشو داده و سپس آن را تخلیه می‌کنیم. در مرحله بعد، محلول ساخته شده از LiCl اشباع را به درون سرنگ وارد کرده و از طریق مجرای بالای الکتروود، تاحدی که نصف محفظه داخلی الکتروود پر شود، محلول LiCl را وارد الکتروود می‌کنیم. در این مرحله الکتروود را آنقدر تکان می‌دهیم تا اطمینان پیدا کنیم که این مایع، محفظه را شستشو داده شده است.

نکته: یکی از موارد بسیار مهم در این قسمت این است که باید بسیار دقت کرد که به هیچ وجه روغن در درون الکتروود نباید باقی مانده باشد.



شکل ۱۷

در مرحله بعد این مایع را با استفاده از سرنگ به طریقی که گفته شد خارج کرده و مایع جدید را مجدداً تاحدی که محفظه داخلی کاملاً پر شود وارد الکتروود می‌کنیم و درب محفظه را دوباره در سر جای خود قرار می‌دهیم. همچنین یک قطعه پلاستیکی در بالای الکتروود قرار دارد که نیاز است این قطعه لاستیکی به منظور ممانعت از تخلیه مایع از سوراخ کنار الکتروود، در دور درب این محفظه قرار گیرد. (شکل ۱۸)



شکل ۱۸ (قطعه پلاستیکی نباید دور این درپوش قرار گیرد که در این تصویر این گونه نیست)

نکته بسیار مهم: همچنین یادآوری می‌گردد که قبل از انجام آنالیز سوراخ محفظه نیاز است باز شود و در پایان آنالیز ها بسته شود. در غیر این صورت مقداری روغن وارد محفظه درون الکتروود شده و عملکرد الکتروود را مختل کرده و نیاز به تمیز کاری مجدد محفظه داخل الکتروود خواهد بود.

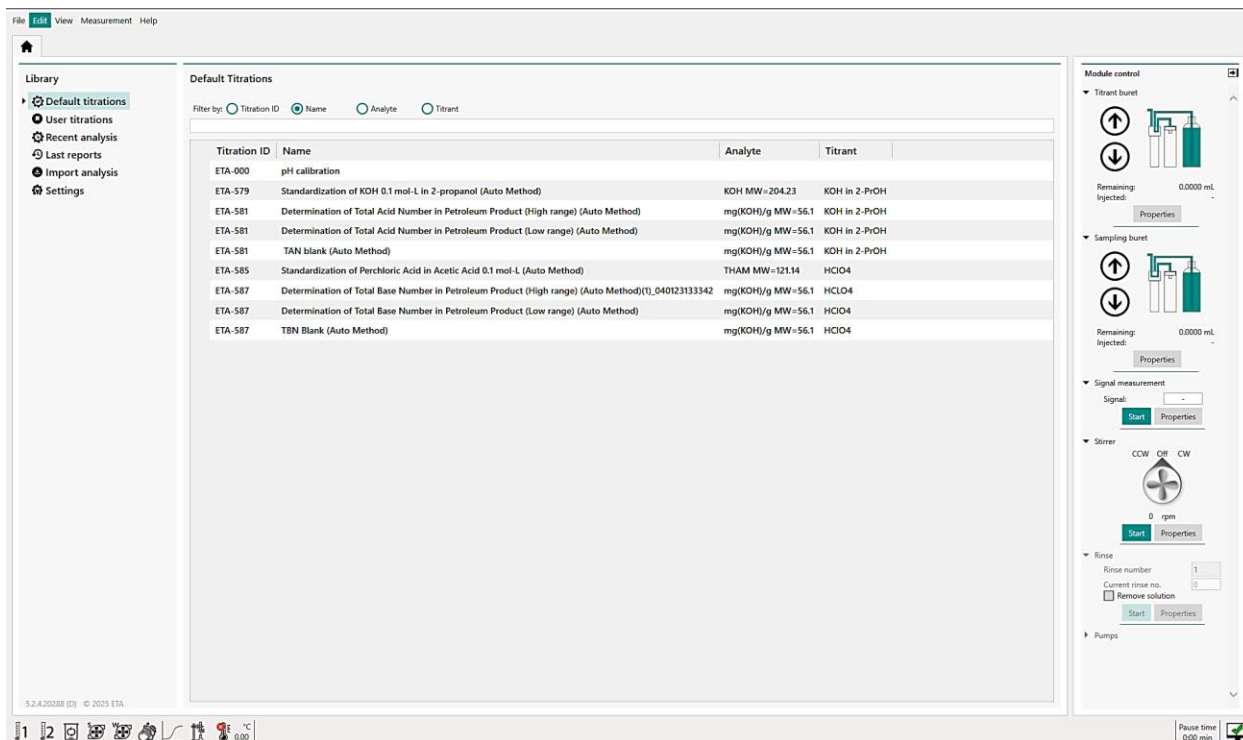
نکته: قبل از شروع انجام آنالیز نیاز است که، حتماً از پر بودن محفظه اطمینان حاصل گردد. الزاماً نیاز است که ۸۰ درصد این فضا همیشه پر باشد. علت این مورد هم این است که نقش ماده داخلی الکتروود علاوه بر رسانایی الکتریکی، کاهش نویز نیز می‌باشد.

۶. بررسی پارامترهای تنظیم شده دستگاه

زمانی که نرم افزار را اجرا می کنیم، کاربر می تواند هر یک از روش های از پیش تعریف شده را در قسمت Default titration از زیرمجموعه های قسمت Library (واقع در سمت چپ نرم افزار) انتخاب کند. در شکل شماره ۱۹، تصویری از محیط نرم افزار، منظور انجام اندازه گیری عدد اسیدی را نشان می دهد.

با توجه به شکل، آزمون های عدد اسیدی در مقادیر اعداد اسیدی محدوده بالا (High range) و محدوده پایین (Low range) نشان داده شده است در این قسمت آنالیز عدد اسیدی با پیش فرض ETA-581 مشخص شده است.

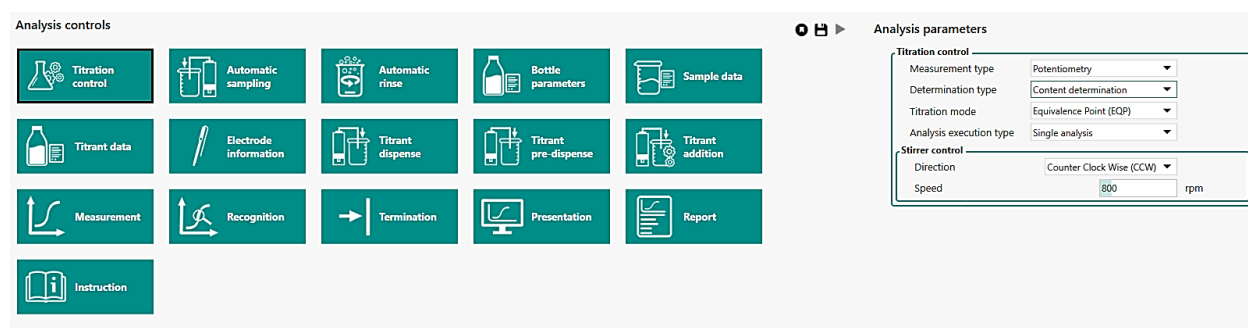
همچنین در صورتی که که کاربر تمایل داشته باشد آزمون استاندارد سازی تیترانت عدد اسیدی را با استفاده از پتاسیم هیدروژن فتالات را انجام دهد می تواند آزمون ETA-579 را انتخاب کند.



شکل ۱۹

نکته: با توجه به اینکه تیترانت آنالیز اندازه گیری عدد اسیدی (پتاسیم هیدروکسید الکلی)، یک محیط قلیایی قوی بوده و جاذب CO2 می باشد، بنابراین نیاز است که طی دوره هایی، آزمون استاندارد سازی انجام گیرد و غلظت این تیترانت با استفاده از ماده استاندارد اولیه (پتاسیم هیدروژن فتالات) با صحت مناسب مشخص شود.

با انتخاب هر یک از این روش‌های آنالیز، یک tab به صورت مجزا در صفحه اصلی نرم‌افزار در کنار آیکون Home ایجاد می‌شود. در صورتی که کاربر تمایل داشته باشد آنالیز TAN را با فراخوانی تیتراسیون به شماره ETA-581



شکل ۲۰

انجام دهد، بر روی آن کلیک کند. بعد از کلیک، یک برنامه جدید به صورت یک tab مجزا باز می‌شود. در شکل شماره ۲۰، تصویری از؛ صفحه پارامترهای نرم افزار در صورت انتخاب آنالیز عدد اسیدی نشان داده شده است.

با توجه به شکل، در این tab چندین مستطیل سبز رنگ با نام های مختلف مشاهده می‌شود. در صورتی که کاربر بر روی هر کدام از آنها کلیک کند، پارامترهای مربوط به آن مستطیل در سمت راست نمایش داده می شود. کاربر با تنظیم پارامترها می‌تواند، تیتراسیون را به طور کامل، کنترل کند. با توجه به اینکه توضیحات کامل در مورد این پارامترها در کاتالوگ دستگاه داده شده است، در این قسمت به بررسی نکات بسیار ضروری بسنده می‌شود. لازم به ذکر است که، تمامی پارامترهای تنظیم شده، متناسب با آنالیز انواع نمونه ها طراحی شده است و معمولاً نیاز به تغییر از جانب کاربر نیست. همچنین در هر جا متناسب با نیاز خاص کاربر نیاز به تغییر دارد، در همان قسمت توضیحات بیشتری داده خواهد شد.

۶.۱- تنظیمات کنترل تیتراسیون (Titration control)

با کلیک بر روی مستطیل Titration control (شکل ۲۱) پارامترهای مربوطه در دسترس خواهد بود. تنها در صورتی که کاربر تمایل داشته باشد، به‌ازای یک نمونه، بیش از یک تیتراسیون را به صورت متوالی انجام دهد، نیاز

Titration control	
Measurement type	Potentiometry
Determination type	Content determination
Titration mode	Equivalence Point (EQP)
Analysis execution type	Single analysis

Stirrer control	
Direction	Counter Clock Wise (CCW)
Speed	800 rpm

شکل ۲۱

است که در جلو عبارت Analysis type به جای گزینه Single analysis، گزینه Consecutive analysis را انتخاب کند.

با انتخاب این گزینه جدید، داده های آماری تیتراسیون های متوالی توسط نرم افزار ارایه می شود. در اینجا در فایل های ارائه شده به صورت پیش فرض، گزینه Single analysis انتخاب شده است.

۶.۲- نمونه برداری خودکار (Auto sampling)

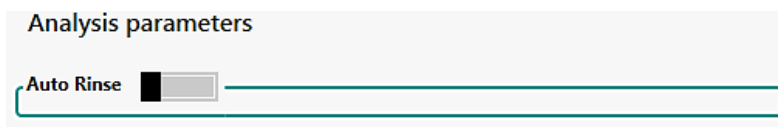
در این بخش، در بالای قسمت تنظیمات، یک کلید وجود دارد که در صورت فعال سازی، نمونه برداری به شیوه تمام خودکار فعال خواهد شد. لازم به ذکر است که این قسمت در آنالیزهای استاندارد سازی تیترانت فعال می باشد (شکل ۲۲).

Automatic sampling	
Sample volume	5 mL
Injection speed	30 mL/min
Filling speed	30 mL/min
Prepare and rinse for new sample solution	

شکل ۲۲

در آنالیز TAN به شیوه خودکار (Automated) این قسمت غیر فعال شده است و در شیوه های تمام خودکار (Fully Automated) این قسمت فعال است.

۶.۳- شستشوی خودکار (Auto rinse)



شکل ۲۳

به‌طور کلی، شستشوی ظرف تیتراسیون (سل) به سه شیوه قابل انجام است.

در شیوه اول، قسمت **Auto rinse** به‌صورت کامل غیرفعال (شکل شماره ۲۳) خواهد بود، و پس از اتمام تیتراسیون، با ایجاد یک پیام از کاربر درخواست می‌شود که شستشوی سل را انجام دهد. در این حالت کاربر، سل را بیرون آورده و با استفاده از حلال الکترو و نازل تزریق را شستشو می‌دهد. (شکل شماره ۲۴)



شکل ۲۴

در شیوه دوم، قسمت **Auto rinse** فعال بوده و علاوه‌بر آن، کلید مربوط به **Only remove waste solution** هم زده شده است (شکل شماره ۲۵). در این حالت، بعد از اتمام هر تیتراسیون، صرفاً تمامی حلال از سل خارج می‌شود ولی پیامی برای شستشوی سل به کاربر داده نمی‌شود.

در شیوه سوم، قسمت **Auto rinse** فعال بوده و تنظیمات به‌گونه‌ای خواهد بود که شستشو به شیوه تمام‌خودکار انجام شود (شکل ۲۶). بعد از اتمام هر تیتراسیون، با استفاده از پمپ، حلال به سل وارد شده و پس از انجام شستشو از سل خارج خواهد شد و دستگاه برای آنالیز بعدی آماده می‌شود.

شکل ۲۵

طبیعتاً به منظور انجام صرفه جویی بیشتر، کاربر می تواند این پارامتر را به شیوه ای تنظیم کند که حلال بسیار کمی وارد شود و در مصرف حلال صرفه جویی گردد. به جهت اطلاع از جزئیات پارامترها، به متن کاتالوگ دستگاه مراجعه شود.

شکل ۲۶

۶.۴- اطلاعات نمونه (Sample information)

با توجه به شکل شماره ۲۷، در این قسمت کاربر می تواند نام نمونه مورد آنالیز (sample name)، مقدار وزن آن (sample amount)، و میزان حجم تیترانت در آنالیز بلانک (Blank volume) را وارد کند. همچنین زمان و تاریخ آنالیز به شیوه اتوماتیک ذخیره شده و در فایل خروجی آن آنالیز ظاهر خواهد شد. البته کاربر می تواند، زمان و تاریخ را نیز تعیین کند.

نکته: لازم به ذکر است که مقدار نمونه می‌بایست به اندازه‌ای برداشته شود که حداقل یک میلی‌لیتر از تیتранت در آنالیز مصرف شود. با توجه به مورد مذکور نیاز است مطابق با جدول استاندارد ASTM-D664 در نمونه های با عدد اسیدی پایین، مقدار بسیار بیشتری از تیتранت برداشته شود. در قسمت سوالات متداول این مورد بررسی بیشتری خواهد شد.

شکل ۲۷

نکته: با توجه به اینکه خلوص حلال مورد استفاده در مصرف تیتранت تا رسیدن به نقطه پایانی و صحت آنالیز بسیار حائز اهمیت است بنابراین پیشنهاد می شود که، حتما آنالیز بلانک انجام شود. زیرا در بسیاری از موارد، میزان مصرف تیتранت در آنالیز بلانک نسبت به مصرف این ماده در آنالیز نمونه روغن، ناچیز نمی باشد و در صحت آنالیز موثر است.

۶.۵- اطلاعات تیتранت (Titrant data)

شکل شماره ۲۸، تصویری از پارمترهای اطلاعات تیترانست را نشان می دهد. با توجه به شکل، کاربر نام تیترانست اندازه گیری عدد اسیدی را انتخاب کرده است.

شکل ۲۸

غلظتی که در قسمت concentration به کاربر ارائه می‌شود، همان غلظتی است که در قسمت Setting نرم‌افزار، وجود دارد و به ازای تیترانت انتخاب شده در آنجا قبلاً وارد شده است؛ بنابراین برای تغییر غلظت نوشته شده در تنظیمات قسمت titrant data، نیاز است کاربر به قسمت setting مراجعه کرده و غلظت تیترانت ساخته شده را در قسمت مربوطه وارد کند. در شکل شماره ۲۹، تصویری از تنظیمات قسمت setting آورده شده است.

با توجه به شکل، آخرین باری که آزمون استاندارد سازی انجام گرفته است غلظت تیترانت potassium hydroxide in 2PrOH برابر با ۰.۰۹۸۴ بوده است که این عدد در ستون determined conc در قسمت setting قبلاً وارد شده است. زمانی که در تنظیمات قسمت titrant data، این تیترانت انتخاب می‌شود این عدد نمایش داده می‌شود و در محاسبات مورد استفاده قرار می‌گیرد.

All defined titrants:							Restore	Backup
Tip: To add new titrant, double click on last row of the following table.								
	Name	Short name	Analytical Conc.	Determined Conc.	Unit	Actions		
Titrant	Silver nitrate in 2-Propanol	AgNO3 in 2-PrOH	0.1	0.101	mol/L			
	Silver nitrate in 2-Propanol	AgNO3 in 2-PrOH	0.01	0.00982	mol/L			
Analyte	Perchloric acid in acetic acid	HClO4 in AcOH	0.1	0.1	mol/L			
Solvent	Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.1	0.0984	mol/L			
Burets	Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.01	0.1	mol/L			
Electrodes	Potassium hydroxide	KOH	0.01	0.01	mol/L			
Elec. Calibration								
Automatic rinse								
Bottles parameters								
Drift								

شکل ۲۹

یادآوری می‌شود که، عددی که در قسمت determined concentration (ستون قسمت معرفی شده در setting) چاپ می‌شود می‌تواند توسط کاربر تغییر کند. همچنین زمانی که آنالیز استاندارد سازی انجام می‌گیرد، نتیجه آن آنالیز (در صورت تایید کاربر و ذخیره آن) در این قسمت چاپ می‌شود. غلظت چاپ شده در این قسمت به عنوان یک مبنا تلقی می‌شود و در صورتی که کاربر یک تیترانت خاص را در titrant data انتخاب می‌کند عدد منتسب به آن تیترانت در setting در آنجا قرار می‌گیرد و در صورتی که کاربر نیاز به تغییر دارد بهتر است مقدار این عدد را در setting تغییر دهد.

در صورتی که کاربر تمایل داشته باشد که از یک تیترازول استفاده کند، با زدن کلید مربوط به Using titrisol، غلظت تعریف شده در نام تیترانت انتخاب شده، در قسمت concentration قرار خواهد گرفت (شکل ۳۰).

Analysis parameters

Titrant data

Name: Potassium hydroxide in 2-Propanol (KOH in 2-PrOH), 0.1 mo

Concentration 0.1 mol/L

Using titrisol ☒

شکل ۳۰

۶.۶- اطلاعات الکترود (Electrode information)

در این قسمت، الکترود و واحد اندازه‌گیری سیگنال انتخاب می‌شود. در آنالیز اندازه‌گیری عدد اسیدی، الکترود مورد استفاده، pH محیط غیر آبی و واحد مورد استفاده نیز در قسمت Measurement unit برابر با mV خواهد بود. (شکل ۳۱).

Electrode information

Name Combined pH glass electrode

Slope 57.288 mV/pH

Calibration date 2022/08/19

Temp 0 °C

Measurement unit mV

شکل ۳۱

۶.۷+ اطلاعات تزریق اولیه تیترانت (Titrant dispense)

در صورتی که کاربر تمایل داشته باشد که قبل از شروع تیتراسیون مقدار مشخص از تیترانت را در ظرف واکنش تزریق کند، می‌تواند کلید قسمت **Titrant dispense** را فعال کرده و حجم مشخصی را وارد کند. این شیوه تزریق زمانی امکان پذیر خواهد بود که، کاربر قبل از شروع تیتراسیون اطلاع دارد که حجم مورد نیاز برای رسیدن به نقطه هم ارزی بسیار بیشتر از مقدار تنظیم شده در قسمت **Titrant dispense** است. به طور معمول با توجه

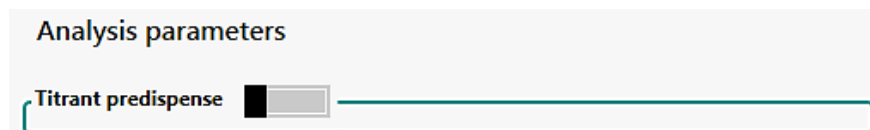
به اینکه نمونه ها مجهول هستند و حجم نقطه هم ارزی مشخص نیست، احتیاج به تزریق اولیه تیتранت نیست؛ بنابراین کلید فعال سازی آن معمولا در حالت خاموش (**disable**) قرار دارد (شکل ۳۲).



شکل ۳۲

۶.۸- اطلاعات پیش تزریق تیتранت (**Titrant predispose**)

در صورتی که هدف از انجام تیتراسیون، آنالیز یک نمونه ای باشد که به صورت دائم انجام می شود و حدود نقطه هم ارزی مشخص باشد، می توان پیش تزریق را فعال کرد و حدود ۶۰ درصد مقدار پیش بینی شده مقدار حجم تزریق شده تا نقطه هم ارزی، به صورت سریع (در سه تزریق) به سل وارد کرد. هدف از انجام این کار، تسریع در انجام تیتراسیون است. لازم به ذکر است که این شیوه تزریق به مانند قسمت قبل (**Titrant dispense**) می باشد ولی در آن قسمت قبل از انجام تیتراسیون مقدار حجم وارد شده به طور کامل در یک مرحله تزریق می شود ولی در این قسمت (**Titrant predispose**)، حجم وارد شده در سه مرحله به ظرف واکنش تزریق می شود (شکل ۳۳). در حال حاضر فعال سازی این عملکرد به صورت پیش فرض در حالت خاموش (**disable**) است.



شکل ۳۳

۶.۹- تزریق تیتранت **Titrant addition**

در این روش با توجه به شرایط تیتراسیون و غلظت نمونه تحت آنالیز، روش تزریق تیتранت توسط دستگاه متفاوت خواهد بود.

به طور کلی سه نوع آزمون در این دستگاه می تواند انجام شود.

۱. آزمون استاندارد سازی

۲. آزمون بلانک

۳. آزمون اندازه گیری عدد اسیدی روغن

با توجه به اهمیت موضوع، هر یک از موارد فوق به صورت مجزا مورد بررسی قرار می گیرد.

۶.۹.۱. تنظیمات تزریق تیترانت در آزمون استاندارد سازی تیترانت پتاسیم هیدروکسید الکلی

در آزمون استاندارد سازی با توجه به اینکه مقدار ماده استاندارد اولیه (پتاسیم هیدروژن فتالات KHP) استفاده شده برای اندازه گیری غلظت پتاسیم هیدروکسید الکلی، از قبل مشخص و معلوم است بنابراین پارامتر های مشخصی را برای آن انتخاب می کنیم. در این آزمون از روش تزریق Dynamic در تنظیمات Titrant addition به منظور انجام آن استفاده می کنیم. در این روش، مقادیر حجمی تزریق در هر لحظه می تواند متفاوت از لحظه دیگر باشد. در شکل شماره ۳۴، تصویری از تنظیمات تزریق تیترانت در آزمون استاندارد سازی، را نشان می دهد.

Titrant addition		
Mode	Dynamic ▼	
$\Delta E(\text{Set})$	5	mV
$\Delta V(\text{min})$	0.02	mL
$\Delta V(\text{max})$	0.1	mL

شکل ۳۴

۶.۹.۲. تنظیمات تزریق تیترانت در آزمون بلانک اندازه گیری عدد اسیدی

زمانی که آزمون بلانک انجام می گیرد، با توجه به اینکه مقدار حجم نقطه هم ارزی بسیار ناچیز است دیگر نمی توان از روش dynamic استفاده کرد. بنابراین در این قسمت نیاز است از روش Incremental با حداقل مقدار حجم مراحل تزریق استفاده شود. در شکل ۳۵، تصویری از پارامترهای روش Incremental را مشاهده می کنید. در این آزمون در هر مرحله ۰.۰۱ میلی لیتر تزریق شده تا به نقطه هم ارزی برسیم.

Titrant addition		
Mode	Incremental ▼	
ΔV	0.01	mL

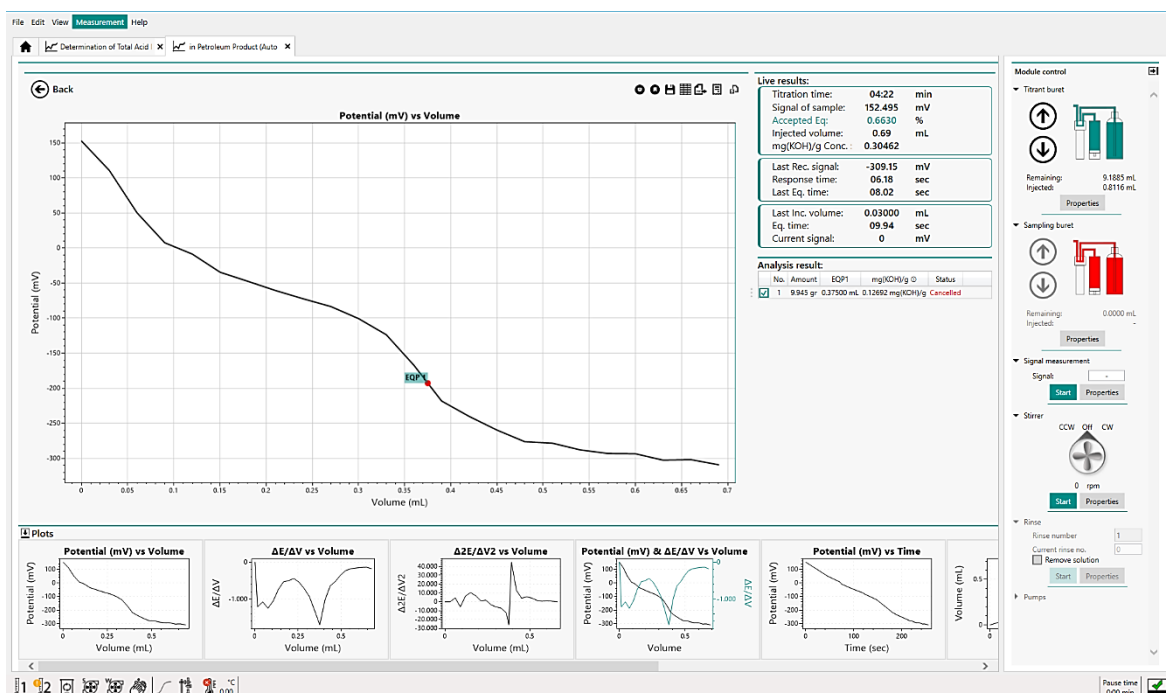
شکل ۳۵

۶.۹.۳. تنظیمات تزریق تیترانت در آزمون اندازه گیری عدد اسیدی

از موارد بسیار مهمی که نیاز است در اینجا به تفصیل مورد بحث قرار گیرد این است که به منظور اندازه گیری عدد اسیدی روغن نیاز است چه روش تزریقی را مورد استفاده قرار دهیم.

نمونه های روغن مقدار عدد اسیدی متفاوتی دارند در بعضی از موارد این مقدار فقط برابر با چند صدم است و در بعضی از موارد مقادیر خیلی بالاتر هم وجود دارد. زمانی که نیاز است عدد اسیدی روغنی را مورد مطالعه قرار دهیم که مقدار عدد اسیدی آن فوق العاده کم هست در اینجا باید پارامتری در Titrant addition استفاده کنیم که، آن پارامتر مانند روش اندازه گیری آزمون بلانک است (با مقادیر نقطه هم ارزی بسیار کم)، که قبلاً توضیح داده شد. بنابراین در این شرایط تزریق تیترانت به روش incremental انجام می شود. به همین خاطر و به دلیل راحت بودن کاربر در نرم افزار، یک آزمون مجزا به منظور آنالیز روغن هایی با عدد اسیدی بسیار کم (low range) قرار داده شده است.

لازم به ذکر است که در این آنالیز با توجه به اینکه غلظت بسیار کم هست مقدار تغییرات شیب نمودار بسیار بالا هست. بنابراین با وجود اینکه مقدار تزریق در هر مرحله بسیار کم هست ولی باز هم به ازای این تزریق بسیار کم، الکتروود تغییرات پتانسیل محلول را به درستی نشان می دهد. در شکل ۳۶، تصویری از این آنالیز را مشاهده می کنید. همان گونه که در تصویر کاملاً مشخص هست مقدار حجم نقطه هم ارزی بسیار کم و مقدار شیب نمودار در نقطه هم ارزی در حد قابل قبول است.



شکل ۳۶

در صورتی که مقدار عدد اسیدی نمونه بالا باشد در آن صورت دیگر نمی توان از روش Incremental در تنظیمات استفاده کرد. در صورتی که به اشتباه از روش incremental استفاده شود، زمان آنالیز بسیار طولانی می شود. همچنین در این شرایط نمودار پر از نویز می شود چون مقادیر تزریقات در هر مرحله به حدی کم می باشد که تغییرات سیگنال در محدوده نویز می باشد. به بیان دیگر، با توجه به مقادیر بسیار کم تزریقات، مقدار تغییرات پتانسیل بسیار ناچیز و در حد نویز است. بنابراین مقدار سیگنال به نویز بسیار کم شده و نویز ها در این آنالیز خود را نشان می دهند. بنابراین پیشنهاد موکد می شود که از این روش تزریق (Incremental) برای نمونه های با عدد اسیدی بالا استفاده نشود.

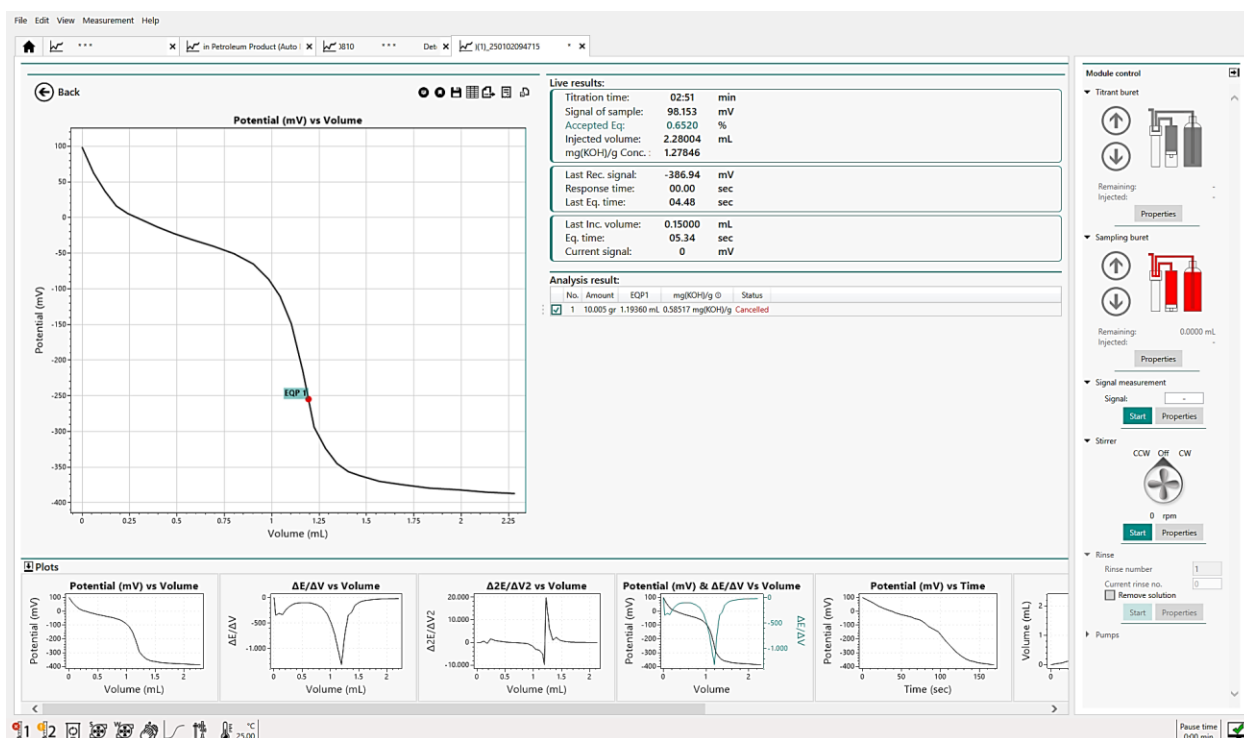
به منظور جلوگیری از ایجاد مشکلات مذکور، روش dynamic با پارامتر های نشان داده شده در شکل شماره ۳۷ استفاده شود.

Titrant addition		
Mode	Dynamic	
$\Delta E(\text{Set})$	11	mV
$\Delta V(\text{min})$	0.06	mL
$\Delta V(\text{max})$	0.15	mL

شکل ۳۷

با توجه به شکل، حداقل مقدار حجم تزریق در مراحل مختلف ۰.۰۶ میلی لیتر و حداکثر مقدار آن ۰.۱۵ میلی لیتر می باشد. البته این پارامترها در صورت تمایل کاربر قابل تغییر می باشد.

در شکل های شماره ۳۸، تصویری از آزمون انجام شده با استفاده از روش تزریق دینامیک، مشاهده می کنید. لازم به ذکر است که اشکالات ایجاد شده در نتیجه انتخاب ناصحیح روش تزریق در آنالیز عدد اسیدی، در قسمت های بعد، توضیح داده خواهد شد.



شکل ۳۸

۶.۱۰- اندازه گیری Measurement

در بخش Analysis condition از تنظیمات مستطیل Measurement، پارامترهای تعادلی به ازای هر تزریق مشخص می شود. (شکل ۳۹).

Measurement		
Pre-analysis condition		
RSD cutoff	0.0001	%
Data No.	200	
RSD timeout	20	sec
Analysis condition Equilibrium controlled		
ΔE	1.2	mV
Δt	2	sec
t(min)	4	sec
t(max)	30	sec

شکل ۳۹

۶.۱۱- اطلاعات تشخیص (Recognition)

پارامترهای وارد شده در این قسمت تعیین کننده نقطه پایانی یا هم ارزی در تیتراسیون است. به عبارتی دیگر، کاربر می تواند با تنظیم پارامترها مشخص کند که چه نوع سیگنالی به عنوان نقطه هم ارزی شناخته شده و کدامیک به این عنوان شناخته نشود. در شکل شماره ۴۰، تصویری از تنظیمات قسمت Recognition نشان داده شده است. همان طور که در تصویر نشان داده شده است، در قسمت Range مقادیری به منظور محدود سازی مشخص کردن نقطه هم ارزی وجود دارد. این محدودیت به این منظور است که نقطه هم ارزی در مقادیر پتانسیل صحیح خود شناخته شود و از انتخاب نقاط غیر صحیح به عنوان نقطه هم ارزی اجتناب شود.

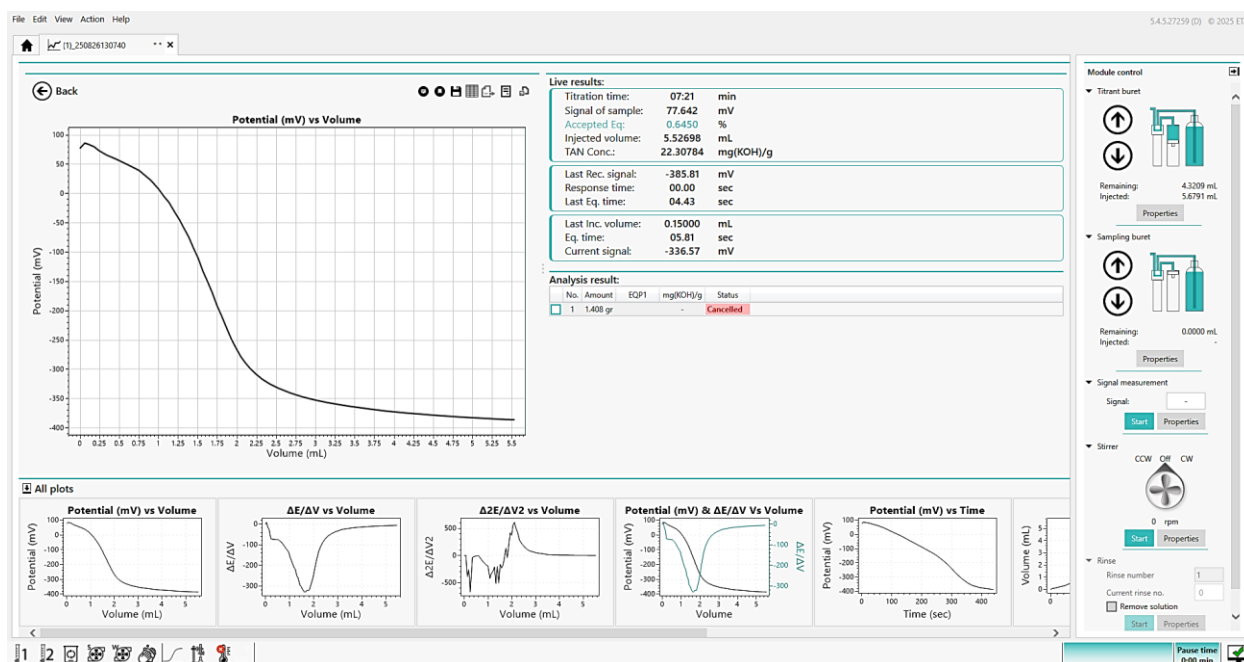
Recognition	
Threshold slope	200 mV/mL
Steepest jump only	☒
Range	☒
lower limit	-600 mV
Upper limit	-50 mV
Break points	☒
Tendency	Negative

شکل ۴۰

نکته: همان طور که در استاندارد نیز مشخص شده است در بعضی از موارد در ابتدای تیتراسیون یک پیک ظاهر می شود که این پیک به عنوان پیک اصلی نبوده و در محدوده پتانسیلی صحیح نیز قرار ندارد. به همین خاطر قسمت Range فعال شده است و محدوده پتانسیلی ۶۰۰- تا ۵۰- انتخاب شده است.

همچنین در قسمت Threshold slope حداقل مقدار شیبی که دستگاه بتواند یک پیک در نمودار مشتق را به عنوان نقطه هم ارزی شناسایی کند آورده شده است. این مقدار می تواند در صورت نیاز و عدم تشخیص پیک، توسط کاربر تغییراتی داشته باشد. ولی به طور کلی، تنظیمات این قسمت در فایل های ارایه شده در نرم افزار به صورت پیش فرض قرار گرفته است و لازم به تغییر دایمی آن از طرف کاربر نیست.

نکته: در بعضی از موارد، با وجود اینکه در صفحه نرم افزار پیک مشاهده شده است ولی با وجود اینکه در محدوده مناسب پتانسیلی نیز می باشد ولی باز هم به عنوان نقطه هم ارزی در نظر گرفته نشده است (شکل ۴۱). در این شرایط، نیاز است که مقدار Threshold slope را پایین تر بیاوریم. با توجه به شکل شماره ۴۱، پیک مربوطه دارای سیگنال ۳۲۹ می باشد و با توجه به اینکه مقدار Threshold در قسمت تنظیمات، ۴۰۰ تنظیم شده بوده است. بنابراین، در حین آنالیز این پیک به عنوان نقطه هم ارزی شناخته نشده است. بنابراین، نیاز است که مقدار threshold را کمتر از ۳۲۹ بیاوریم تا در آزمون های بعدی این پیک شناخته شود.



شکل ۴۱

۶.۱۲- اطلاعات پایان تیتراسیون (Termination)

پارامترهای مشخص کننده خاتمه تیتراسیون در این قسمت مشخص می گردد. منظور از خاتمه تیتراسیون، این است که صرف نظر از اینکه نقطه هم ارزی شناخته شده باشد یا نباشد، تیتراسیون چه زمانی و تحت چه شرایطی متوقف می شود. در شکل شماره ۴۲، تصویری از تنظیمات این قسمت آورده شده است.

شکل ۴۲

در این آنالیز در قسمت At maximum volume مقدار ۱۰ میلی لیتر را وارد شده است. البته این پارامتر باتوجه به بیشترین احتمال برای مصرف تیترانت است و به آن معنی نیست که این مقدار، مورد نیاز است. بنابراین، در صورتی که کاربر صلاح بداند، با توجه به مقدار حداکثر حجم تیترانت که در نمونه های خود احتمال می دهد می تواند این مقدار را افزایش دهد. لازم به ذکر است که در صورتی که کاربر آنالیز را متوقف نکند، این آنالیز تا حجم وارد شده در قسمت Termination پیش خواهد رفت و سپس متوقف خواهد شد.

توصیه می شود که، مقدار وزن نمونه به صورتی تنظیم شود که مقدار تیترانت مورد نیاز از مقدار ۱۰ میلی لیتر تجاوز نکند یا به بیان دیگر با یک بار پر شدن بورت، آنالیز به اتمام برسد. هرچند بعد از اتمام محلول داخل بورت ۱۰ میلی لیتر، مجدداً این بورت از تیترانت پر می شود و تیتراسیون ادامه پیدا می کند ولی این مورد به علت ایجاد drift در سیستم اندازه گیری به هیچ عنوان توصیه نمی شود.

همچنین، در قسمت signal مقدار ۴۰۰- قرار داده شده است. این مورد به دلیل جلوگیری از هدر رفت تیترانت، قرار داده شده است. با استفاده از این گزینه هنگامی که آنالیز سیگنال هم ارزی را که در محدوده ۲۰۰- اتفاق می افتد رد کرد و به سیگنال ۴۰۰- رسید، تیتراسیون را تمام می کند.

۶.۱۳- اطلاعات نمایش (Presentation)

در تنظیمات مستطیل Presentation واحد غلظت آنالیت جهت گزارش و همچنین نوع و تعداد نمودارهای آنالیز در صفحه اصلی نرم افزار در هنگام اجرای آنالیز، مشخص می شود. تمامی روش های آنالیز که به صورت پیش تعریف، در نرم افزار دستگاه، بر اساس استانداردهای بین المللی است. باتوجه به اینکه مطابق با استاندارد در هر تیتراسیون، یک واحد غلظتی خاص مربوط به آن، وجود دارد بنابراین، برای اندازه گیری مقدار عدد اسیدی در قسمت units واحد mg(KOH)/g برای آزمون عدد اسیدی انتخاب شده است (شکل ۴۳).

Presentation

Units	%(W/W)
Plots and priorities	ppm
	mg/g
	mg(KOH)/g
	mol/Kg
	mmol/g
	mmol/Kg
	mmol
	mg

شکل ۴۳

Report - ۶.۱۴

در تنظیمات مستطیل Report، محتویات مورد نظر کاربر در گزارش نهایی (با فرمت pdf) توسط کاربر مشخص می‌شود. هر گزارش محتوی یک سری زیرمجموعه‌ها است که بعضی از آن‌ها به‌صورت دائمی در فایل خروجی هستند و توسط کاربر حذف نیستند و بعضی دیگر توسط کاربر و در قسمت Report توسط کلیدهایی انتخاب می‌شوند (شکل ۴۴).

Report

Report sections
Analysis result
Statistical result
Method parameters
Table of data
Comments

Curves
Potential vs Volume
$\Delta E/\Delta V$ vs Volume
Potential & $\Delta E/\Delta V$ Vs Volume
$\log \Delta E/\Delta V$ vs Volume
$\Delta^2 E/\Delta V^2$ vs Volume
Potential vs Time
Volume vs Time
$\Delta E/\Delta V$ vs Time

شکل ۴۴

بعد از خاتمه هر آنالیز، پیامی از طرف نرم افزار در صفحه ظاهر می شود و از کاربر می خواهد که در صورت تمایل، آنالیز را با اسم و مکان انتخابی ذخیره کند. با کلیک بر روی گزینه OK دو عدد فایل در مکان انتخابی ذخیره می گردد.

۶.۱۵- Instruction

بعد از انتخاب یک روش تیتراسیون از قسمت library و باز شدن tab آنالیز مربوطه، در صورت لزوم کاربر می تواند، بر روی مستطیل Instruction کلیک کرده و فایل راهنمای تیتراسیون انتخاب شده را، مشاهده کند. محتویات فایل راهنما، شامل تمامی قسمت های گزارش تیتراسیون به جز Analysis result است؛ بنابراین کاربر می تواند قبل از شروع تیتراسیون از روش ساخت نمونه و تیتراント، روش انجام تیتراسیون، موارد قابل ذکر و مهم در روش انجام تیتراسیون و در نهایت پارامترهای تنظیمی مطلع شود.

۷. نکات مهم قبل از انجام تیتراسیون اندازه‌گیری TAN در نمونه‌های مختلف

با توجه به حساس بودن آنالیز اندازه‌گیری عدد اسیدی (TAN) نیاز است که، قبل از انجام آنالیز، به مواردی دقت شود. در اینجا، موارد را از جهت بررسی الکتروود، دستگاه و همچنین از جهت نرم‌افزاری مورد بررسی قرار می‌دهیم. در ابتدا نیاز است این موارد مطرح شود و در ادامه هر کدام به تفصیل توضیح داده می‌شود. این عناوین عبارتند از:

- بررسی سالم بودن الکتروود از جهت نداشتن شکستگی
- بررسی موجود بودن لیتیوم کلرید اشباع در داخل الکتروود
- بررسی تمیز بودن غشای شیشه‌ای با استفاده از هیدروکلریک اسید
- بررسی پتانسیل الکتروود در محلول‌های با pH4 و pH7
- احیا کردن الکتروود با استفاده از محلول بافر pH5.5
- باز بودن منفذ بالای الکتروود به جهت اطمینان از جریان داشتن محلول در قبل از شروع آنالیز
- شستشوی سل
- بررسی بطری تیترانت به جهت موجود بودن ماده
- انجام عمل prepare در صورت نیاز
- بررسی وجود حباب در لوله‌های بورت
- وارد کردن صحیح غلظت تیترانت در نرم‌افزار
- وارد کردن عدد صحیح مقدار حجم بلانک
- اطمینان از متصل بودن کابل USB به کامپیوتر

۱.۷. بررسی سالم بودن الکتروود از جهت نداشتن شکستگی

همان‌طور که قبلاً بیان شد مهمترین عامل، در بین عوامل مهم در آنالیز عدد اسیدی، الکتروود به کار رفته است. این الکتروود، نیاز است قبل از شروع آنالیز در ابتدا به درستی بررسی شود که از لحاظ ظاهری دارای مشکل نباشد.

حباب شیشه ای در الکتروود مهمترین بخش از الکتروود می باشد. با توجه به اینکه حباب شیشه ای در این الکتروود ها دارای محافظ نمی تواند باشد، بنابراین امکان شکستگی در اثر برخورد با اجسام سخت در آن وجود دارد. با توجه به مورد مذکور، نیاز است که قبل از شروع آنالیز، از سالم بودن حباب شیشه ای مطمئن شد. در صورت ایجاد شکستگی، محلول داخل الکتروود، کاملاً از آن خارج می شود. همچنین در صورتی که بوسیله چشم غیر مسلح وجود شکستگی تشخیص داده نشود، در مرحله بعدی، با خواندن پتانسیل الکتروود، می توان به عدم کارکرد صحیح آن پی برد.

۲.۷. بررسی موجود بودن لیتیوم کلرید اشباع در داخل الکتروود

همانطور که قبلاً بیان شد وجود محلول لیتیوم کلرید اشباع در اتانول، در الکتروود، علاوه بر رسانایی الکتریکی، نویز آنالیز را کاهش خواهد داد. این محلول به دو علت از الکتروود سریعتر از حالت عادی خارج می شود. در درجه اول به علت اینکه این محلول نیاز است از پل نمکی به مقدار زیادی نشت کند، در حین آنالیز از پایین الکتروود خارج می شود. بعلاوه، به علت الکلی بودن و فرار بودن این محلول، در حالتی که آنالیز هم انجام نشود سطح این محلول در الکتروود کاهش می یابد. لذا با توجه به مورد فوق، بسیار مهم است که سطح مایع قبل از انجام آنالیز مورد بررسی قرار گرفته و در صورت نیاز محفظه الکتروود پر شود.

۳.۷. بررسی تمیز بودن غشای شیشه ای با استفاده از هیدروکلریک اسید

با توجه به مواردی که در **قسمت ...** بیان شد نیاز است که قبل از انجام آنالیز، برای تمیز کردن الکتروودها، نیاز است که آن را با حلال، ایزوپروپانول، اتانول، سپس دستمال آغشته به اتانول (مورد تاکید) و آب مقطر شسته شود. این مورد در صحت عملکرد بسیار حیاتی است و نقش بسیار مهمی دارد. یکی از مواردی که به جهت اطمینان از تمیز بودن الکتروود می توان انجام داد، ریختن مقداری از محلول HCl با غلظت ۰.۱ مولار بر روی حباب شیشه ای می باشد. در صورت کدر شدن سطح شیشه، با وجود مراحل انجام شده قبلی، هنوز سطح کثیف می باشد و نیاز است مراحل شستشو دوباره تکرار شود. لازم به یادآوری می باشد کثیف بودن سطح الکتروود باعث ایجاد نویز، حساسیت پایین و در بعضی از مواقع باعث عدم تشخیص نقطه هم ارزی می شود. در شکل شماره ۴۵، تصویری

از یک الکترودی که غشای آن به طور کامل تمیز نشده است نشان می دهد. همان طور که در شکل به وضوح

شکل ۴۵

مشاهده می شود، غشای شیشه ای شفاف نیست. این مورد باعث ایجاد اشکالاتی در آنالیز خواهد شد.

۴.۷. بررسی پتانسیل الکتروود در محلول های با pH4 و pH7

همان طور که قبلا گفته شد، مطابق با استاندارد ASTM D-664 نیاز است پتانسیل الکتروود در دو عدد بافر ۴ و ۷ بررسی شود. همان طور که در کاتالوگ دستگاه آورده شده به منظور خواندن پتانسیل نیاز است در قسمت module control در زیر مجموعه signal measurement کلید مربوطه را به منظور قرائت پتانسیل الکتروود فعال کرد.

به منظور تست الکتروود، در ابتدا به مدت یک دقیقه آن را در بافر pH7 قرار دهید. در صورتی که پتانسیل به مقدار صفر نزدیک بود، می توان نتیجه گرفت که، الکتروود یکی از پارامترهای عملکرد صحیح را دارد و می توان تست بعدی را انجام داد. لازم به ذکر است که هر چه پتانسیل الکتروود در این بافر به مقدار صفر نزدیک تر باشد، نشان دهنده تمیز بودن بیشتر الکتروود است.

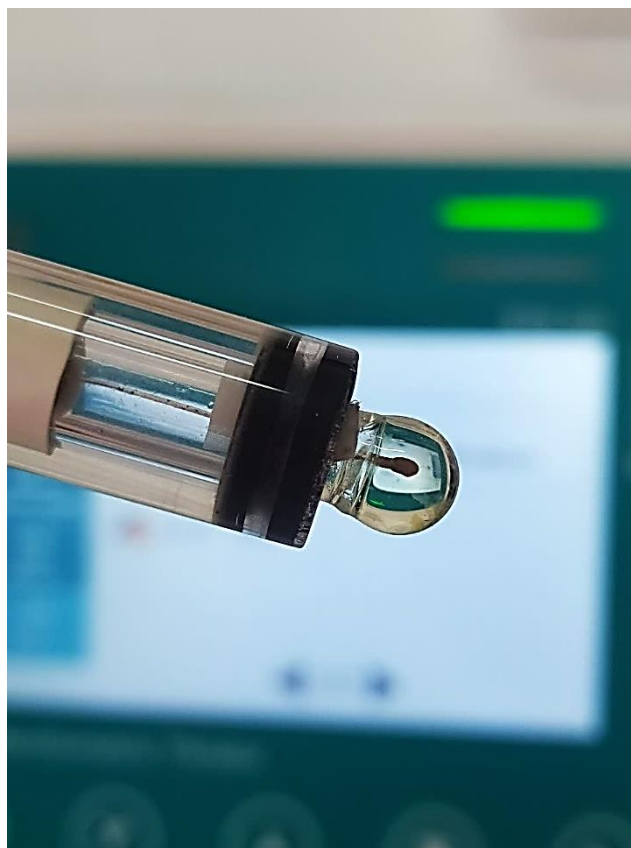
همچنین پتانسیل الکتروود pH متر محیط غیر آبی بعد از ۵ دقیقه قرار گرفتن در pH=4، قرائت می شود (به منظور احیا کردن یا هیدارته کردن غشای شیشه ای). نیاز است که بعد از قرائت و یادداشت سیگنال، مقدار آن با مقدار پتانسیل الکتروود در pH7 مقایسه شود. در صورتی که اختلاف پتانسیل، کمتر از ۱۵۵ میلی ولت بود می تواند اشکالی وجود داشته باشد و عوامل زیر می تواند عامل ایجاد این اشکال باشند.

۱. ممکن است در حباب الکتروود شکستگی وجود داشته باشد.

در صورتی که شکستگی وجود داشته باشد، نیاز است که الکترود تعویض شود. لازم به یادآوری می باشد که در این صورت، محلول داخل الکترود پس از مدت زمان کمی خالی شده و همچنین محلول از زیر حباب به صورت قطره قطره خارج می شود.

۲. ممکن است آلودگی روغن در روی غشای شیشه ای وجود داشته باشد.

در صورتی که الکترود پس از اینکه در معرض محلول HCl با غلظت ۰.۱ مولار قرار گرفت سطح الکترود تیره باشد نشان دهنده قطعی آلودگی می باشد. در این حالت نیاز است که در مرحله اول، غشای الکترود ابتدا با دستمال اتانولی تمیز شود. در صورتی که با این عمل، باز هم مشکل وجود داشت، نیاز است که در یک بشر محلول HCl با



شکل ۴۶

غلظت ۰.۱ را قرار داده و الکترود را در آن غوطه ور کنیم. این محلول به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی تحت چرخش قرار می گیرد. در این صورت سطح غشا کاملاً تمیز می شود و مشکل این مورد حل می

شود. در شکل شماره ۴۶، تصویری از غشای شیشه ای الکتروُد، نشان داده شده است. همان طور که در تصویر دیده می شود، غشا کاملاً شفاف است و هیچ گونه لکه ای بر روی آن مشاهده نمی شود.

۳. ممکن است در درون الکتروُد، ماده روغنی نفوذ کرده باشد.

در بعضی از موارد، به علت اینکه کاربر منفذ الکتروُد را در حین اجرای آنالیز باز نکرده است، از طریق پل نمکی، روغن به داخل الکتروُد نفوذ کرده است. در این حالت در داخل الکتروُد و در بالای پل نمکی، یک لایه ای از روغن دیده می شود. در این حالت جریان حرکت محلول پرکننده به بیرون الکتروُد تا حدی مسدود شده و اتصال الکتریکی بین سیم الکتروُد مرجع و پل نمکی به درستی انجام نمی گیرد. در صورت وجود شرایط مذکور، در این حالت نیاز است که لیتیوم کلرید موجود در داخل محفظه الکتروُد کاملاً تخلیه شده و سپس شستشو انجام شود. بعد از انجام آخرین مرحله شستشو، در صورت اطمینان از عدم وجود روغن در درون الکتروُد، محلول پرکننده را به درون محفظه منتقل می کنیم.

۴. خشک بودن سطح غشای شیشه ای

همان طور که قبلاً بیان شد، محلول لیتیوم کلرید الکلی، به علت فرار بودن الکل، دائماً نیاز به شارژ کردن مجدد دارد. در این حالت غشای شیشه ای به درستی نقش خود را ایفا نمی کند. در بسیاری از موارد دیده شده است که محلول موجود در محفظه لوله پلاستیکی، که غشای شیشه ای در آن قرار می گیرد، تبخیر شده است و غشای شیشه ای مدت زیادی را در مجاورت هوا گذرانده و سطح آن خشک شده است. در این حالت غشای شیشه ای الکتروُد نیاز به احیا کردن دارد. در این شرایط نیاز است که این الکتروُد به مدت ۴ ساعت در بافر با pH 5.5 قرار گیرد تا سطح غشا هیدراته شود.

۵. ممکن است در محلول بافر مشکلی وجود داشته باشد.

در بعضی از موارد با توجه به اینکه هیچ مشکلی در دستگاه و الکتروود وجود نداشته و همچنین تمامی پروتکل های مربوط به نگهداری الکتروود انجام شده است، باز هم اختلاف پتانسیل بین محلول های بافر از مقدار مشخص شده کمتر است. در این حالت، احتمال اینکه محلول بافر مورد استفاده نیاز به تعویض داشته باشد زیاد است. در بسیاری از موارد مشخص شده است که بافرها، به درستی تهیه نشده اند و یا تاریخ انقضای آنها گذشته است.

نکته: اگر الکتروود همچنان اختلاف بین پتانسیل بافرهای ۴ و ۷ را به درستی نشان ندهد الکتروود را با مایع دستشویی مناسب شستشو دهید سپس آن را با اب مقطر شستشو دهید.

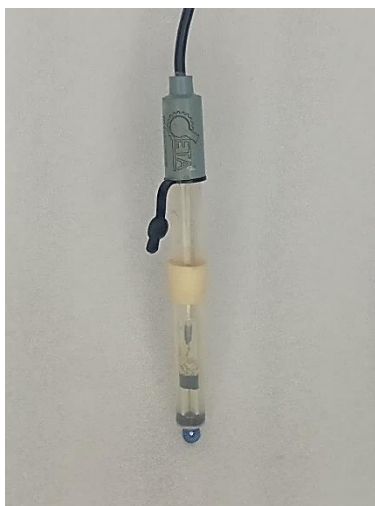
۵.۷. احیا کردن الکتروود با استفاده از محلول بافر pH5.5

در بعضی از موارد غشای شیشه ای الکتروود به علت اینکه به خوبی هیدراته نشده است، الکتروود کارایی لازم را ندارد. این مورد خصوصا زمانی مطرح می شود که غشای شیشه ای با یک مایع پاک کننده، تمیز می شود. در این حالت نیاز است به علت وارد آمدن شوک به غشای شیشه ای، به مدت چند ساعت الکتروود در بافر با pH5.5 در حالی که محلول در حال هم خوردن است بماند. در این حالت می توان پتانسیل الکتروود را نیز دنبال کرد و هر گاه به یک مقدار تخمین زده شده، رسید و مقدار آن ثابت شد، می توان الکتروود را از داخل این محلول بیرون آورد. مطابق با استاندارد محلول pH5.5 مناسب ترین محلول به جهت احیای غشای شیشه ای می باشد. این مورد در صورتی که واقعا نیاز به احیا داشته باشد و با وجود انجام تمامی پروتکل های گفته شده، الکتروود سیگنال مناسب را ندهد مورد استفاده خواهد بود.

۶.۷. باز بودن منفذ بالای الکتروود به جهت اطمینان از جریان داشتن محلول

همان طور که قبلا توضیح داده شد، جریان حرکت محلول لیتیوم کلرید الکلی از طریق پل نمکی (از درون الکتروود به بیرون آن) یکی از موارد حیاتی در صحت عملکرد الکتروود است. بوسیله باز نگهداشتن منفذ بالای الکتروود، این جریان حرکت مایع تحقق می یابد. بنابراین نیاز است که قبل از اجرای آنالیز، در ابتدا این منفذ باز شود و بعد از

اتمام آنالیز ها در پایان روز کاری، این منفذ بسته شود. در شکل شماره ۴۷، تصویری از الکتروود با منفذ باز را نشان می دهد.



شکل ۴۷

۷.۷. شستشوی صحیح ظرف واکنش (cell)

یکی از عوامل مهم در تکرار پذیری آنالیز عدد اسیدی، تمیز بودن ظرف واکنش است. در بعضی از مواقع، نمونه های روغن در کف ظرف واکنش، می مانند و با شستشوی معمول با حلال، از بین نمی روند. این مقدار روغن می تواند در آنالیز بعدی در حلال حل شده و نتیجه آن آنالیز را از نظر صحت تغییر دهد. بنابراین توصیه می شود، که قبل از انجام آنالیز، ظرف واکنش به دقت شسته، تمیز و خشک شود.

۸.۷. بررسی بطری تیترانت به جهت موجود بودن ماده

در بعضی از موارد مشاهده می شود که، بعد از شروع آنالیز، پتانسیل الکتروود تقریباً بدون تغییر قابل توجهی ثابت می ماند. یکی از عوامل این مشکل این است که به علت خالی بودن بطری تیترانت هیچ گونه تزریقی در ظرف واکنش انجام نمی شود. بنابراین نیاز است که قبل از شروع آنالیز از وجود تیترانت در بطری اطمینان پیدا کرد.

۹.۷. انجام عمل آماده سازی بورت (prepare) در صورت نیاز

در صورتی که برای اولین بار بطری تیترانت را در دستگاه قرار می‌دهید یا از محلول تیترانت جدید استفاده می‌کنید، الزاماً عملیات آماده‌سازی بورت تیترانت (Buret prepare) به‌منظور آغشته‌سازی لوله‌ها و سیلندرهای بورت (به تعداد ۳ الی ۴ بار) را انجام دهید. همچنین لازم به ذکر است که در حین عملیات آماده‌سازی بورت نیاز است حباب‌های موجود در لوله‌ها را با ضربه‌زدن به لوله‌ها خارج نمایید. قبلاً در مورد خارج کردن حباب‌ها در بخش ۵.۳ توضیح داده شد.

۱۰.۷. چک کردن وجود حباب در لوله‌ها

قبل از شروع تیتراسیون، با استفاده از نور چراغ‌قوه از عدم وجود حباب در لوله‌های بورت تیترانت و نمونه اطمینان حاصل نمایید. در صورت وجود حباب عملیات آماده‌سازی بورت را مطابق قسمت ۵.۱ و ۵.۲ انجام دهید. وجود حباب در لوله‌ها، در درجه اول بر صحت آنالیز تأثیرگذار خواهد بود. همچنین ایجاد مشکل در تکرار پذیری یکی دیگر از نتایج وجود حباب در لوله‌ها می‌باشد. لازم به ذکر است که در صورت وجود حباب در لوله‌ها، معمولاً غلظت بدست آمده در آنالیز، بالاتر از مقدار واقعی خواهد بود.

۱۱.۷. وارد کردن صحیح غلظت تیترانت در نرم افزار

در صورتی که محلول تیترانت را جدیداً ساخته‌اید الزاماً غلظت دقیق آن را تا ۴ رقم اعشار (باتوجه به مقدار وزن شده پتاسیم هیدروکسید در ساخت محلول تیترانت) الزاماً در قسمت setting در جلو نام تیترانت مربوطه (محلول پتاسیم هیدروکسید در ۲ پروپانول ۰.۱ مول بر لیتر) وارد کنید. همچنین لازم به ذکر است که بیان شود در صورتی که آنالیز استاندارد سازی را قبلاً انجام داده‌اید و همچنین آن را ذخیره (save) کرده‌اید، غلظت دقیق آن به صورت اتوماتیک در قسمت setting ذخیره شده است. موکداً توصیه می‌شود که همیشه از محلول‌های تجاری استفاده کرده و آن را استاندارد کنید. در صورتی که غلظت تیترانت در setting وارد نشود، غلظت محاسبه شده اشتباه خواهد بود.

در شکل شماره ۴۸ قسمت setting را نشان می دهد که کاربر، غلظت تیترانت را (۰.۰۹۸۴) در قسمت مربوطه وارد کرده است. این غلظت به طور اتوماتیک در تنظیمات مستطیل Titrant data وارد می شود.

Titrant	All defined titrants:						Restore	Backup
Analyte	Tip: To add new titrant, double click on last row of the following table.							
Solvent								
Burets								
Electrodes	Silver nitrate in 2-Propanol	AgNO ₃ in 2-PrOH	0.1	0.101	mol/L			
Elec. Calibration	Silver nitrate in 2-Propanol	AgNO ₃ in 2-PrOH	0.01	0.00982	mol/L			
Automatic rinse	Perchloric acid in acetic acid	HClO ₄ in AcOH	0.1	0.1	mol/L			
Bottles parameters	Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.1	0.0984	mol/L			
Drift	Potassium hydroxide in 2-Propanol	KOH in 2-PrOH	0.01	0.1	mol/L			
	Potassium hydroxide	KOH	0.01	0.01	mol/L			

شکل ۴۸

۱۲.۷. وارد کردن عدد صحیح مقدار حجم بلانک در تنظیمات مستطیل Sample data

یکی از موارد بسیار مهم در صحت آنالیز TAN انجام آنالیز بلانک است. در این آزمون مقدار حجم مصرفی تیترانت، به منظور تغییر رنگ شناساگر یا تغییر پتانسیل الکتروود مصرف می شود بدست می آید. معمولاً حجم مصرفی تیترانت بسیار حجم کمی (کمتر از ۰.۵ میلی لیتر) می باشد. در بسیاری از آزمون ها، از حجم مصرفی در آزمون بلانک، نسبت به حجم مصرفی تیترانت در آزمون اصلی صرف نظر می شود چون از لحاظ مقداری بسیار متفاوت هستند ولی در آزمون عدد اسیدی با توجه به اینکه، مقدار حجم مصرفی تیترانت معمولاً زیاد نیست، بنابراین نمی توان از حجم آزمون بلانک صرف نظر کرد. بنابراین نیاز است که به جهت بدست آوردن صحت بهتر الزاماً این آزمون انجام شود و حجم مربوط به بلانک در تنظیمات قسمت Sample data وارد شود. در شکل شماره ۴۹، تصویری از تنظیمات مذکور نشان داده شده است.

Sample Information	
Sample name:	roghan aghay sadeghi
Date:	29/04/2025 15
Time:	11:21:14

Amount of sample	
Sample amount unit:	gr
Use prepared sample	☐
Sample amount:	2.0727 gr
Blank volume:	0.0200 mL

شکل ۴۹

۱۳.۷. اطمینان از متصل بودن کابل USB به کامپیوتر

به منظور اطمینان از صحت عملکرد دستگاه، نیاز است که قبل از انجام آنالیز اتصالات دستگاه خصوصا اتصال کابل از دستگاه به کامپیوتر تست شود. در شکل ۵۰، اتصالات پشت دستگاه را نشان می دهد. لازم به ذکر است که در این تصویر، دو عدد کابل مربوط به اتصال منبع تغذیه و کامپیوتر، به دستگاه متصل شده است.



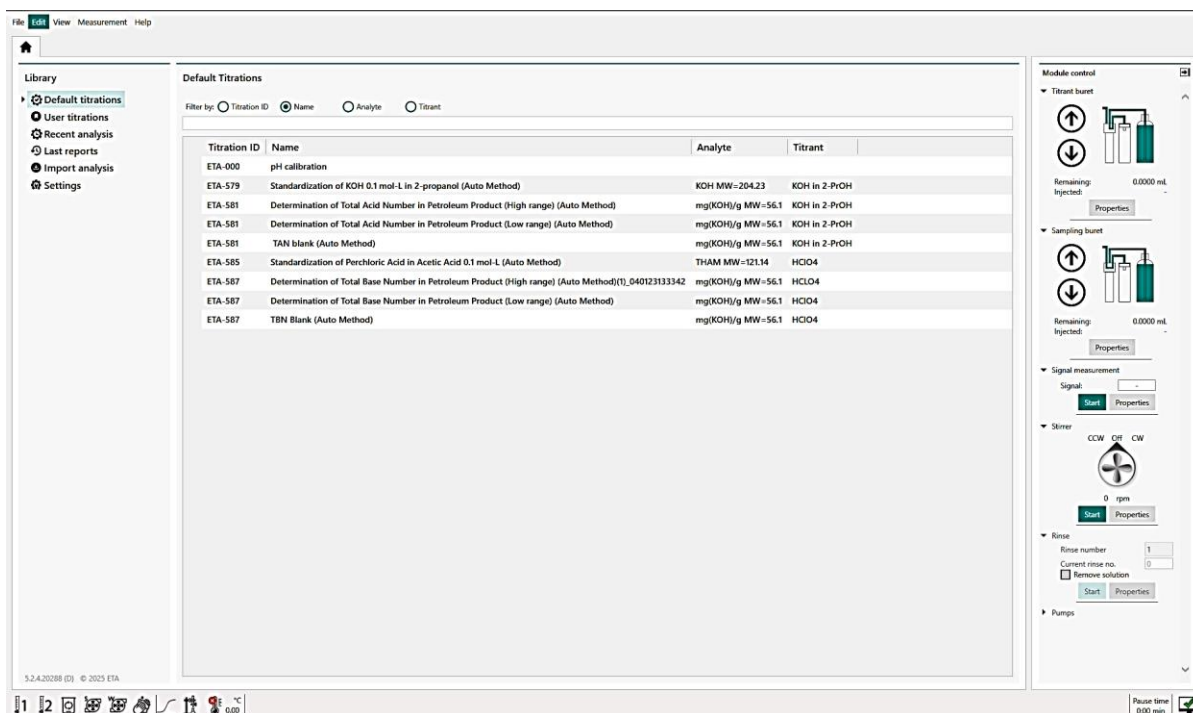
شکل ۵۰

۸. اندازه‌گیری TAN در نمونه‌های نفتی

در این قسمت آنالیز اندازه‌گیری عدد اسیدی به شیوه خودکار (ETA-581)، به طور مفصل و به صورت مرحله به مرحله توضیح داده می‌شود.

۱.۸. اجرا کردن نرم افزار برنامه دستگاه

۱. پس از روشن کردن دستگاه ابتدا از متصل بودن کابل دستگاه به کامپیوتر اطمینان حاصل کنید. نرم‌افزار را با کلیک بر روی آیکون برنامه در صفحه desktop، باز کرده و از بین فایل‌های موجود در صفحه اصلی برنامه، فایل اندازه‌گیری TAN به شیوه خودکار (ETA-581) را انتخاب کرده و آن را اجرا کنید (شکل ۵۱). خواهشمند است که در این مورد با توجه به اینکه دو روش به نام های high range و low range در روش ها وجود دارد، در انتخاب روش دقت فرمایید.



شکل ۵۱

۲.۸. بررسی پارامترهای نرم افزار و اعمال تغییرات

پس از باز شدن روش، پارامترهای تیتراسیون را بازبینی کنید و در صورتی که نیاز به تغییرات باشد آن را اعمال کنید. لازم به ذکر است که در اکثر موارد نیاز به هیچ تغییری وجود ندارد.

۳.۸. انتقال نمونه به ظرف واکنش

همان طور که می دانید، مقدار نمونه مورد نیاز جهت آنالیز، مطابق با جدول مندرج در استاندارد ASTM D-664 خواهد بود. در جدول شماره ۱، تصویری از این جدول نشان داده شده است.

مقدار جرم مورد نیاز از نمونه (gr) برای ۱۲۵mL	مقدار جرم مورد نیاز از نمونه (gr) برای ۶۰mL	غلظت مورد انتظار (mg KOH/g)
20.0 ± 2.0	10.0 ± 1.0	$0.5 - 1.0$
5.0 ± 0.5	2.5 ± 0.25	$1.0 - 5.0$
1.0 ± 0.1	0.5 ± 0.05	$20 - 50$
0.25 ± 0.02	0.25 ± 0.02	$100 - 200$
0.1 ± 0.01	0.1 ± 0.01	$260 - 1000$

جدول ۱

به منظور انتقال نمونه روغن به ظرف واکنش، از دو روش می توان استفاده کرد. در روش اول در صورتی که غلظت مورد انتظار از ۱ mgKOH/g کمتر باشد، به علت اینکه مقدار نمونه ای که برداشته می شود بیش از ۱۰ گرم است، بنابراین این مقدار از نمونه را با استفاده از سرنگ های طبی، نمی توان برداشت.

در مواردی که مقدار غلظت مورد انتظار عدد اسیدی، بیشتر از ۱ mgKOH/g است در آن صورت نیاز است که با توجه به مقدار کمتر نمونه مورد نیاز آن را با استفاده از سرنگ، به ظرف واکنش انتقال دهیم.

در این قسمت به معرفی هر یک از روش های فوق، می پردازیم.

۱.۳.۸. انتقال نمونه به ظرف واکنش بدون استفاده از سرنگ

در این روش ابتدا ظرف واکنش را بر روی ترازو قرار می دهیم. البته لازم به ذکر است که با توجه به محدود بودن مقدار وزنی که می تواند بر روی یک ترازو قرار گیرد و همچنین فرار نبودن نمونه روغن، بهتر است وزن کردن نمونه در ظرفی انجام گیرد که حاوی حلال نباشد زیرا ممکن است وزن ایجاد شده از مقدار وزن قابل تحمل توسط ترازو بیشتر شود. بعد از اینکه ظرف واکنش بر روی ترازو قرار گرفت با استفاده از کلید های کنترل بر روی ترازو، آن را صفر می کنیم در شکل شماره ۵۲، تصویری از ظرف واکنش دستگاه، بر روی ترازو بعد از صفر کردن آن نشان داده شده است.



شکل ۵۲

در مرحله بعد نیاز است که نمونه را به ظرف واکنش انتقال دهیم. در این حالت، درب ظرف نمونه را باز کرده و به طور مستقیم، از بالای سل نمونه را به آن در حالی که این ظرف بر روی ترازو قرار دارد منتقل می کنیم. در شکل ۵۳، تصویری از انتقال نمونه به ظرف واکنش را مشاهده می کنید.

بعد از اتمام انتقال نمونه به ظرف واکنش، وزن نشان داده شده بر روی ترازو، به عنوان وزن مقدار نمونه، در نرم افزار در قسمت sample data وارد می شود.



شکل ۵۳

۲.۳.۸. انتقال نمونه به ظرف واکنش با استفاده از سرنگ

در صورتی که غلظت پیش‌بینی شده، از 1 mgKOH/g بیشتر باشد، مقدار وزن نمونه مورد نیاز کمتر از ۱۰ گرم خواهد بود. در این حالت به منظور حصول صحت و دقت بهتر در فرایند نمونه برداری، می‌توانیم نمونه را با استفاده از سرنگ برداریم. به این منظور ابتدا سرنگ را از نمونه به مقدار مورد نیاز پر کنید (شکل ۵۴).



شکل ۵۴

زمانی که روغن با سرنگ برداشته می شود، معمولا در قسمت پایین آن کمی از روغن (در حدود یک قطره) می ماند و این روغن در حین جابجایی از ترازو تا ظرف واکنش ممکن است از نوک سرنگ جدا شود. به منظور جلوگیری از مورد ذکر شده، نیاز است در حالی که به سمت بالا نگاه داشته شده است کمی پیستون سرنگ را به عقب کشیده تا این قطره به داخل سرنگ منتقل شده و همچنین به طور کلی، نمونه از سوزن سرنگ به بیرون ریخته نشود (شکل ۵۵). مورد گفته شده در صحت وزن برداشته شده بسیار حائز اهمیت است.



شکل ۵۵

در مرحله بعد، سرنگ حاوی نمونه را بر روی ترازو قرار داده و ترازو را صفر می کنیم. بنابراین مجموع وزن سرنگ و روغن درون آن مقدار صفر در نظر گرفته شده و به عنوان یک مبنا خواهد بود. در شکل شماره ۵۶، تصویری از سرنگ در حالی که بر روی ترازو قرار دارد را مشاهده می کنید.



شکل ۵۶

پس از قرار دادن سرنگ حاوی نمونه بر روی ترازو، مقدار لازم از نمونه را به ظرف واکنش انتقال می دهیم. قبل از انجام این عمل نیاز است در سل حلال وجود داشته باشد. در شکل شماره ۵۷، تصویری از انتقال نمونه به ظرف واکنش را مشاهده می کنید. به منظور تخلیه بهتر نمونه بهتر است که، چندین بار در همین حالت سرنگ را پر و



شکل ۵۷

خالی کنیم تا اطمینان حاصل شود که نمونه به مقداری که کاربر تشخیص داده است به ظرف واکنش منتقل شده است. همچنین، نوک سرنگ نباید با حلال در تماس باشد.

نکته مهم: زمانی که توسط سرنگ نمونه به سل، انتقال داده می شود، نیاز است که همزن دستگاه در حال چرخش باشد. این مورد به این دلیل است که در بعضی از موارد نمونه به کف ظرف می چسبد و با چرخش مگنت دستگاه، به راحتی از کف ظرف کنده نمی شود.

لازم به ذکر است پس از فشردن پیستون سرنگ و انتقال نمونه، نیاز است ابتدا، کمی پیستون سرنگ را به عقب کشیده و سپس، سرنگ را از ظرف واکنش خارج کنیم. در این حالت اگر مقداری از نمونه در نوک سرنگ وجود داشته باشد که داخل سرنگ کشیده خواهد شد و مقدار دقیق تری از نمونه به ظرف واکنش منتقل خواهد شد.

آخرین مرحله نیاز است که سرنگ را به ترازو برگردانیم. در این حالت وزن نشان داده شده، مقدار منفی را نشان می دهد (شکل ۵۸).



شکل ۵۸

این مقدار، وزنی است که باید در نرم افزار به عنوان وزن نمونه یادداشت شده و در قسمت sample data در نرم افزار وارد شود. در شکل شماره ۵۹، تصویری از این قسمت از نرم افزار نشان داده شده است.

Sample Information	
Sample name:	Petroleum product solution
Date:	9/7/2024 15
Time:	11:49:05
Amount of sample	
Sample amount unit:	gr
Use prepared sample	☒
Sample amount:	0.5 gr
Blank volume:	0.0000 mL

شکل ۵۹

۴.۸. انتقال حلال به ظرف واکنش

در صورتی که نمونه با سرنگ برداشته می شود، قبل از تزریق نمونه به ظرف واکنش بهتر است که درون ظرف نمونه از قبل حلال با استفاده از استوانه مدرج، قرار داده شده باشد ولی این مورد الزامی نیست. در صورتی که نیاز است نمونه بدون استفاده از سرنگ برداشته شود، الزاما ابتدا باید ظرف واکنش به صورت کاملا خشک، بر روی

ترازو قرار داده شده و بعد از انتقال نمونه روغن به این ظرف و خارج ساختن ظرف واکنش از درون ترازو، حلال ریخته شود. البته لازم به تاکید است که، در حین انتقال نمونه، همزن مغناطیسی روشن باشد.

۵.۸. جایگزاری الکتروده مربوطه در ظرف واکنش

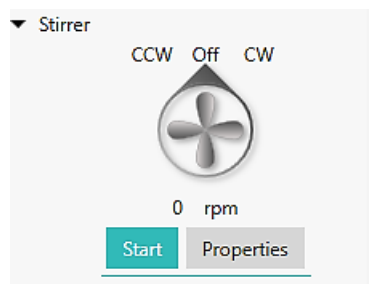
الکتروده pH متر محیط غیر آبی را در درون ظرف واکنش خود قرار دهید. با توجه به اینکه پل نمکی الکتروده TAN (موجود در قسمت پایین الکتروده) می‌بایست الزاماً در محلول قرار گیرد، بنابراین بعد از ریختن حلال و نمونه نیاز است بررسی شود که آیا این بخش از الکتروده حتماً درون محلول قرار گرفته باشد. در شکل شماره ۶۰، تصویری از الکتروده را درون ظرف واکنش نشان می‌دهد. در صورتی که این شرایط محقق نشود سیگنال الکتروده ثابت نخواهد شد.



شکل ۶۰

۶.۸. روشن کردن همزن مغناطیسی

با استفاده از قسمت Stirrer موجود در Module control، همزن دستگاه را روشن کنید (شکل ۶۱).

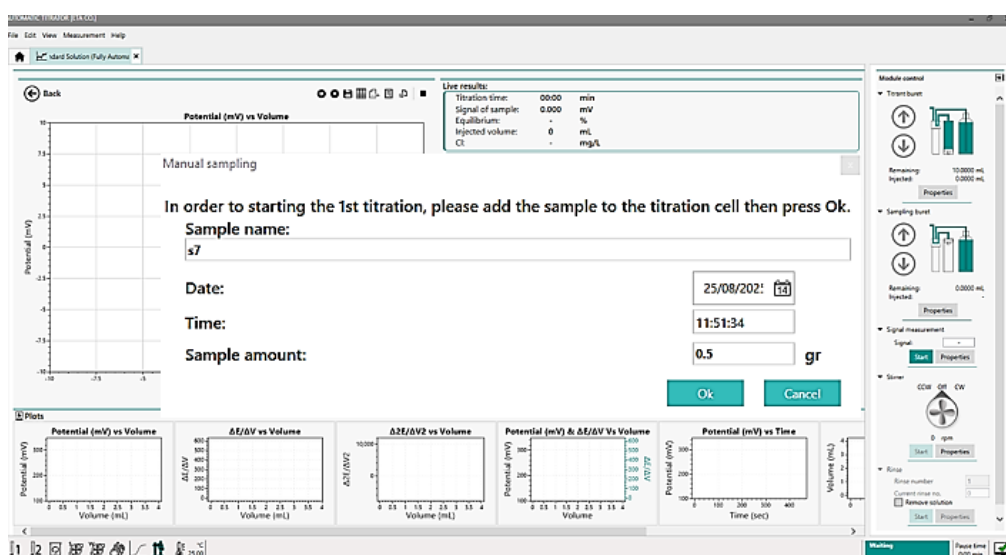


شکل ۶۱

این مورد کمک زیادی به حل شدن روغن در سل شیشه ای می کند. نیاز است قبل از زدن کلید استارت (Start) مقدار سرعت چرخش همزن در حدی بالا نباشد که باعث شود محلول به سمت دیواره ظرف واکنش پرتاب شود.

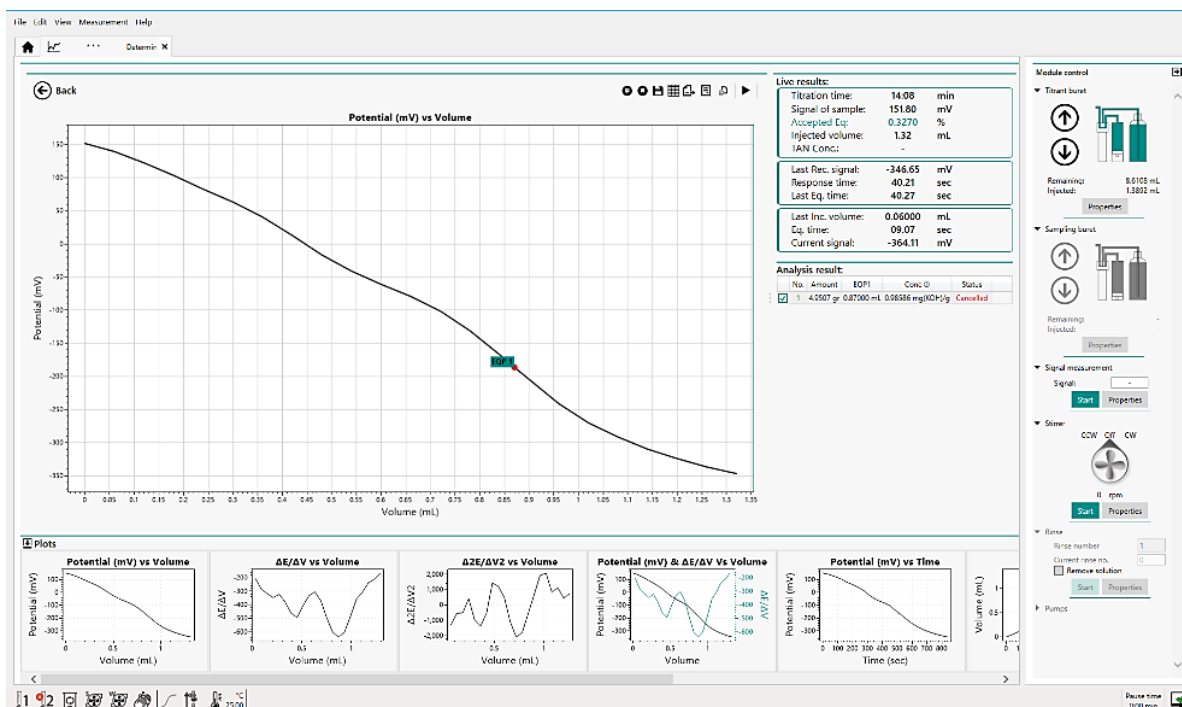
۷.۸. اجرای نرم افزار اندازه گیری عدد اسیدی

دکمه play را در نرم افزار کلیک کنید. بعد از زدن این کلید، یک صفحه جدید در قسمت صفحه اجرای آنالیز نرم افزار ایجاد شده و از کاربر می خواهد که مشخصات نمونه مورد آنالیز را وارد کند. در صورتی که قبلاً مشخصات کلی نمونه را، در قسمت sample data وارد کرده باشید، تمامی آن مشخصات در این صفحه ایجاد شده درج می شود. در این قسمت به کاربر اجازه داده می شود که مشخصات نمونه (نام، شماره، وزن نمونه، تاریخ و ساعت آنالیز) را ویرایش کند (شکل ۶۲). بعد از اینکه کلید OK در این صفحه زده شد، آنالیز شروع می شود.



شکل ۶۲

در این صورت دستگاه شروع به کار کرده و با توجه به پارامترهای وارد شده، آنالیز انجام می شود. در شکل شماره ۶۳، تصویری از آنالیز یک نمونه روغن را نشان می دهد. همان گونه که در شکل نشان داده شده است، انواع نمودار های آنالیز در قسمت پایین نرم افزار نشان داده می شود. در نمودار فعال در وسط نرم افزار، نقطه هم ارزی با نقطه قرمز رنگ مشخص شده است و EQP نیز با رنگ سبز نمایش داده شده است.



شکل ۶۳

در صورتی که در حین آنالیز، نقطه هم ارزی پیدا شود، بلافاصله مقدار عدد اسیدی مربوطه (به ازای مقدار حجم نقطه هم ارزی به دست آمده)، در قسمت **Analysis result** محاسبه شده و بر حسب mg(KOH)/gr نشان داده می شود. لازم به ذکر است که کاربر می تواند در هر لحظه، آنالیز را متوقف کرده و نتایج را ذخیره کند. ذخیره نتایج در قالب یک فایل با پسوند **ETA** و همچنین یک فایل با پسوند **pdf** خواهد بود.

نکته: در صورتی که مقدار نمونه بیشتر از حدود غلظت برداشته شود بعد از تزریق ۱۰ سی سی از تیترانت آنالیز به نقطه هم ارزی نمی رسد در این مواقع که حدود غلظت برای شما مشخص نیست در قسمت Termination باید ۱۰ سی سی جلوی بیشترین حجم تزریق را به مقدار بیشتری افزایش دهید یا ابتدا مقدار نمونه خیلی کمی بردارید و تست کنید.

۸.۸ شستشوی الکتروود TAN

همان طور که قبلاً گفته شد مهمترین قسمت از آنالیز همیشه شستشوی الکتروود خواهد بود. بنابراین، مطابق با موارد گفته شده در بخش ۵.۶ نیاز است که جهت تمیز کردن الکتروود و نازل تزریق از پیست حاوی حلال، ایزوپروپانول و اتانول، استفاده کرده و در قسمت بعد حتماً با استفاده از دستمال آغشته به اتانول سطح تمیز شود. در مرحله آخر با آب مقطر الکتروود کاملاً تمیز شود. در شکل شماره ۶۴ تصویری از یک الکتروود با حباب شیشه ای کاملاً تمیز نشان داده شده است.



شکل ۶۴

سوالات متداول (FAQ)

۱. با توجه به حساس بودن بورت مربوط به آنالیز TAN بهترین پیشنهاد برای مراقبت از این بورت چیست؟

به طور کلی، بورت دستگاه TAN نیاز است بسیار محافظت شود. مواردی که باید در مراقبت از این بورت به صورت دایما مورد بررسی قرار گیرد، به شرح زیر است.

۱.۱. بررسی وجود مواد جامد در بطری حاوی پتاسیم هیدروکسید الکلی

در بعضی از موارد مشاهده شده است که، درون بطری تیترانت مواد جامد ایجاد می شود. این مواد در بعضی از مواقع به خاطر نامرغوب بودن ماده خریداری شده و در بعضی دیگر به خاطر این است که تغییر دما در محیط اتفاق افتاده و مواد جامد ایجاد شده است. همچنین در صورتی که این تیترانت به صورت دست ساز در آزمایشگاه ساخته شود نیز این مشکل ایجاد می شود به همین دلیل هم هست که تاکید شده است این ماده به صورت تجاری تهیه شود.

۲.۱. جلوگیری از باقی ماندن تیترانت پتاسیم هیدروکسید الکلی، در بورت دستگاه

با توجه به خورنده بودن پتاسیم هیدروکسید الکلی، تاکید شده است که این ماده در پایان روز کاری از داخل بورت بیرون آورده شود. این کار با استفاده از عمل (Buret prepare در صفحه توضیح داده شده است) انجام می شود. در این فرایند ایزوپروپیل الکل جایگزین این تیترانت می شود.

لازم به ذکر است در صورتی که، پتاسیم هیدروکسید الکلی مدت زیادی (بیش از ۱۰ روز) در بورت شیشه ای دستگاه بماند، سیلیس درون شیشه به روی سطح آمده و یک برجستگی را ایجاد می کند. با برخورد این برجستگی با پیستون بورت، این قسمت از بورت دچار صدمه شده و نیاز است بورت دستگاه تعویض گردد. بنابراین تاکید می گردد که، در پایان روز کاری، قبل از خاموش شدن دستگاه این بورت را با ایزوپروپیل الکل شستشو داد.

۳.۱. شستشوی نوک نازل بورت یا استفاده از آب مقطر

در بعضی از موارد نمک جامد در نوک نازل تزریق به علت تبخیر حلال، تجمع می کند. این نمک ها به نوک نازل چسبیده و مانع از خروج مایع می شوند. در شروع کار با بورت تحت این شرایط نیاز است ابتدا این نمک ها بوسیله

آب مقطر از انتهای نازل شسته شده و سپس کار با این بورت آغاز شود. لازم به ذکر است در صورتی که این کار انجام نشود، در هنگام بالا آمدن پیستون به علت مسدود بودن نازل تزریق، مایع از شیر سه کاناله و پیچ های بورت خارج می گردد که منجر به آسیب به قسمت های مختلف بورت می شود.

۲. با توجه به لزوم فرایند شستشو به علت محافظت از بورت و هدر رفت تیترانت در این فرایند، آیا راه دیگری وجود دارد که نیاز به انجام فرایند شستشو نباشد و بورت نیز سالم بماند و در نهایت از هدر رفت تیترانت جلوگیری شود؟

با توجه به طراحی بورت دستگاه، می توان در پایان روز کاری، با استفاده از آچار این دستگاه پیستون بورت را به صورت دستی به بالا برد تا اینکه، محلول پتانسیم هیدروکسید به طور کامل خالی شود. در این حالت با توجه به عدم وجود این ماده در بورت، خوردگی شیشه اتفاق نمی افتد. در شروع مجدد کار با این بورت می توان با عمل prepare دوباره بورت را از این ماده پر کرد.

۳. آیا می توان، در حین تیتراسیون سرعت همزن را تغییر داد؟

در بعضی از موارد کاربر دقت لازم را در تنظیم سرعت همزن مغناطیسی نداشته است و بعد از شروع آنالیز به این مورد پی می برد. معمولاً زمانی تغییر سرعت همزن مورد نیاز می شود که با سرعت فعلی روغن حل نمی شود و نیاز است سرعت چرخش بیشتر شود و یا اینکه سرعت چرخش در حین آنالیز این قدر بالاست که محلول به سقف ظرف واکنش برخورد می کند. در این شرایط با توجه به طراحی نرم افزار به کاربر اجازه داده می شود که با مراجعه به قسمت module control سرعت همزن را تغییر دهد.

۴. هر از چه مدت نیاز است که مایع درون الکتروود شارژ شود؟

همان طور که قبلاً گفته شده است، محلول داخل الکتروود، علاوه بر ایجاد رسانایی الکتریکی، به عنوان عامل کاهش نویز عمل می کند. بنابراین، نیاز است که سطح مایع درون الکتروود دایماً مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به نشت زیاد مایع از درون الکتروود به سمت بیرون نیاز است که در هر آنالیز در صورتی که سطح مایع پایین آمده باشد، شارژ شود. البته این مورد زمانی بسیار حیاتی به نظر می آید که سطح مایع به نصف برسد. در این شرایط است که نویز آنالیز قابل توجه می شود.

۵. آیا امکان دارد الکترودهای برند های دیگر را به دستگاه متصل کرد؟

با توجه به طراحی خاص مدار دستگاه، این امکان بوجود آمده است که الکترودهای برندهای مختلف، با استفاده از کابل های رابط، به دستگاه متصل شود. طبیعتاً در صورتی که از الکترودهای دیگری استفاده شود، نیاز است بعضی از پارامترهای آنالیز متناظر با الکترودها، تغییر کند.

۶. به طور کلی در آنالیز اندازه گیری عدد اسیدی، چند نوع روش تزریق داریم؟

با توجه به ، نیاز است روش های تزریق متفاوت باشد. همان طور که قبلاً توضیح داده شد، در تمامی آنالیز ها نیاز است، با توجه به شدت تغییر پتانسیل در قسمت های مختلف آنالیز، تزریق در آن نقاط تنظیم شود. زمانی که تغییرات پتانسیل زیاد است (در نزدیک نقطه هم ارزی و یا در آنالیز بلانک) نیاز است که، تزریقات بسیار کم باشد. ولی زمانی که تغییرات پتانسیل بسیار کم هست، مقادیر تزریق بالاتر خواهد بود تا اینکه زمان آنالیز کاهش یابد و هم اینکه نویز ایجاد نشود.

با توجه به موارد مذکور نیاز است که کاربر خودش روش های تزریق را قبل از هر آنالیز تغییر دهد. به منظور راحتی کاربر، سه نوع آنالیز با روش های تزریق متفاوت در نرم افزار تعریف شده است تا اینکه کاربر به جای تغییر در روش های آنالیز، نوع آنالیز را انتخاب کند.

به طور کلی در آنالیز عدد اسیدی سه نوع آنالیز در نرم افزار تعریف شده است.

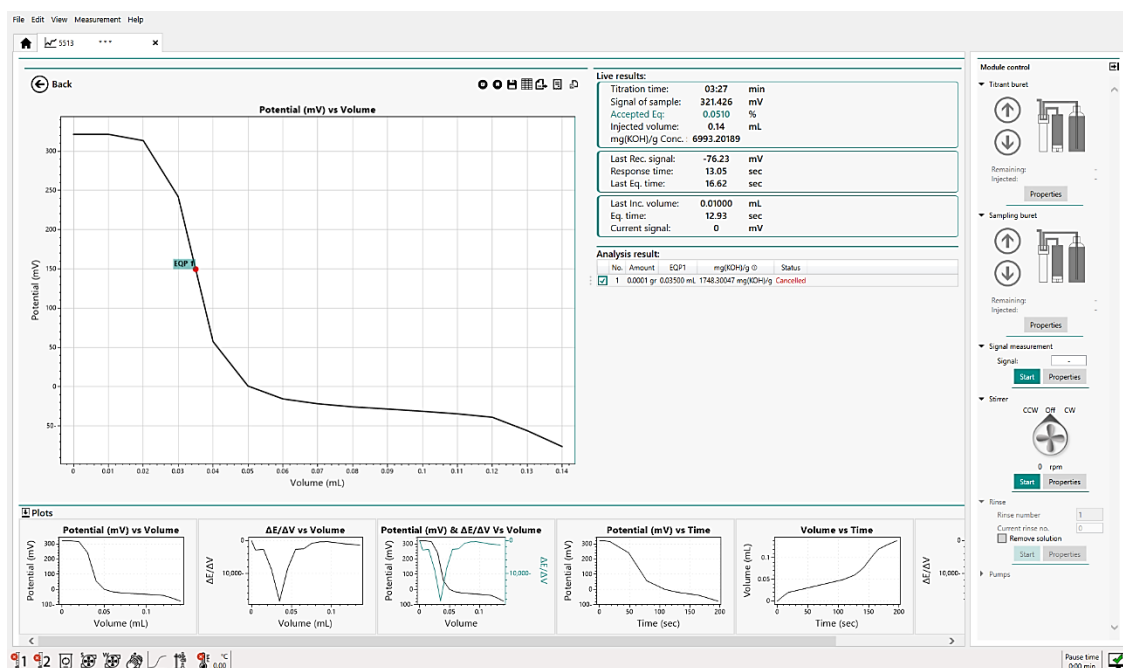
۱. آنالیز بلانک

۲. آنالیز تعیین عدد اسیدی با محدوده غلظت های بسیار کم (low range)

۳. آنالیز تعیین عدد اسیدی با محدوده غلظت های بالا (high range)

1.6. روش تزریق در انجام آنالیز بلانک

در این آنالیز با توجه به تغییرات شدید پتانسیل در دقت مورد نیاز در تزریق ها، میزان حجم تزریق در هر مرحله بسیار کم در نظر گرفته شده است. در شکل شماره ۶۴، تصویری از این آنالیز نشان داده شده است. با توجه به

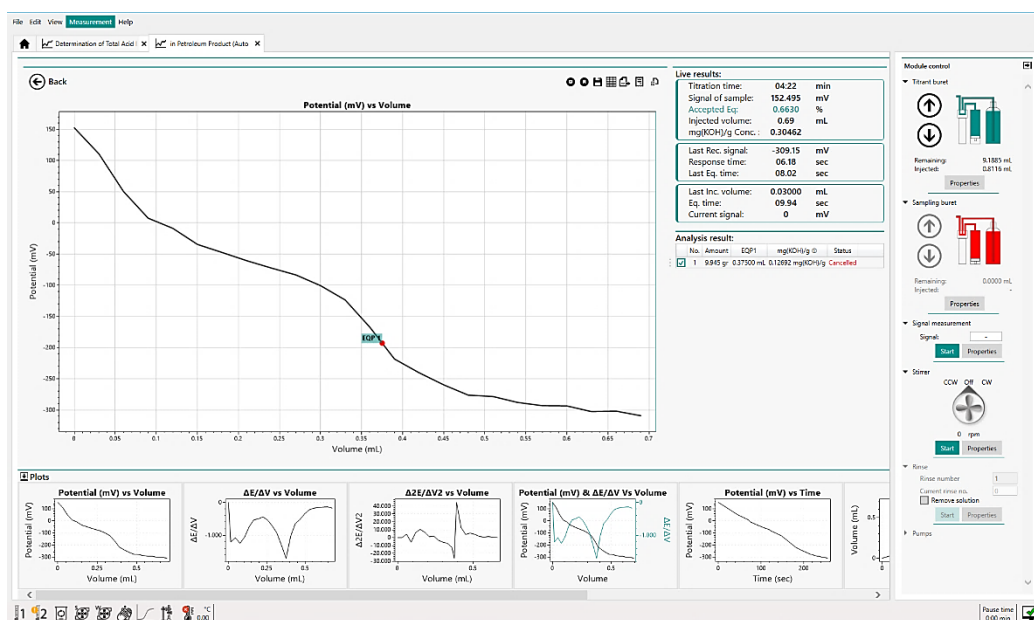


شکل ۶۴

تصویر، در هر مرحله از تزریق مقدار ۰.۰۱ میلی لیتر (به شیوه incremental)، تزریق می شود. همان طور که می بینید، میزان تغییرات پتانسیل به ازای حجم های تزریق شده ناچیز، بسیار زیاد است.

۲.۶. روش تزریق در آنالیز تعیین عدد اسیدی با محدوده غلظت های بسیار کم (low range)

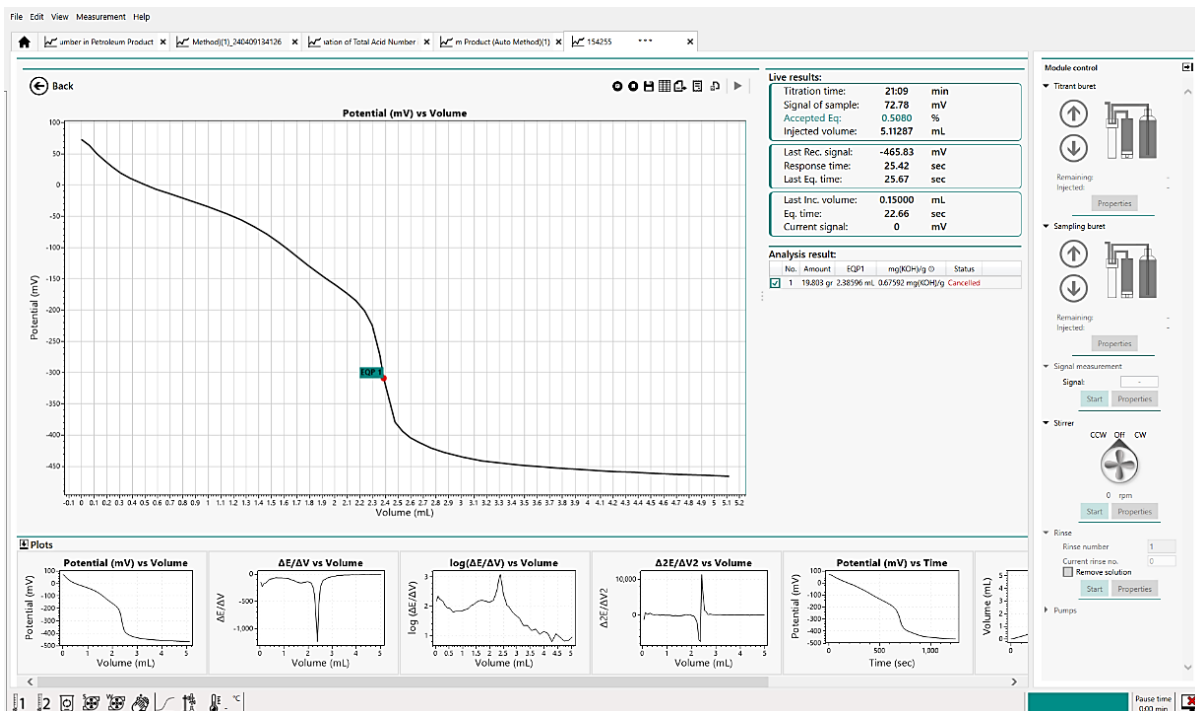
در شکل ۶۵، تصویری از آنالیز یک نمونه روغن که عدد اسیدی آن بسیار کم می باشد را نشان می دهد. در این روش آنالیز، مقادیر تزریق به شیوه incremental یا تزریقات یکسان، انتخاب می شود. مقادیر تزریق در هر مرحله نیز، به مقدار بسیار کم (۰.۰۱ میلی لیتر) تنظیم شده است.



شکل ۶۵

۳.۶. روش تزریق در آنالیز تعیین عدد اسیدی با محدوده عدد اسیدی معمول و بالا (High range)

در این آنالیز، نمونه های با غلظت معمول آنالیز می شود. در شکل شماره ۶۶، تصویری از آنالیز نمونه روغن، را نشان می دهد. در این آنالیز از روش dynamic به منظور تزریق استفاده شده است. در این روش تزریق، زمانی که فاصله از نقطه هم ارزی زیاد است، تزریقات با حجم های بالاتر انجام می شود و هر چه به نقطه هم ارزی نزدیک تر باشیم، تزریقات کمتر می شود.



شکل ۶۶

۷. در صورت وجود مواد جامد در بطری حاوی پتاسیم هیدروکسید و یا بورت دستگاه چه مشکلی ایجاد می شود؟

در صورتی که مواد جامد در بورت و لوله های دستگاه وجود داشته باشد، این مواد به شیر سه کاناله وارد شده و باعث می شود که، قطعات موجود در آن دچار ساییدگی شده و ماده از کنار آن ها به بیرون نشت می کند. در صورتی که این مورد چندین بار تکرار شود، نیاز است که بورت دستگاه تعویض شود.

۸. در صورتی که مگنت درون ظرف واکنش، در حین چرخیدن صدا ایجاد کند چه کاری باید انجام داد؟

در این گونه موارد بهتر است مکان، ظرف واکنش، کمی تغییر کند تا مگنت درون ظرف واکنش، به دیواره ظرف و یا به نازل ها، برخورد نکند.

۹. مهمترین بخش در آنالیز تعیین عدد اسیدی چیست؟

به طور کلی، حساس ترین مرحله به منظور حصول نتیجه صحیح در آنالیز، مرحله تمیز کردن الکترود است. در این مرحله انواع چربی ها از غشا جدا شده و الکترود آماده فرایند احیا می شود. بنابراین نیاز است در این فرایند

نهایت تلاش انجام گردد. در فرایند تمیز کردن مهمترین مرحله استفاده از دستمال اتانولی می باشد. زیرا این فرایند در چربی زدایی از غشای شیشه ای بسیار موثر است.

۱۰. مهمترین عملکرد در نگه داری بورت دستگاه چیست؟

مهمترین مرحله از نگهداری بورت جلوگیری از باقی ماندن پتاسیم هیدروکسید الکلی در درون آن است. زیرا این ماده باعث خراب شدن سیلندر شیشه ای دستگاه می شود. بنابراین در پایان روز کاری، نیاز است که این بورت با ایزوپروپیل الکل شستشو شود تا پتاسیم هیدروکسید از بورت و لوله ها خارج شود.

۱۱. با استفاده از چه آزمایشی می توان از صحت عملکرد الکترود تعیین عدد اسیدی اطمینان حاصل کرد؟

بهترین تست برای اینکه الکترود آماده آزمایش می باشد، این است که الکترود را با بافر pH4 و pH7 تست کنیم. در صورتی که اختلاف پتانسیل به ۱۶۲ میلی ولت برسد نشان دهنده این است که غشا تمیز شده و الکترود سالم است.

در صورتی که در غشای شیشه ای این الکترود شکستگی وجود داشته باشد، اختلاف پتانسیل از ۵۰ میلی ولت نیز بیشتر نمی شود و نیاز است تعویض شود.

همچنین در صورتی که داخل الکترود روغن نفوذ کرده باشد نیز اختلاف پتانسیل از ۱۶۲ بسیار کمتر می شود. در این حالت نیاز است مطابق با پروتکل نوشته شده در قسمت ۶.۵، محلول لیتیوم کلرید در داخل الکترود تعویض شود.

۱۲. با استفاده از چه آزمایشی می توان اطمینان حاصل کرد که غشای شیشه ای کاملاً تمیز شده است؟

در صورتی که غشای شیشه ای کثیف باشد، مقدار پتانسیل بافر با pH7 از مقدار صفر فاصله دارد و با تمیز کردن آن، مقدار پتانسیل به مقدار صفر نزدیک می شود.

همچنین، در صورتی که الکترود در محلول HCl با غلظت ۰.۱ مولار غوطه ور کنیم، سطح غشای شیشه ای کمی کدر خواهد شد. بنابراین در صورتی که این کدر بودن حاصل نشود به معنی تمیز بودن الکترود خواهد بود.

۱۱. علت نفوذ روغن به درون الکترود چیست؟

با توجه به اینکه محلول و ماده داخل الکترود هر دو محیط غیر آبی هستند بنابراین، این دو ماده می توانند با یکدیگر اختلاط داشته باشند. بنابراین در صورتی که شرایط مساعد باشد، محلول حاوی روغن می تواند به داخل الکترود نفوذ کند و باعث ایجاد اشکال شود.

همچنین تحت این شرایط، رسانایی الکتریکی الکترود دچار اشکال شده و علاوه بر آن در حین آنالیز نویز زیادی را شاهد خواهیم بود. علاوه بر موارد فوق، اختلاف پتانسیل مشاهده شده الکترود بین، pH4 و pH7 در این شرایط الکترود، از مقدار ۱۶۲ میلی ولت کمتر می شود.

به منظور جلوگیری از اختلاط دو محلول، روال این است که طراحی الکترود به گونه ای باشد که در حین آنالیز جریان حرکت محلول (با شدت بیشتر از حالت معمول) از درون الکترود به سمت بیرون باشد. در این شرایط محلول نمونه اجازه این را پیدا نمی کند که به درون محلول نفوذ کند.

۱۲. در صورتی که روغن در قسمت پایین الکترود دیده شود، می بایست چه کاری را انجام داد؟

با توجه به اشکالاتی که در مورد قبل گفته شد در صورت مشاهده روغن در قسمت پایین الکترود، نیاز است که، محلول داخل الکترود مطابق با توضیحات بخش ۶.۵، تعویض شود و بعد از آن تست اختلاف پتانسیل بین دو بافر pH4 و pH7 را بگیریم.

۱۳. آیا مرغوبیت مواد به کار رفته می تواند، در صحت آنالیز عدد اسیدی تاثیر گذار باشند ؟

طبیعتاً علاوه بر پارامترهای دیگر یکی از موارد بسیار مهمی که در صحت آنالیز تاثیر گذار است کیفیت مواد استفاده شده است. مشاهده شده است که گاهی مواد صنعتی به جای مواد آزمایشگاهی استفاده شده است که باعث نویز بسیار در آنالیز شده و صحت آن را نیز تحت تاثیر قرار می دهد. دیده شده است که خلوص مواد و میزان درصد میزان آب مواد تشکیل دهنده حلال، در میزان صحت آنالیز بسیار موثر بوده و باعث شده است که میزان عدد اسیدی چندین برابر، تخمین زده شود. بنابراین خلوص و کیفیت مواد عامل مهمی در صحت اندازه گیری عدد اسیدی می باشد.

۱۴. چه عواملی در صحت آنالیز تعیین عدد اسیدی نقش دارند؟

چندین عوامل در تعیین صحت آنالیز تاثیر دارند که عبارتند از:

A: کیفیت مواد شیمیایی به کار رفته در انجام آنالیز عدد اسیدی

B: تزریق صحیح توسط دستگاه

C: انجام آزمون استاندارد سازی تیترانت و تعیین دقیق غلظت تیترانت

D: انجام آزمون بلانک و بدست آوردن حجم مصرفی در آزمون بلانک

E: وجود حباب در لوله های دستگاه

F: وجود آلودگی در لوله های دستگاه

G: تمیز بودن ظرف واکنش

۱۵. کیفیت مواد مورد استفاده چه نقشی در صحت آنالیز می تواند داشته باشد؟

ترکیبات تشکیل دهنده حلال، تولوئن، ایزوپروپیل الکل و مقدار ناچیزی آب هستند. در صورتی که در آن دو ماده ناخالصی اسیدی وجود داشته باشد علاوه بر ایجاد نویز، می تواند در صحت آنالیز تاثیر گذار باشد.

۱۶. تزریق صحیح توسط دستگاه چه تاثیری بر روی صحت آنالیز می تواند داشته باشد؟

مهمترین عامل تعیین کننده صحت آنالیز، صحت تزریق دستگاه می باشد. در مواقعی که صحت آنالیز به درستی حاصل نشود در اولین قدم نیاز است با استفاده از ابزار آلات شیشه ای، صحت تزریق را بررسی کرد.

۱۷. چگونه می توان از صحت میزان تزریق دستگاه اطمینان حاصل کرد؟

به منظور تست صحت دستگاه می توان، از یک استوانه مدرج یا یک پیپت الزاما حباب دار شیشه ای، استفاده کرد. به این منظور، نیاز است که استوانه مدرج را در زیر نازل تزریق قرار داده و سپس با استفاده از قسمت Module control در نرم افزار یا با استفاده از LCD مقدار ۱۰ میلی لیتر را به درون استوانه مدرج، تزریق کرد. همچنین این تست را می توان با استفاده از یک پیپت و یک بشر کوچک نیز انجام داد. در صورتی که مقدار تزریق به اندازه ۱۰ میلی لیتر بود، بنابراین تزریق دستگاه دارای صحت کامل می باشد. لازم به ذکر است که با توجه به طراحی های صورت گرفته، بسیار نادر می باشد که در صورت عملکرد صحیح کاربر، تزریق دستگاه دارای صحت لازم نباشد.

۱۸. چگونه می توان از تکرار پذیری میزان تزریق توسط بورت دستگاه اطمینان حاصل کرد؟

به منظور انجام آزمایش تکرارپذیری تزریق دستگاه می توان، قسمت قبل را با استفاده از یک استوانه مدرج چندین بار تکرار کرد. در صورتی که، مقدار حجم های بدست آمده، تقریباً یکسان باشد، می توان نتیجه گرفت که، در تزریق دستگاه تکرار پذیری وجود دارد. معمولاً در تست های انجام شده، بسیار نادر خواهد بود که مشکل تکرار پذیری از طرف دستگاه باشد.

۱۹. انجام آزمون استاندارد سازی تیترانت و تعیین دقیق غلظت تیترانت، چه تاثیری بر نتایج انجام شده خواهد داشت؟

یکی از موارد بسیار موثر در صحت آزمون اندازه گیری عدد اسیدی، مشخص بودن غلظت دقیق تیترانت است. علت مورد مذکور این است که غلظت پتاسیم هیدروکسید الکلی، تاثیر مستقیمی بر نتیجه آزمون تعیین عدد اسیدی خواهد داشت. لازم به ذکر است که در بسیاری از موارد تیترانت ها به صورت دست ساز در داخل آزمایشگاه تهیه می شوند و با توجه به مشکلات ایجاد شده در فرایند ساخت، معمولاً غلظت پتاسیم هیدروکسید الکلی ۰.۱ مولار نخواهد بود. همچنین به علت قلیایی بودن این ماده شیمیایی، جذب دی اکسید کربن، اتفاق می افتد که باعث تغییر دائمی غلظت این ماده می شود. بنابراین آزمون استاندارد سازی یکی از الزامات مهم در حاصل شدن صحت بالا در نتایج تعیین عدد اسیدی می باشد.

۲۰. آیا تیترانت آزمون تعیین عدد اسیدی با گذشت زمان، تغییر غلظت می دهد؟

با توجه به قلیایی بودن پتاسیم هیدروکسید الکلی، این جاذب دی اکسید کربن است. به همین دلیل دائماً غلظت پتاسیم هیدروکسید در حال کاهش می باشد. تاکید می شود که در بسیاری از موارد به دلیل مذکور نیاز است دائماً آزمون استاندارد سازی انجام گیرد.

۲۱. انجام آزمون بلانک چه تاثیری بر صحت آنالیز تعیین عدد اسیدی دارد؟

همان طور که قبلاً توضیح داده شد، میزان مصرف تیترانت به طور معمول در تعیین عدد اسیدی، حجم های نسبتاً پایینی دارد. بنابراین با توجه به مورد مذکور، معمولاً نمی توان از حجم تیترانت در آزمون بلانک نسبت به حجم تیترانت در آزمون تعیین عدد اسیدی صرف نظر کرد. بنابراین حجم آزمون بلانک در صحت آنالیز بسیار موثر است. نیاز است که قبل از انجام آزمون عدد اسیدی، یا حداقل برای یک بار در هفته این آزمون را انجام داد و مقدار

بدست آمده را، در تنظیمات مستطیل sample data وارد کرد. طبیعتاً نرم افزار به صورت اتوماتیک، این حجم را در محاسبات، تاثیر خواهد داد و نتیجه توسط نرم افزار ارایه خواهد شد.

۲۲. وجود حباب در لوله های دستگاه چه تاثیری بر روی صحت آنالیز خواهد داشت؟

حباب یکی از اجزای تاثیرپذیر بر روی صحت و دقت آنالیزهای عدد اسیدی می باشد. در صورتی که در حین انجام این آنالیز، حباب وجود داشته باشد، این حباب به درون ظرف واکنش وارد شده ولی دستگاه این مورد را به عنوان حجم تزریق شده محاسبه خواهد کرد. با توجه به مورد مذکور، نیاز است که دستگاه مقدار بیشتری از تیترانت را (به صورت ظاهری) به ظرف واکنش، وارد کند. این مورد باعث می شود که مقدار غلظت بالاتر از مقدار واقعی محاسبه شود و خطای مثبت خواهیم داشت. لازم به تاکید است که وجود حباب علاوه بر اینکه بر روی صحت تاثیر گذار است بر روی تکرار پذیری نیز موثر خواهد بود. لذا توصیه می شود که قبل از انجام آنالیز، ابتدا بوسیله یک چراغ قوه، لوله های دستگاه مورد بازبینی قرار گیرد و در صورت وجود حباب با انجام عمل buret prepare حباب ها را خارج کرد.

۲۳. تمیز بودن ظرف واکنش چه تاثیری بر صحت و یا تکرار پذیری واکنش خواهد داشت؟

بعضی از نمونه های روغن، بعد از فرایند نمونه برداری، به کف ظرف واکنش چسبیده و با سرعت انتخاب شده همزن مغناطیسی، از کف ظرف جدا نمی شوند. این روغن ها به سرعت حل نمی شوند. این نمونه ممکن است در آزمون بعدی حل شده و با وجود رعایت تمامی پروتکل ها، صحت و تکرار پذیری دستخوش تغییر می شود. بنابراین نیاز است که قبل از انجام نمونه برداری از تمیز بودن ظرف واکنش اطمینان حاصل کرد. الزماً نیاز است در صورت امکان با مایع ظرف شویی، ظرف واکنش بعد از هر آزمون شستشو شود.

۲۴- به چه دلیل مقدار TAN نمونه از حد انتظار بالاتر نشان داده می شود؟

این اتفاق به چند دلیل می تواند رخ دهد که در زیر به بررسی آن ها می پردازیم:

۱- مشکل استاندارد نبودن تیترانت: با وجود اینکه اکثر تیترانت های آنالیز به صورت تجاری و با غلظت های مشخص به فروش می رسند اما غالباً تحت تاثیر شرایط محیطی از جمله نور، گرما، رطوبت و... قرار گرفته و این

موارد باعث تغییر در غلظت تیترانت می شود. به همین دلیل همواره سعی کنید تا استاندارد سازی تیترانت را قبل از شروع آنالیز و به صورت دوره ای انجام دهید.

۲- تست بلانک: به دلیل استفاده از حلال های شیمیایی درون سل آنالیز مقداری از تیترانت مصرفی همواره با حلال اگرچه به مقدار کم اما واکنش می دهد به همین دلیل قبل از شروع آنالیز تست بلانک را انجام داده تا از مقدار جذب شده توسط حلال آنالیز اطلاع یابید و مقدار بلانک را در قسمت sample data قبل از شروع تست نمونه انجام دهید.

۳- وجود حباب درون لوله های بورت: وجود هوا درون لوله نه تنها باعث نویزی شدن نمودار و حتی شناخت چند نقطه هم ارزی می شود، بلکه باعث نشان داد مقدار بیشتر غلظت در نمونه می شود. برای رفع این مشکل حتما قبل از شروع آنالیز بورت را تقریباً حدود ۱۰ بار با ایزوپروپانول prepare کرده و به کمک نور چراغ از عدم وجود حباب درون لوله ها مطمئن شوید. در صورت وجود حباب درون لوله، به محل ایجاد حباب درون لوله حین گذشتن محلول از درون آن لوله، ضربه زده تا باعث شکستن حباب و خروج آن از لوله شود.

۴- در بعضی از موارد ناخالصی مواد استفاده شده در ساخت حلال عامل ایجاد مشکل صحت هستند. بنابراین نیاز است که با مواد دیگری نیز تست عدد اسیدی انجام گیرد.

۲۵. در صورتی که با وجود رعایت تمامی پروتکل های الکتروود باز هم میزان اختلاف پتانسیل بافرها از ۱۶۲ کمتر بود باید چکار کرد؟

قبل از تیتراسیون الکتروود را با پیست حاوی هیدروکلریک اسید ۰.۱ مولار شستشو دهید تا در صورتی که سطح حباب الکتروود هنوز آلودگی داشته باشد خودش را نشان دهد و قبل از استفاده جهت آنالیز ابتدا سپس آن را با آب مقطر و سپس ایزوپروپانول و سپس حلال تیتراسیون و دستمال آغشته به اتانول بشویید. اگر الکتروود همچنان اختلاف بین پتانسیل بافرهای ۴ و ۷ را به درستی نشان ندهد الکتروود را با مایع دستشویی مناسب شستشو دهید سپس آن را با آب مقطر شستشو دهید.

نکته: در بعضی از موارد با وجود رعایت پروتکل های گفته شده هنوز هم پتانسیل ۱۶۲ مشاهده نمی شود. در این گونه موارد نیاز است که بافر استفاده شده با استفاده از یک الکتروود و دستگاه دیگری تست شود تا از صحت عملکرد و دقت بودن بافرها اطمینان حاصل شود. زیرا مشکل در بافرها نیز می تواند عاملی برای نرسیدن به اختلاف ۱۶۲ میلی ولت باشد.

۲۶. به چه صورتی می توان حساسیت الکتروود را تست کرد؟

بهترین وسیله برای تست حساسیت الکتروود، قرائت اختلاف پتانسیل الکتروود بین بافرهای با pH4 و pH7 می باشد. هر چه این مقدار اختلاف پتانسیل بیشتر باشد، پیک ایجاد شده در حین آنالیز تیز تر و مشخص تر می باشد. در صورت تمیز نبودن الکتروود حساسیت آن کمتر خواهد بود. در بعضی از موارد الکتروود پیک خوبی را در حین آنالیز نمی دهد و نقطه هم ارزی به درستی تشخیص داده نمی شود.

آزمون دومی که می توان، حساسیت الکتروود را تست کرد (اولویت دوم)، آزمون بلانک است. در صورتی که الکتروود، دارای حساسیت کافی باشد، شیب منحنی مشتق بالا خواهد بود و منحنی دارای پیک کاملاً مشخص باشد.

۲۷- چرا با وجود شستن الکتروود حین آنالیز، نمودار آنالیز نویز دارد و صاف نیست؟

با توجه به ماهیت آنالیز که در محیط غیر آبی و روغنی انجام می پذیرد، احتمال چسبیدن روغن به سطح الکتروود، پل نمکی و غشای الکتروود بسیار بالاست. بنابراین قبل از شروع هر آزمایش الکتروود را مطابق فرمول زیر شستشو دهید:

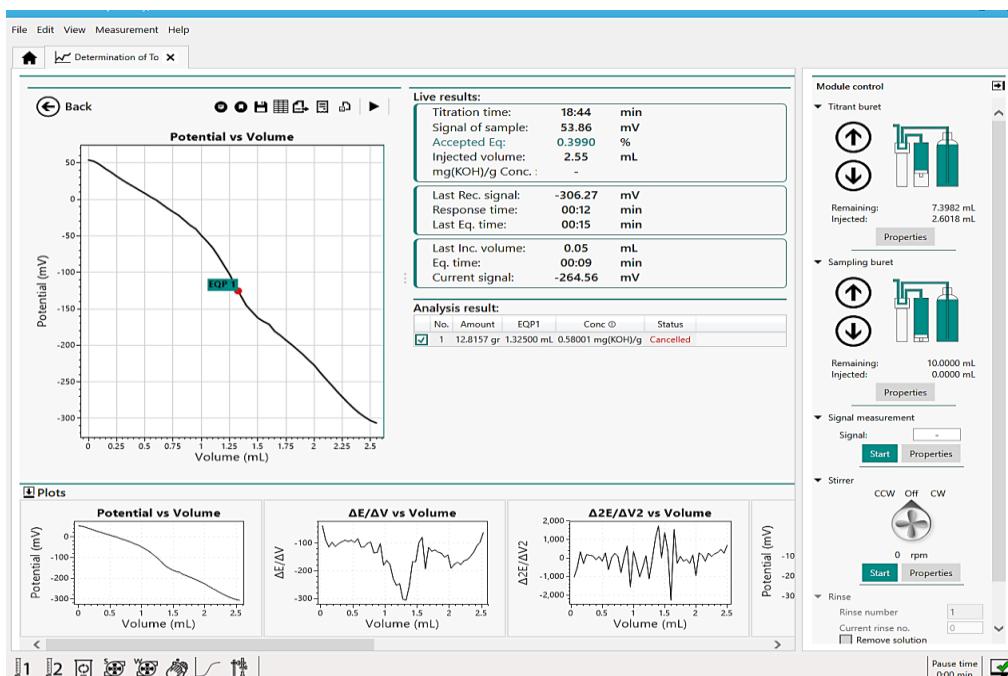
ابتدا الکتروود را با حلال مربوطه شسته و با دستمال پاک کنید، سپس با ایزوپروپانول شسته و پاک کنید بعد از آن با دستمال آغشته به اتانول تمیز کنید و در نهایت با آب مقطر شسته و تمیز کنید. حتماً قبل از شروع آزمایش جهت هیدراته شدن غشای الکتروود، آن را به مدت یک دقیقه در محلول در حال به هم خوردن بافر ۷ گذاشته و سپس بیرون آورده و با آب مقطر و دستمال تمیز کرده و به مدت ۳-۴ دقیقه درون محلول در حال گردش بافر ۴ قرار دهید و بعد با آب مقطر و دستمال تمیز کنید.

اگر با انجام عمل فوق مشکل بر طرف نشد الکتروود را با HCl ۰.۱ مولار شستشو دهید. در صورت وجود چربی بر روی الکتروود به محض برخورد با هیدروکلریک اسید ایجاد لکه های سیاه رنگ میکند که به وسیله دستمال پاک می شود. اگر بعد از انجام این عمل مشکل برطرف نشد در نهایت الکتروود را با مایع ظرفشویی شستشو دهید.

نکته: به جای استفاده از بافر می توان از آبی که pH آن به ۴/۵-۵/۵ رسیده است استفاده کنید.

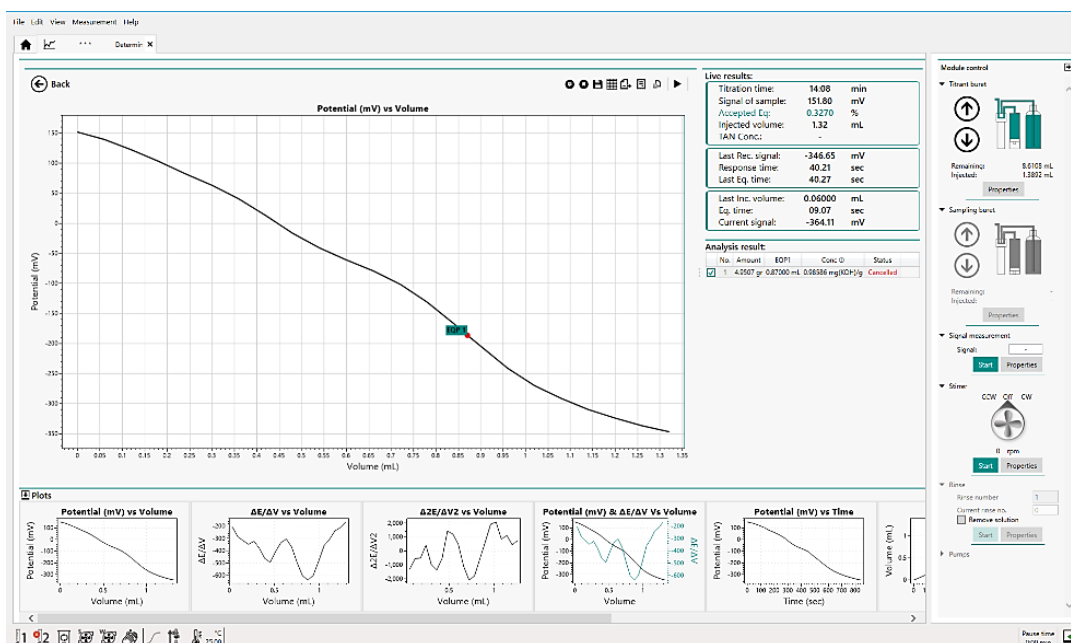
نکته: تحت هیچ عنوان از سولفوریک اسید برای شستشوی الکتروود استفاده نکنید؛ زیرا باعث خشک شدن غشای الکتروود می شود.

در شکل شماره ۶۶، یک آزمون عدد اسیدی ارایه شده است که در قبل از انجام آزمون، الکتروود به خوبی شسته نشده است را مشاهده می کنید. با توجه به شکل مشاهده می شود که منحنی های ارایه شده توسط نرم افزار، دارای نویز های زیادی می باشد.



شکل ۶۶

آزمون این نمونه روغن مجدداً با استفاده از الکتروود، تمیز انجام شد. نتیجه این آزمون در شکل شماره ۶۷، آورده شده است. همان گونه که در شکل به وضوح مشخص می باشد، نویز بسیار کاهش یافته است. همچنین لازم به ذکر است که با توجه به تمیز بودن الکتروود و افزایش حساسیت الکتروود، مقدار پتانسیل اولیه نیز از مقدار حدود ۵۰ میلی ولت به ۱۵۰ میلی ولت افزایش یافته است.



شکل ۶۷- نمودار آنالیز بعد از شستشو مناسب

۲۸. پتانسیل نقطه شروع و هم ارزی در تیتراسیون تعیین عدد اسیدی چگونه بوده و آیا می تواند این موارد مبنای پیدا کردن خطا باشد؟

در شکل شماره ۶۷، تصویری از آنالیز عدد اسیدی یک نمونه روغن را مشاهده می کنید. همان طور که از شکل مشخص است، پتانسیل اولیه، محلول روغن حل شده در حلال عدد اسیدی، در حدود ۱۵۰ میلی ولت است. لازم به ذکر است که، همیشه پتانسیل شروع نیاز است مقادیر مثبت داشته باشد. در صورتی که مقادیر اولیه منفی باشد نشان دهنده اشکالی در ماده یا الکتروود می باشد که نیاز است مورد بررسی قرار گیرد.

با توجه به شکل، پتانسیل نقطه هم ارزی، در حدود ۲۰۰- می باشد. پتانسیل نقطه هم ارزی نقش بسیار مهمی در آنالیز دارد و مقدار پتانسیل نقطه هم ارزی معمولاً منفی تر از ۵۰- می باشد. در بسیاری از موارد با دنبال کردن پتانسیل های اولیه و هم ارزی، می توان پی برد که آیا مقدار نمونه به مقدار متناسب با استاندارد برداشته شده است یا خیر. این موارد در قسمت های بعد توضیح داده خواهد شد.

۲۹- چرا با وجود پیک در نمودار ایجاد شده در نرم افزار در حین آنالیز، به عنوان نقطه هم ارزی در نظر گرفته نشده است؟

به شکل شماره ۶۸ توجه فرمایید. همان گونه که در شکل مشاهده می شود، در نمودار حاصل شده در صفحه نرم افزار دو عدد مشاهده می شود ولی فقط یک عدد پیک به عنوان نقطه هم ارزی در نظر گرفته شده است.

همان طور که قبلا توضیح داده شد، در صورتی که پیک در محدوده پتانسیل منفی تر از -۵۰ یک پیک را وجود داشته باشد این پیک به عنوان نقطه هم ارزی شناسایی می شود. بنابراین در شکل ۶۷ به دلیل اینکه، اولین پیک در پتانسیل مثبت ایجاد شده است به عنوان نقطه هم ارزی در نظر گرفته نشده است. این پیک مطابق با استاندارد به عنوان پیک اصلی در نظر گرفته نمی شود. این محدودیت در تشخیص نقطه پایانی در نرم افزار، در بخش تنظیمات مستطیل Recognition در نظر گرفته شده است. در شکل شماره ۶۸، تنظیمات این قسمت، نشان داده شده است.

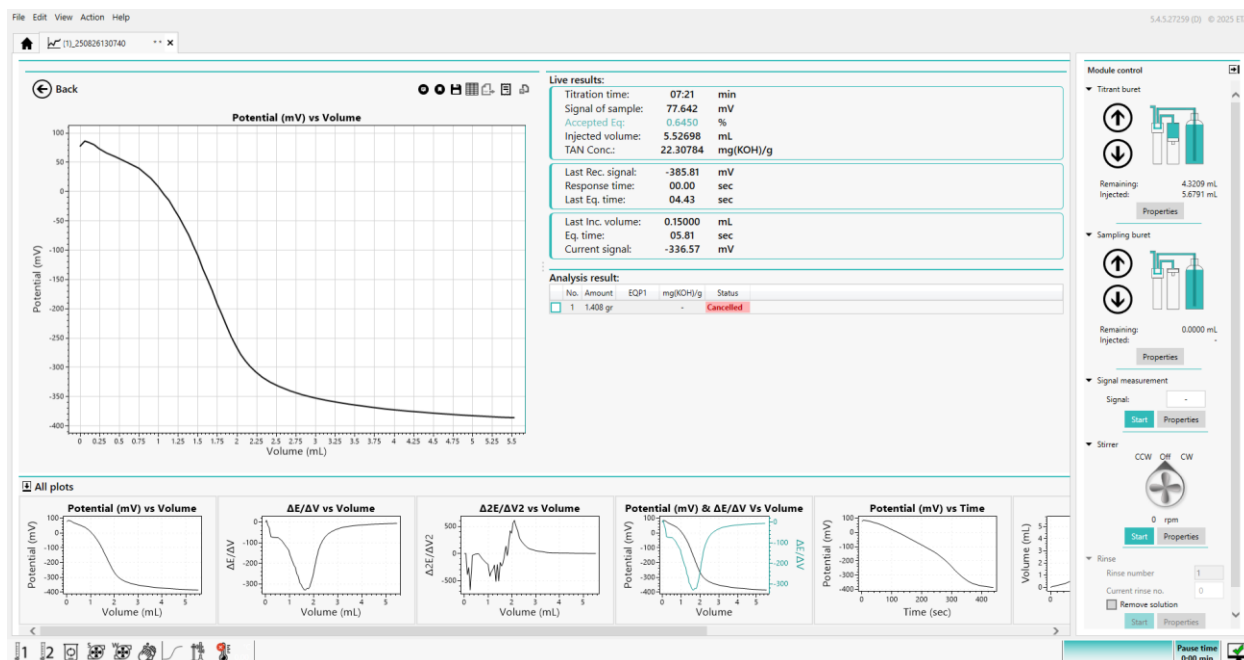
The image shows a software window titled "Recognition" with the following settings:

- Threshold slope:** 200 mV/mL
- Steepest jump only:** A slider control.
- Range:** A color bar control.
- lower limit:** -600 mV
- Upper limit:** -50 mV
- Break points:** A slider control.
- Tendency:** Negative (selected from a dropdown menu).

شکل ۶۸

در مواردی مشاهده می شود با وجود اینکه، پیک مشاهده شده در محدوده ولتاژی در نظر گرفته شده (منفی تر از -۵۰) نیز می باشد ولی باز هم به عنوان نقطه هم ارزی در نظر گرفته نشده است. در این گونه موارد می بایست ابتدا منحنی مشتق اول بررسی شود. در صورتی که مقدار این پیک، کمتر از مقدار وارد شده در تنظیم Threshold slope (شکل ۶۹) وارد شده باشد، این پیک به عنوان نقطه هم ارزی در نظر گرفته نمی شود. در این مورد نیاز است که، این آنالیز را دوباره اجرا کرده و مقدار وارد شده در قسمت Threshold slope را مقدار کمتری قرار داد تا این پیک به عنوان نقطه هم ارزی شناسایی شود. یک نمونه از این آنالیز مشاهده می شود. در این شکل، با وجود اینکه پیک در محدوده پتانسیلی صحیح قرار دارد ولی باز هم نقطه هم ارزی به درستی تشخیص داده نشده است. در این آزمون شیب منحنی مشتق اول -۳۲۹ میلی ولت بوده و مقدار threshold slope تنظیم شده برابر با -۴۰۰-

میلی ولت بوده است و به دلیل پایین تر بودن مقدار شیب از مقدار وارد شده در threshold slope نقطه هم ارزی تشخیص داده نشده است.



شکل ۶۹

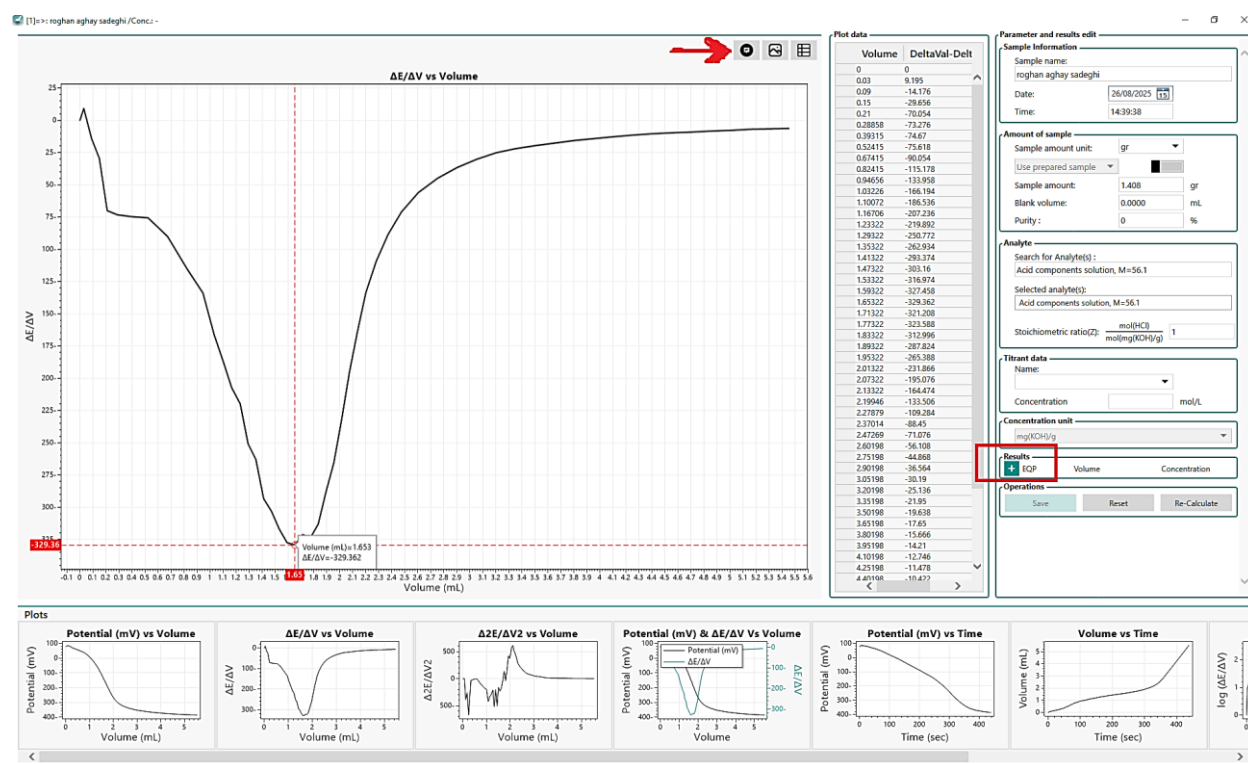
لازم به ذکر است که مقدار شیب پایین در نمودار زمانی مشاهده می شود که حساسیت الکتروود به هر دلیلی پایین آمده باشد. در این گونه موارد نیاز است که تمیز بودن الکتروود مورد بررسی قرار گیرد. در صورت تمیز بودن با تغییر در پارامترهای نرم افزار و انجام تست مجدد، می توان نقطه هم ارزی را بدست آورد. البته روش دیگری هم وجود دارد که با استفاده از آنالیز انجام شده نقطه هم ارزی را بدست آورد که در قسمت های بعد توضیح داده خواهد شد.

۳۰. در صورتی که در آنالیز دو عدد پیک به عنوان نقطه هم ارزی شناسایی شد، کدام پیک به عنوان نقطه هم ارزی اصلی در نظر می گیریم.

مطابق با استاندارد در صورتی که در نمودار نرم افزار دونقطه هم ارزی مشاهده شود، پیک دوم یا نقطه هم ارزی دوم به عنوان نقطه هم ارزی اصلی در نظر گرفته می شود.

۳۱. در صورتی که، در نمودار مشتق، پیک ایجاد شده باشد ولی به عنوان نقطه هم ارزی تشخیص داده نشده باشد، چگونه می توان، با استفاده از نمودار داده شده، مقدار عدد اسیدی را به صورت دقیق محاسبه کرد تا اینکه نیاز به انجام آزمون مجدد نباشد؟

در قسمت آنالیز ریزالت کلیک کنید تا صفحه ویرایش باز شود سپس با استفاده از قسمت مشخص شده در نرم افزار مقدار تیترانت مصرفی در بالاترین نقطه از نمودار مشتق دوم را مشخص کنید و با انتخاب مثبت سبز رنگ در سمت راست صفحه ویرایش حجم مصرفی را وارد کنید و سپس با کلیک بر روی re-calculate غلظت نشان داده می شود(شکل ۷۰).



شکل ۷۰

۳۲. در صورتی که کاربر وزن نمونه یا مقدار غلظت تیترانت را اشتباه وارد کرده باشد چگونه می توان نتیجه آنالیز انجام شده را تصحیح کرد تا اینکه نیاز به انجام آزمون مجدد نباشد.

در قسمت آنالیز ریزالت کلیک کنید تا صفحه ویرایش باز شود سپس در قسمت sample amount وزن صحیح را وارد کنید.

۳۳. در صورتی که مقدار وزن برداشته شده از نمونه جهت انجام آنالیز، کمتر از مقدار مورد نیاز مطابق با استاندارد ASTM D-664 باشد نمودار به چه شکل خواهد بود.

باید با شکل یک آزمون واقعی که این شرایط را دارد را بیاوریم و توضیح بدهیم. همچنین باید به پتانسیل اولیه و پتانسیل هم ارزی هم توجه کرده و از کاربر بخواهیم که آن را دنبال کند

۳۴. در صورتی که مقدار وزن برداشته شده از نمونه جهت انجام آنالیز، بیشتر از مقدار مورد نیاز مطابق با استاندارد ASTM D-664 باشد نمودار به چه شکل خواهد بود.

باید با شکل یک آزمون واقعی که این شرایط را دارد را بیاوریم و توضیح بدهیم. همچنین باید به پتانسیل اولیه و پتانسیل هم ارزی هم توجه کرده و از کاربر بخواهیم که آن را دنبال کند

۸- اگر مقدار TAN یک نمونه را به طور تخمینی نمیدانیم به چه صورت عمل کنیم؟ ابتدا یک آزمایش را با ۵ گرم نمونه انجام دهید تا مقدار تقریبی آن دستتان آید سپس در آنالیزهای بعدی به گونه‌ای عمل کنید که حداقل تیترانت مصرفی ۰.۱۵ میلی لیتر باشد. روش دیگر با استفاده از پتانسیل اولیه می باشد. با توجه به اینکه شیب نمودار در تست TAN نزولی و مقدار پتانسیل اولیه مثبت و پتانسیل پایانی منفی است، اگر با برداشتن مقدار نمونه و همگن شدن درون حلال پتانسیل اولیه بسیار مثبت باشد یعنی مقدار نمونه را زیاد برداشته‌اید و نیاز است تا مقدار کمتری نمونه بردارید. حال اگر مقدار پتانسیل اولیه بسیار منفی باشد یعنی مقدار نمونه را کم برداشته و نیاز است مقدار بیشتری نمونه بردارید.

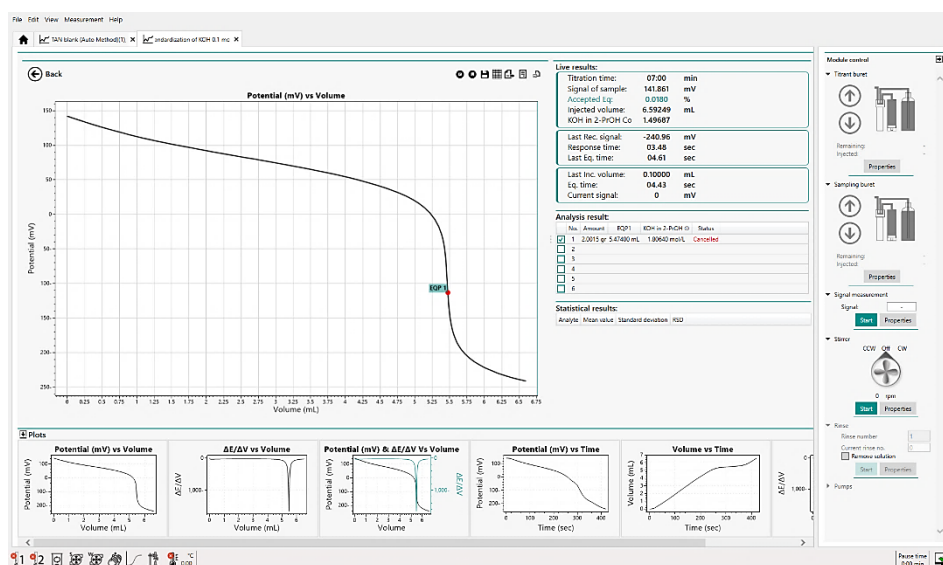
۹- اگر غلظت در استانداردسازی تیترانت TAN اشتباه بدست آمده است :

- ابتدا وارد کردن صحیح نحوه محلول سازی نمونه KHP را در قسمت sample data بررسی کنید (۵۵). آنالیز زیر نمونه ای از وارد کردن اشتباه نحوه محلول سازی می باشد که غلظت تیترانت را خیلی بیشتر از غلظت خریداری شده نشان می دهد (۷۱).

Amount of sample

Sample amount unit:	gr
Use prepared sample	☒
Volumetric flask:	100 mL
Amount in 100 mL:	0.885400 gr
Sample volume:	5.0000 mL
Sample amount:	0.044270 gr
Blank volume:	0.0000 mL
Purity :	99.5 %

شکل ۷۱



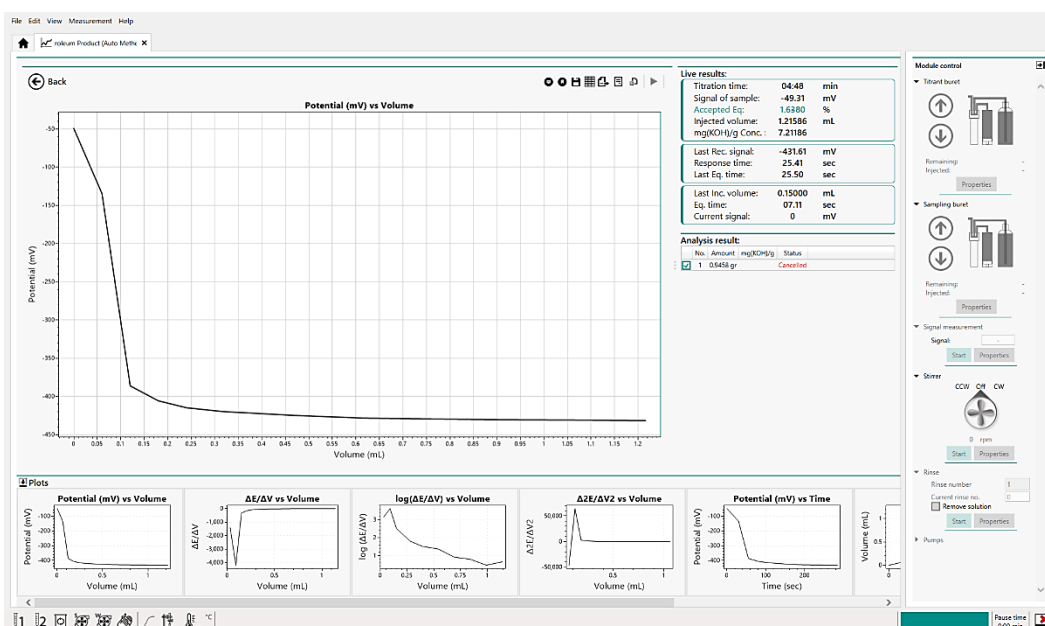
شکل ۵۶

- سپس وجود یا عدم وجود حباب در لوله تیترانت را بررسی کنید.

۱۰- چرا در آنالیز هم ارزی و غلظت به شما نشان داده نمی شود:

در صورتی که مقدار نمونه را کمتر از جدول استاندارد ۶۶۴ با توجه به غلظت مورد انتظار بردارید نمودار شما مانند شکل زیر خواهد شد که در زیر مشاهده می کنید (شکل ۵۷). در این مواقع باید مقدار نمونه بیشتری برداشته شود.

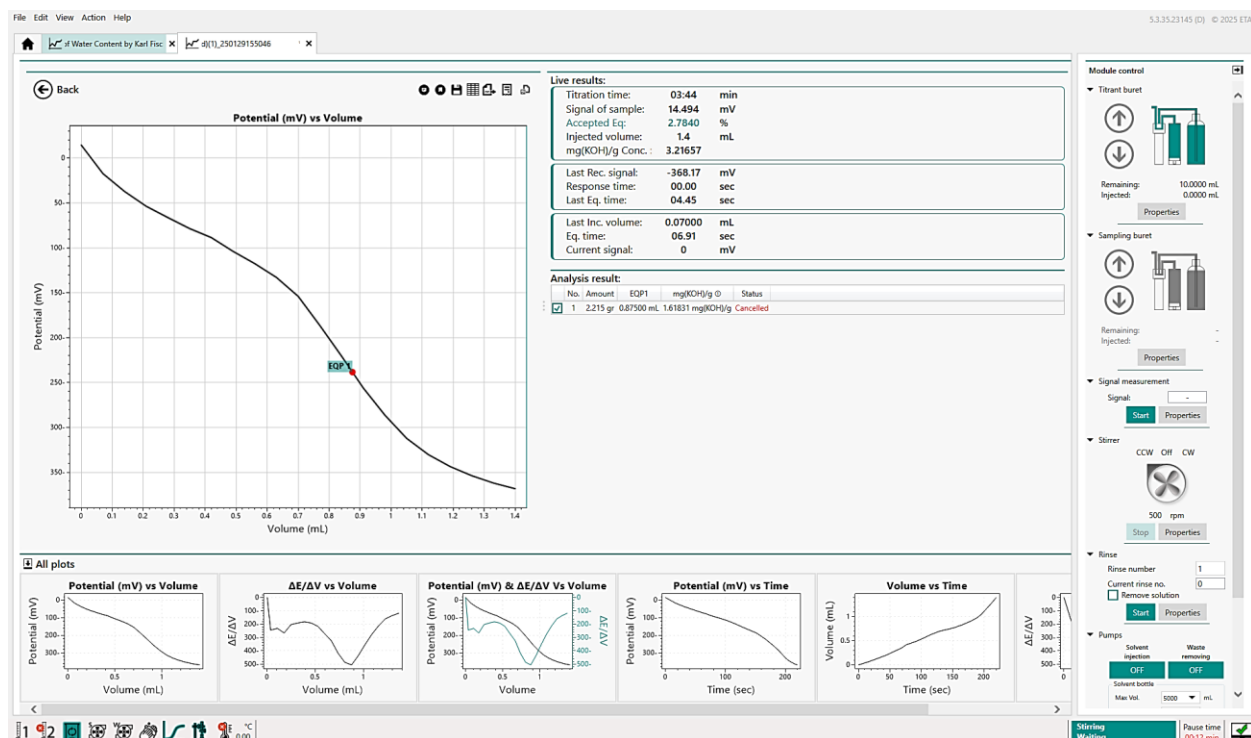
اگر غلظت نمونه بیشتر از مقدار مشخص شده باشد حتماً از حلال خود تست بلانک بگیرید. در تست بلانک مهم



شکل ۵۷

نیست در قسمت sample data چه عددی را وارد می کنید زیرا فقط میلی لیتر مصرف تیترانت اهمیت دارد نه غلظت بدست آمده. از مد تزریق incremental باید برای تزریق ۰.۰۱ استفاده کرد. بعد از انجام آنالیز مقدار بلانک را در قسمت sample data یا در قسمت ویرایش وارد کنید. در زیر نمونه ای از بلانک عدد اسیدی را مشاهده می کنید.

پتانسیل اولیه هم ارزی معمولاً از ۲۰۰- میلی ولت به بالا دیده می شود و اگر در پتانسیل زیر ۱۵۰- پیک شناسایی کرد نويز است و احتمالاً الکتروود به خوبی شستشو داده نشده است یا قبل از آنالیز در بافر ۴ قرار داده نشده است یا اینکه در لوله ها حباب وجود دارد که باید با انجام prepare آن را خارج کنید.



لیست جامع آماده‌سازی و نگهداری الکتروود قبل از تیتراسیون

۱. آماده‌سازی اولیه و بررسی سلامت الکتروود

- شستشو

- الکتروود و سل (ظرف نمونه) را قبل از آنالیز به ترتیب زیر شستشو دهید:

- ۱. آب مقطر

- ۲. ایزوپروپانول

- ۳. حلال تیتراسیون

- ۴. دستمال آغشته به اتانول

- هدف: زدودن آلودگی‌ها و اطمینان از تمیزی سطح الکتروود.

- بررسی عملکرد بافرها:

- پتانسیل بافرهای pH7 و pH4 را به ترتیب اندازه گیری کنید.

- ابتدا الکتروود را به مدت ۱ دقیقه در بافر pH=7 هم بزنید.

- سپس الکتروود را به مدت ۵ دقیقه در بافر pH=4 قرار دهید.

- اختلاف پتانسیل بین بافرها باید حداقل ۱۶۲ میلی ولت باشد.

- بررسی بصری:

- مطمئن شوید حباب الکتروود شفاف و براق باشد. در صورت عدم شفافیت، طبق

- دستورالعمل زیر اقدام کنید.

- سطح الکتروود را با دستمال آغشته به اتانول تمیز کنید تا کاملاً شفاف و براق شود.

○ هدف: اطمینان از عملکرد صحیح غشاء حساس به یون.

• بررسی داخلی:

○ الکتروود باید از محلول لیتیم کلرید کاملاً پر شده باشد.

○ هیچ حباب هوایی نباید درون الکتروود وجود داشته باشد.

○ هدف: حفظ اتصال الکتریکی مناسب و جلوگیری از خطا در اندازه‌گیری.

اگر اختلاف پتانسیل کمتر از ۱۶۲ میلی ولت بود:

▪ جریان داشتن لیتیم کلرید از درون الکتروود به بیرون را بررسی کنید.

▪ حباب الکتروود را با اتانول و دستمال مرطوب تمیز کنید تا سطح آن کاملاً شفاف و براق شود.

▪ حباب الکتروود را با پیست حاوی محلول هیدروکلریک اسید ۰.۱ مولار شستشو دهید که در صورت وجود آلودگی، سطح الکتروود کدر میشود و باید دوباره مراحل شستشو روی آن انجام گیرد تا کاملاً شفاف و براق شود.

▪ هدف: تأیید حساسیت و پاسخ صحیح الکتروود به تغییرات pH

۲. باز کردن و بستن منفذ الکتروود:

• قبل از آنالیز:

○ چسب یا درپوش روی منفذ الکتروود را بردارید.

○ هدف: ایجاد تعادل فشاری و جلوگیری از ایجاد خلل در اندازه‌گیری.

• بعد از اتمام آنالیزها (پایان روز):

○ دوباره منفذ را با چسب یا درپوش بپوشانید.

○ هدف: جلوگیری از نشت محلول الکتروولیت و خشک شدن الکتروود.

• در صورت عدم بستن منفذ:

○ اگر سطح مایع درون الکتروود پایین آمد، الکتروود را با محلول اشباع لیتیم کلرید پر کنید.

○ منفذ را چسب زده یا درپوش آن را بگذارید و روز بعد می‌توانید با آن آنالیز بگیرید.

○ هدف: حفظ عملکرد صحیح و عمر مفید الکتروود.

۳. آماده‌سازی قبل از هر تیتراسیون:

• شستشو:

○ الکتروود را بعد از آنالیز با مواد زیر بشویید:

۱. حلال مناسب (TAN)

۲. ایزوپروپانول

۳. دستمال آغشته به اتانول

۴. آب مقطر

○ هدف: زدودن آلودگی‌ها و آماده‌سازی الکتروود برای تیتراسیون.

• نکات مهم:

○ دستمال: از دستمال‌های بدون پرز و مناسب برای استفاده در آزمایشگاه استفاده کنید.

○ نگهداری: در زمان‌هایی که از الکتروود استفاده نمی‌کنید، آن را در محلول نگهداری مناسب (لیتیم کلرید اتانولی) قرار دهید.

○ محلول لیتیم کلرید: از محلول اشباع لیتیم کلرید تازه و با کیفیت استفاده کنید.

○ رجوع به دستورالعمل سازنده: همیشه دستورالعمل‌های ارائه شده توسط سازنده الکتروود را به دقت مطالعه و رعایت کنید.

○ مشکل در اختلاف پتانسیل بافرها:

○ اگر الکتروُد اختلاف بین پتانسیل بافرهای ۴ و ۷ را به درستی نشان ندهد، و فقط در صورتی که الکتروُد با شستشو طبق مراحل گفته شده تمیز نشود یا نمونه روغن بسیار غلیظ و چسبناک باشد الکتروُد را با مایع دستشویی مناسب و سپس با آب مقطر شستشو دهید.

○ هدف: زدودن آلودگی‌های مقاوم و بازیابی عملکرد الکتروُد.

با رعایت این چک لیست، می‌توانید از عملکرد صحیح الکتروُد خود اطمینان حاصل کرده و نتایج دقیق‌تری در تیتراسیون به دست آورید.

راهنمای کاربر دستگاه تیترا تور تمام اتوماتیک پتانسیومتری

مقدمه:

این راهنما به منظور ارائه دستورالعمل های لازم برای کار با دستگاه تیترا تور تمام اتوماتیک پتانسیومتری، عیب یابی رایج و بهینه سازی عملکرد دستگاه تهیه شده است. لطفا قبل از استفاده از دستگاه، این راهنما را به دقت مطالعه کنید.

۱. روشن کردن دستگاه

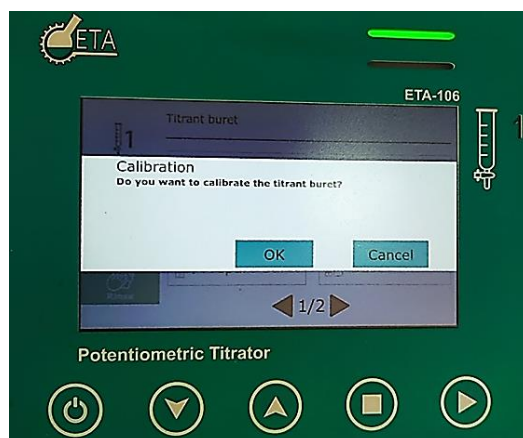
الف) در صورتی که از قبل بورت روی دستگاه وجود داشته و کد مربوط به آن قبلا وارد شده باشد:

۱. به وسیله کلید پشت دستگاه، آن را روشن کنید (شکل ۱).



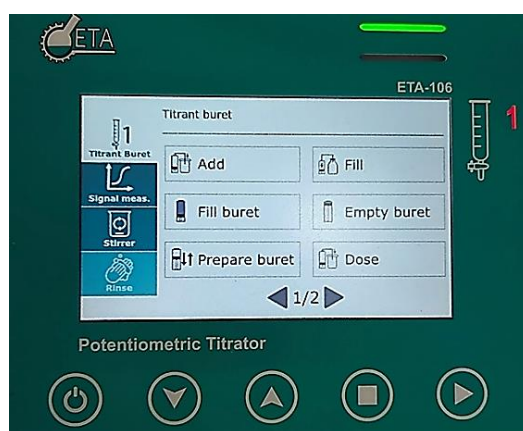
شکل ۱

۲. صدای بوق روشن شدن را در زمان زدن کلید می شنوید. روی LCD دستگاه پیام “کالیبره بورت” ظاهر می شود و چراغ سبز دستگاه روشن می شود (شکل ۲)



شکل ۲

۳. الان باید OK را روی LCD لمس کنید تا بورت کالیبره شود که در این حالت شماره بورت روی LCD دستگاه روشن می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳

- در این صورت کالیبره باتوجه به پر بودن یا خالی بودن بورت دو مسیر در پیش رو دارد:
 - اگر بورت بیشتر از ۷ میلی لیتر ماده درون خود داشته باشد، ماده را به درون بطری تیترانت یا سمپل برمی گرداند.
 - اگر بورت خالی باشد یا کمتر از ۷ میلی لیتر ماده درون خود داشته باشد، یک بار به درون سل آنالیز prepare می کند و ماده بیرون ریخته می شود.
- (ب) در صورتی که از قبل بورت روی دستگاه وجود نداشته باشد و بورت جدید می خواهید روی دستگاه قرار دهید:

۱. ابتدا به وسیله کلید پشت دستگاه، آن را روشن کرده (شکل ۱). صدای بوق روشن شدن را در زمان زدن کلید می شنوید. صدای بوق روشن شدن را در زمان زدن کلید می شنوید.

۲. موقعیت پیستون و شیر سه طرفه:

○ اگر پیستون و شیر سه طرفه به درستی در یک راستا و در جای مناسب خود قرار داشته باشند، نیازی به زدن کالیبره نیست و می توان بورت را در جایگاه خود قرار داد (شکل ۴).



شکل ۴

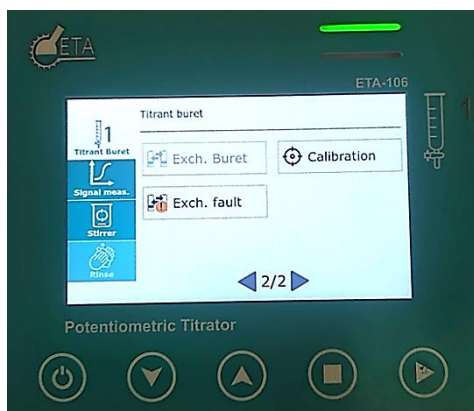
۱. اگر پیستون و شیر سه طرفه به درستی در جای خود قرار نداشته باشند که می تواند به دلیل خاموش کردن دستگاه در حین کار و... باشد (شکل ۵):



شکل ۵

۲. بعد از روشن شدن، روی LCD دستگاه پیام کالیبره نمایش داده می شود که باید OK را لمس کنید تا شیر و پیستون در جای مناسب خود قرار بگیرند (شکل ۲).

۳. اگر پیام کالیبره روی صفحه نشان داده نشد، از صفحه دوم LCD کالیبره را لمس کنید (شکل ۶).



شکل ۶

۴. سپس پس از حرکت و ثابت شدن میله پیستون و شیر در جایگاه بورت، بورت را روی دستگاه قرار دهید. در این حالت روی LCD دستگاه پیام Exchange بورت ظاهر می شود و چراغ سبز دستگاه روشن می شود (شکل ۷).



شکل ۷

۵. الان باید کد عددی که جلوی بورت نوشته شده است را در این قسمت وارد کنید و OK را روی LCD لمس کنید (شکل ۸). بورت یکبار prepare می کند و ماده داخل بورت به درون سل ریخته می شود.



شکل ۸

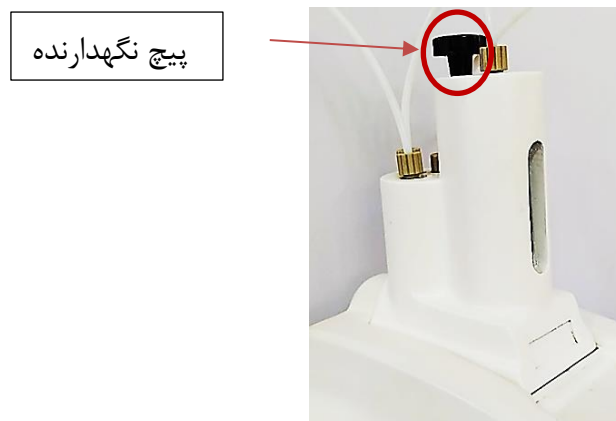
۴. نصب بورت:

- هر بورت دارای کد ۶ رقمی ویژه خود می باشد.
- کد بورت های دارای حجم ۱۰ میلی لیتری با عدد ۳ و بورت های ۲۰ میلی لیتری با عدد ۴ شروع می شود.
- به منظور نصب بورت در حالت روشن بودن دستگاه، ابتدا بورت را در جهت مناسب بر روی ریل دستگاه قرار داده، سپس به آرامی بورت را به سمت عقب حرکت می دهیم (شکل ۹).



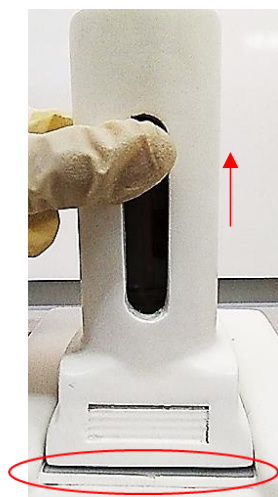
شکل ۹

- اگر بورت تا انتهای ریل به راحتی حرکت کند و پیچ نگهدارنده آن به راحتی بسته شود، بورت به درستی در جای خود قرار گرفته است و دستگاه درخواست وارد کردن کد بورت را نمایش می دهد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰

- پس از وارد کردن کد بورت و شناسایی بورت توسط دستگاه، دستگاه به طور خودکار عمل کالیبراسیون بورت را انجام می دهد و بورت آماده انجام تزریق می باشد. بورت را به صورت شکل زیر در جای خود قرار دهید (شکل ۹).
- بعد از اینکه بورت به صورت کامل در جای خود قرار گرفت به صورتی که در شکل زیر می بینید بورت را به سمت بالا کمی حرکت دهید تا از قفل شدن و جای گیری مناسب آن اطمینان حاصل کنید (شکل ۱۱).



شکل ۱۱

- پیچ مشکی بالای آن را گذاشته (شکل ۱۲) و محکم کنید (شکل ۱۳).



شکل ۱۲



شکل ۱۳

۵. وارد کردن کد بورت:

- روی LCD دستگاه پیام "Exchange" بورت "ظاهر می شود و چراغ سبز دستگاه روشن می شود (شکل ۱۴).



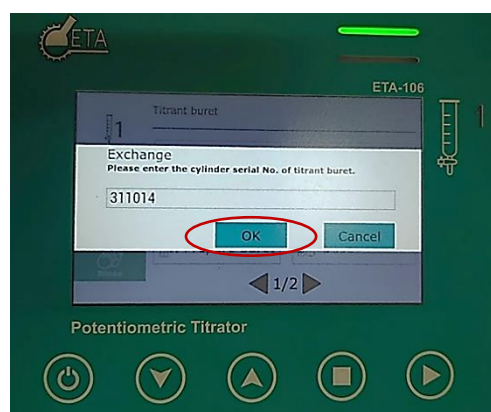
شکل ۱۴

- کد عددی که جلوی بورت نوشته شده است را در این قسمت وارد کنید و OK را روی LCD لمس کنید (شکل ۱۵).



شکل ۱۵

- کد عددی در پیام exchange نمایش داده می شود. دوباره با لمس OK آن را تأیید کنید. بورت یک بار prepare می کند و ماده داخل بورت به درون سل ریخته می شود (شکل ۱۶).



شکل ۱۶

۶. تعویض بورت (Exchange)

برای تعویض بورت ۲ گزینه وجود دارد:

۱. گزینه: Exchange to low level: با استفاده از این گزینه ابتدا بورت پر می شود سپس آماده تعویض می گردد.

- نکته: می توان لوله ورود محلول از درون بطری محلول بیرون آورد تا محلول در این حالت وارد بورت نگردد.

۲. گزینه Exchange to top level: با استفاده از این گزینه ابتدا بورت خالی می‌شود و پیستون در بالاترین سطح قرار می‌گیرد سپس آماده تعویض می‌گردد. این گزینه برای محلول‌های مانند KOH که ماندگاری آن می‌تواند به شیشه بورت آسیب وارد کند طراحی شده است.

نکته‌ها:

۱. نصب بورت هرگز نباید با استفاده از زور انجام شود.
۲. قبل از وارد کردن کد بورت از بسته شدن پیچ نگهدارنده بورت اطمینان پیدا کنید.
۳. حتما نازل بورت را در جای مناسب یا ظرف مناسب قرار دهید زیرا در زمان عمل کالیبراسیون خودکار اگر محلول درون بورت باشد از طریق نازل به بیرون ریخته می‌شود.
۴. در حالتی که دستگاه خاموش بوده و روشن گردیده ابتدا دستگاه دستور عمل کالیبراسیون (Calibrate) بورت را درخواست می‌کند و سپس دستگاه باید فرمان درخواست کد را ارسال کند.
۵. اگر بورت به راحتی تا انتهای ریل حرکت نکند و در جای خود قرار نمی‌گیرد مشکل می‌تواند از پیچ اتصال دهنده پایین بورت (پیستون) باشد. بورت را وارونه کرده و انتهای آن را ببینید، سطح انتهایی پیچ اتصال دهنده فلزی باید هم سطح محفظه بورت باشد (شکل ۱۷)



شکل ۱۷

۶. اگر پایین‌تر از سطح قرار گیرد با آچار ویژه (شکل ۱۸)، پیچ را پایین آورده و هم سطح کنید یا اگر بالاتر قرار گرفته با ابزار ویژه (شکل ۱۹) پیچ را هم سطح محفظه بورت گردانید بدین منظور انتهای بورت را بر روی ابزار ویژه قرار داده و فشار دهید تا پیچ هم سطح محفظه بورت گردد.

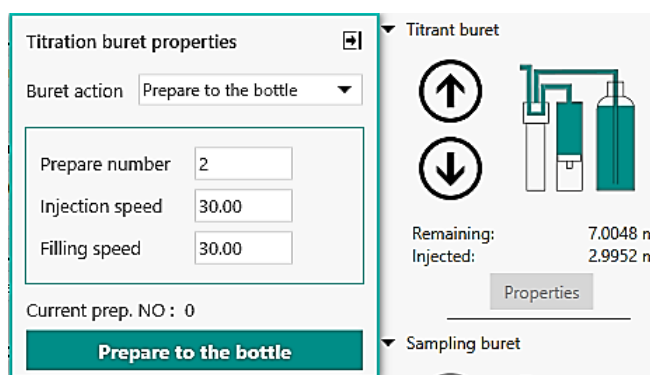


شکل ۱۸-آچار پیستون



شکل ۱۹-ابزار تنظیم سطح پیستون

۷. اگر قرار است بورت نو استفاده گردد یا از بورتی که حاوی محلول بوده و قرار است از محلول جدید و متفاوت استفاده شود حتما بورت باید ۵ بار با آب مقطر آماده سازی شود. برای این منظور لوله ورود محلول را از درون بطری محلول بیرون آورده و در ظرف دارای آب مقطر کافی قرار دهید.
۸. اگر بورت قبل از آماده سازی دارای محلول می باشد می توان از گزینه prepare to bottle برای برگرداندن محلول به بطری محلول استفاده کرد (شکل ۲۰).



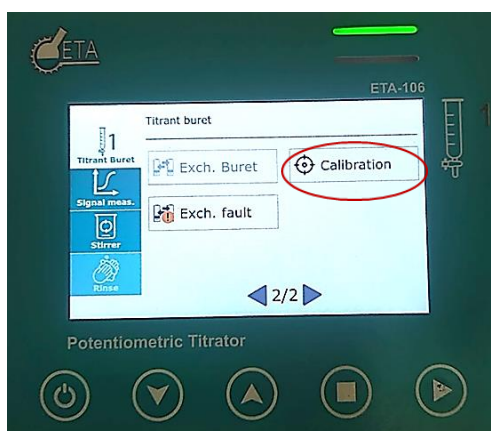
شکل ۲۰

۹. در غیر این صورت محلول درون بورت از طریق نازل به درون سل ریخته می شود. توجه شود حتما نازل بورت را در جای مناسب یا ظرف مناسب قرار دهید زیرا در زمان عمل آماده سازی بورت محلول درون بورت از طریق نازل به بیرون ریخته می شود.
۱۰. کنترل سطح مایع: اگر دستگاه از مخزن برای محلول تیترانت استفاده می کند، سطح مایع را بررسی و در صورت نیاز، آن را پر کنید.

۲. سوالات متداول (FAQ)

۱. به چه دلیل هنگام تعویض بورت، بورت در جای خود قرار نمی گیرد؟

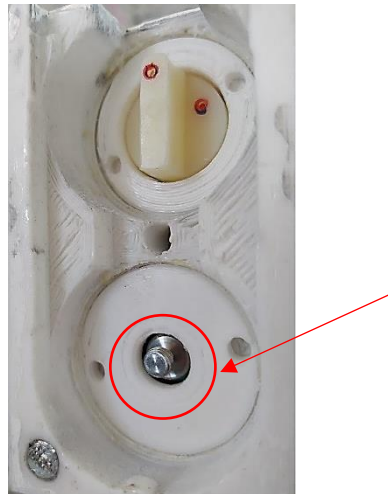
- این مشکل به دلیل قرار گرفتن نامناسب میله پیستون و یا شیر سه طرفه بر روی دستگاه و یا خود بورت می باشد.
 - راه حل:
۱. از طریق LCD دستگاه میله پیستون و شیر سه طرفه دستگاه را کالیبره کنید. (شکل ۲۱) توضیح: از صفحه دوم LCD گزینه کالیبراسیون را انتخاب کنید.



شکل ۲۱

۲. شیر سه طرفه و پیستون بورت را به وسیله آچار و شابلون تنظیم کننده، تنظیم کرده و سپس اقدام به جایگذاری مجدد بورت نمایید. جهت توضیحات تکمیلی به شکل ۵ مراجعه کنید.
۲. به چه دلیل میله پیستون بورت با دستگاه بالا می رود ولی به سمت پایین بر نمی گردد؟

- این مشکل زمانی ایجاد می شود که هنگام تعویض بورت میله پیستون بورت در جای خود تنظیم نبوده و بالاتر از حد استاندارد قرار داشته است. در این حالت میله پیستون بورت بر روی میله پیستون دستگاه قرار گرفته و در شکاف مشخص شده قرار نخواهد گرفت (شکل ۲۲).



شکل ۲۲

- راه حل:

 ۱. بعد از بیرون آوردن بورت، ابتدا به کمک آچار مخصوص میله پیستون بورت را تا انتها بیرون بکشید.
 ۲. با کمک شابلون تنظیم کننده میله پیستون را تنظیم کنید.
 ۳. دقت کنید در صورتی که میله پیستون بورت تا انتها بیرون نکشید میله پیستون بورت به وسیله شابلون تنظیم نشده و مشکل فوق مجدداً تکرار خواهد شد.

 ۳. در صورتی که میله پیستون بالا قرار گرفته بود گزینه کالیبره را از روی LCD انتخاب کنید تا میله در جای خود قرار بگیرد (شکل ۲۳).



شکل ۲۳

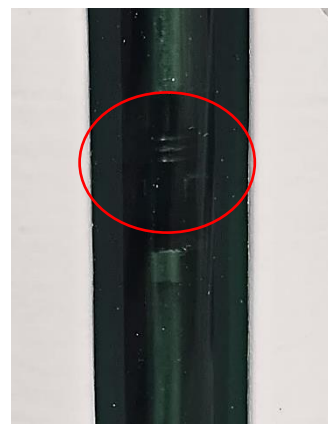
در صورتی که وقتی پیستون بورت بعد از قرار گیری بورت روی دستگاه و انتخاب کالیبره به سمت بالا حرکت کند و در انتهای تزریق و زمانی که به سمت بالا نزدیک می شود صدای تق تق دهد یعنی بورت به درستی در جایگاه خود روی دستگاه قرار نگرفته و میله پیستون به صورت شکل ۲۴ قرار می گیرد و باید بورت را بعد از فشردن exchange falt از روی دستگاه خارج کرد و با استفاده از آچار مخصوص پیستون (شکل ۱۸) میله پیستون را از داخل بورت تا انتهای میله بیرون کشید و سپس با شابلون تنظیم کرد و سپس در جایگاه خود روی دستگاه قرار دهید دقت کنید در صورتی که میله پیستون بورت تا انتها بیرون نکشید میله پیستون بورت به وسیله شابلون تنظیم نشده و مشکل فوق مجدداً تکرار خواهد شد و سپس قبل از بستن پیچ آن را کمی به سمت بالا بکشید



شکل ۲۵



شکل ۲۴



شکل ۲۴-قرار نگرفتن مناسب میله پیستون

(شکل ۲۵) اگر به راحتی برداشته شد یعنی پیستون به درستی قفل نشده است و باید با آچار (شکل ۱۸) پیستون بورت را کمی پایین تر بیاورید و اگر قفل بود یعنی به درستی قرار گرفته است.

